



Universidad Nacional
SAN LUIS GONZAGA



[Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0)

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:

“EVALUACIÓN DE LA OPERACIÓN DE DESAEREACIÓN DE SOLUCIONES AURÍFERAS EN EL PROCESO DE MERRILL-CROWE PARA MEJORAR LA RECUPERACIÓN DE ORO”

Presentado por:

Bach. QUISPE GUTIERREZ ERLYN ZARELLA

Autor de la Tesis del nivel de **PREGRADO** de la Facultad de **INGENIERÍA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA**. El Resultado obtenido es 0% (PORCENTAJE DE SIMILITUD) por lo cual, se otorga el calificativo de:

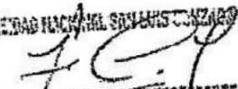
APROBADO, según Reglamento de Evaluación de la Originalidad.

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, 05 de noviembre de 2024


UNIVERSIDAD NACIONAL SAN LUIS GONZAGA
Dr. FERNANDO ROSAMILCANO LOBOS
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



“Evaluación de la operación de desaereación de soluciones auríferas en el proceso de Merrill-Crowe para mejorar la recuperación de oro”

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN

CIENCIAS NATURALES, INGENIERÍA Y TECNOLOGÍAS SOSTENIBLES

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL
DE INGENIERO QUÍMICO**

AUTOR: Bach. QUISPE GUTIERREZ ERLYN ZARELLA

ASESOR: Dr. FERNANDO EDUARDO CANO LEGUA

ICA - PERÚ

2024

DEDICATORIA

A mis padres, hermanos, y familia por la paciencia, el apoyo incondicional que siempre me han estado brindando, por sus enseñanzas y siempre motivarme a seguir, al igual que acompañarme en cada paso de mi carrera profesional.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a Dios, por inspirarme y guiarme a lo largo de mi formación profesional.

A mi familia por el impulso que me dieron para no rendirme y hoy llegar a este punto de mi vida.

Al Dr. Fernando Eduardo Cano Legua por su asesoría en el desarrollo y culminación de la presente Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Pág.
Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Índice de Contenidos	iv
Índice de Tablas	vi
Índice de Figuras	vii
Resumen	viii
Abstract	ix
I. INTRODUCCIÓN	01
II. ESTRATEGIA METODOLÓGICA	03
2.1. Oro y metales preciosos	03
2.1.1. Química y propiedades físicas del oro	03
2.1.2. Producción anual y aplicaciones	04
2.2. Industria minera del oro	05
2.2.1. Minerales y menas de oro	05
2.2.2. Minerales de oro	05
2.2.3. Minerales no refractarios	06
2.2.4. Lixiviación de oro	12
2.2.5. Purificación y concentración de soluciones	22
2.2.6. Refinación de oro	31
III. RESULTADOS	35
3.1. Ensayos	36
3.2. Diseño factorial de experimento	37
3.3. Cálculo de efectos	38
3.4. Establecimiento del modelo	38
3.5. Operación de datos del modelo obtenido	40
3.6. Evaluación del Modelo	40
3.7. Análisis de la suma de cuadrados	41
3.8. Análisis de Varianza	42
3.9. Método de la pendiente (Merrill Crowe)	43
IV. DISCUSIÓN	44

4.1.	Cementación de plomo	44
4.1.1.	Efecto de la desaireación	44
4.1.2.	Mecanismo	45
4.2.	Adsorción de carbono	46
4.2.1.	Efecto de la desaireación	46
4.2.2.	Mecanismo	47
V.	CONCLUSIONES	49
VI.	RECOMENDACIONES	50
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Ensayos diarios	36
Tabla 2 Combinaciones estocásticas de las variables	38
Tabla 3 Método de la pendiente ascendente-descendente. Recuperación de oro	43
Tabla 4 Efecto de la desaireación en la recuperación de oro con adsorción de carbón y cementación de plomo	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 a) Producción anual de oro en las industrias mineras y de reciclaje desde 2010 a 2015 y b) aplicaciones del oro (Barnes & Edwards, 1982).	4
Fig. 2 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución del oro (solución de KCN al 0,25%).	14
Fig. 3 La estructura de algunos cationes comunes unidos a resinas utilizadas para la extracción de oro de soluciones de cianuro.	24
Fig. 4 La estructura de extractantes conocidos para la extracción selectiva de oro tanto de medios ácidos como básicos.	26
Fig. 5 Control de Operaciones Proceso Merrill Crowe	35

RESUMEN

El proceso Merrill-Crowe o Cementación se utiliza para la concentración y purificación de oro y plata a partir de soluciones de cianuro. Entre otras opciones disponibles para la recuperación de metales preciosos a partir de soluciones de cianuro, la Electrocoagulación (EC) es una técnica electroquímica muy prometedora para la recuperación de estos metales preciosos.

En este trabajo, primero se presenta una introducción a los fundamentos del proceso Merrill Crowe y EC, luego se presentan los aspectos cinéticos, las condiciones y los resultados de ambos procesos para la remoción de oro y plata a partir de soluciones de cianuro, y finalmente se muestra la caracterización de los productos sólidos formados durante el proceso EC.

Los resultados sugieren que la cementación de oro y plata por partículas de zinc suspendidas se ajusta a una cinética de primer orden bien comportada y para el proceso EC los resultados muestran que es una excelente opción para eliminar Au y Ag de la solución de cianuro utilizando electrodos de hierro. Finalmente, se eliminó el 99,5% del oro y la plata en el reactor EC experimental, y se logró en 5 minutos o menos.

Se encontró que las recuperaciones de oro de las soluciones de lixiviación de tiourea de mineral usando cementación de plomo y adsorción de carbón eran de alrededor del 50%. Se estableció una serie de experimentos de cementación de plomo y adsorción de carbón a escala de laboratorio para mejorar la recuperación de oro.

Se investigó el efecto de la desaireación en las recuperaciones de oro en el sistema de tiourea. El estudio reveló que se observa el efecto inverso del oxígeno disuelto en la recuperación de oro en el sistema de tiourea, en comparación con el sistema de cianuro.

Si bien la recuperación de oro de la solución de complejo de aurocianuro por cementación mejora en condiciones desaireadas, la recuperación de oro disminuye cuando se aplica desaireación al sistema de tiourea. Mientras tanto, la recuperación de oro de la solución de complejo de tiourea aumenta a medida que se realiza la desaireación durante la adsorción de carbón, que se practica a presión atmosférica en el sistema de cianuro.

En condiciones desaireadas, se logran recuperaciones de oro del 73% y 29% usando adsorción de carbón y cementación de plomo, respectivamente. Se obtiene una recuperación de oro del 81% cuando se aplica un tiempo de retención más largo (=4 horas) al proceso de adsorción con carbón. Se describen los mecanismos propuestos para ambos procesos.

Palabras clave: Cianuración; Merrill Crowe; Electrocoagulación; Cinética.

ABSTRACT

The Merrill-Crowe or Cementation process is used to concentrate and purify gold and silver from cyanide solutions. Among other options available for the recovery of precious metals from cyanide solutions, electrocoagulation (EC) is a promising electrochemical technique for precious metal recovery.

In this paper first an introduction to the fundamentals of the Merrill-Crowe and EC processes is presented, then the kinetic aspects, conditions and results of the two processes for the removal of gold and silver from cyanide solutions are presented, and finally it is illustrated how the solid product formed in the EC process is displayed. The results show that the cementation of gold and silver by suspended zinc particles is consistent with well-behaved first-order kinetics and for the EC process it shows that the results are a good option for removing Au and Ag from cyanide solution using iron electrodes.

Finally, 99.5% of the gold and silver were removed in the experimental EC reactor, and this was completed in 5 minutes or less. Gold recovery from thiourea leaching solutions of ore by lead cementation and carbon adsorption was found to be 50%. A series of laboratory-scale lead cementation and carbon adsorption experiments were set up to enhance gold recovery. The effect of deaeration on gold recoveries in the thiourea system was investigated. The study showed that the reverse effect of dissolved oxygen on gold recovery was observed in the thiourea system, compared to the cyanide system.

While gold recovery from an aurocyanide complex solution by cementation is improved under deaeration conditions, gold recovery is reduced when deaeration is implemented in a thiourea system. Meanwhile, gold recovery from the thiourea complex solution is increased as deaeration is performed by carbon adsorption, which is carried out under atmospheric pressure in the cyanide system.

Under deaerated conditions, gold yields of 73% and 29% were recovered by carbon adsorption and lead cementation, respectively. Gold recovery of 81% is obtained when a longer retention time (=4 hours) is adopted in the carbon adsorption process. The proposed mechanisms for both processes are described.

Keywords: Cyanidation; Merrill Crowe; Electrocoagulation; Kinetics.

I. INTRODUCCIÓN

Los procesos de lixiviación con cianuro han sido utilizados por la industria minera durante más de 150 años en la extracción de metales nobles, la popularidad de la cianuración se basa principalmente en la simplicidad del proceso. Elsner en Alemania en 1846 estudió la disolución de oro en solución acuosa de cianuro y notó que el oxígeno atmosférico desempeñaba un papel importante durante la disolución del oro [1].

Además, el cianuro de sodio en una solución alcalina es un solvente fuerte para el oro y la plata, la mayoría de los operadores de molinos lo utilizan para disolver partículas finas de oro con un tamaño máximo práctico que no es mayor a 50 micrones.

En la mayoría de las operaciones de cianuración, las partículas de oro requieren de 24 a 72 horas para su disolución completa en lodo o pulpa de aproximadamente 50 por ciento de sólidos. Se diseñaron reactores de lixiviación extremadamente grandes conocidos como tanque Pachuca en los que el mineral finamente molido se agitaba con el agente de lixiviación de cianuro alcalino y se equipaba con inyección de aire comprimido en la pulpa para disolver el oro y la plata.

Se acepta ampliamente que el proceso de cianuración del oro puede representarse mediante la clásica ecuación de Elsner. El mecanismo y la cinética se han analizado en varios artículos y revisiones.

La producción mundial de oro proviene principalmente de una ruta hidrometalúrgica que utiliza cianuro como lixivante. La cianuración se practica desde hace un siglo. Había dos alternativas para la recuperación de oro de la solución de lixiviación de cianuro: la cementación con cinc y la adsorción con carbón.

Parecía que la cementación con cinc modificada o el llamado proceso Merrill-Crowe se conocía desde hacía tiempo como el método estándar para recuperar oro de la solución de cianuro. Sin embargo, hubo un renovado interés en la aplicación de la adsorción con carbón. Y desde 1980, el proceso de adsorción con carbón modificado, conocido como carbón en pulpa (GIP) o carbón en lixiviación (GIL), ha ganado popularidad, reemplazando al proceso Merrill-Crowe.

Debido a las desventajas de la cianuración, como la baja tasa de lixiviación, la interferencia de otros iones metálicos y, en particular, los problemas medioambientales (Chen et al., 1980; Pyper y Hendrix, 1981), se han investigado intensamente los lixiviantes alternativos. La tiourea parece ser un posible sustituto del cianuro, especialmente en las zonas de mayor preocupación medioambiental (Wen, 1982). Se ha intentado aplicar la lixiviación con tiourea en solución ácida o acidotioureación a los minerales de oro de Indonesia, en particular los de la mina experimental de Jampang, en Java occidental (Wakamatsu et al., 1986; Ardiwilaga, 1989).

También se han estudiado las recuperaciones de oro a partir de soluciones de lixiviación con tiourea mediante adsorción con carbón (Ardiwilaga, 1991) y cementación (Ardiwilaga et al., 1994). Se reportaron los efectos de varios parámetros, y el proceso combinado, ya sea acidotioureación-adsorción con carbón o acidotioureación-cementación, fue a favor de las condiciones de lixiviación de bajas concentraciones de tiourea (10 g/l), ácido sulfúrico (4,9 g/l), ion férrico (1 g/l), y en ausencia de dióxido de azufre.

Sin embargo, tanto la adsorción con carbón como la cementación exhibieron bajas recuperaciones de oro, alrededor del 50%, siempre que se usaran carbones activados de cáscara de coco de malla -32+60 y cementante de plomo (en polvo). Para obtener una recuperación total mínima de oro (proceso combinado) del 90%, se debe obtener una recuperación de oro de al menos el 80% en la etapa de adsorción con carbón o cementación.

II. ESTRATEGIA METODOLÓGICA

2.1. Oro y metales preciosos

El oro pertenece a la familia de los metales preciosos junto con la plata y los metales del grupo del platino (platino, paladio, osmio, rodio, rutenio e iridio). Los metales preciosos son elementos raros que se encuentran en la naturaleza en formas metálicas, como aleaciones o en combinación con sulfuros, arseniuros y otros minerales [2].

El oro y la plata se conocen y se utilizan desde hace milenios, mientras que la mayoría de los metales del grupo del platino se han descubierto más recientemente (hace 500 años). El oro pertenece al mismo grupo de la plata y el cobre en la tabla periódica con una concentración media de 0,005 ppm en la corteza terrestre, mucho menor que la plata y el cobre con concentraciones de 0,07 y 50 ppm respectivamente [3].

Además de su amplio uso en las industrias de la joyería y la decoración, los metales preciosos han encontrado algunas nuevas aplicaciones en las últimas décadas debido a sus propiedades químicas y físicas específicas. Por ejemplo, se utilizan ampliamente en electrónica, convertidores catalíticos en automóviles, catálisis en industrias químicas y de refinación de petróleo, industrias del vidrio y aeroespacial, y en ciencia médica [4].

Por lo tanto, además de sus fuentes naturales, existe una fuente viable de metales preciosos reciclables, conocidas como fuentes secundarias.

2.1.1. Química y propiedades físicas del oro

Como todos los metales preciosos, el oro tiene una alta densidad ($d = 19300 \text{ kg/m}^3$). El oro tiene una excelente conductividad tanto de la electricidad como del calor sin perder brillo cuando se expone al aire o a la humedad. También es el elemento más dúctil y maleable y, por lo tanto, se puede transformar fácilmente en láminas o alambres extremadamente finos. Todas estas propiedades únicas lo han convertido en un candidato excelente para aplicaciones de joyería y electrónica [5].

El oro tiene el potencial electroquímico más bajo entre todos los metales de la tabla periódica, lo que significa que, en cualquier forma catiónica, acepta electrones de casi cualquier agente reductor para formar oro metálico. También es el metal más electronegativo y tiene una alta estabilidad química y térmica. Por ejemplo, es muy resistente a la oxidación y la corrosión y no se ve afectado por la exposición al aire, la humedad o la mayoría de los ácidos y bases fuertes.

2.1.2. Producción anual y aplicaciones

La producción anual de oro en la industria minera fue de alrededor de 2500 toneladas en 2010 en todo el mundo y alcanzó más de 3200 toneladas en 2015 (Fig. 1a.) y se espera que sea la misma para 2016. Además, alrededor de 1200 toneladas de oro se han reciclado a partir de fuentes secundarias como joyas, desechos electrónicos, odontología y lodo anódico en 2015.

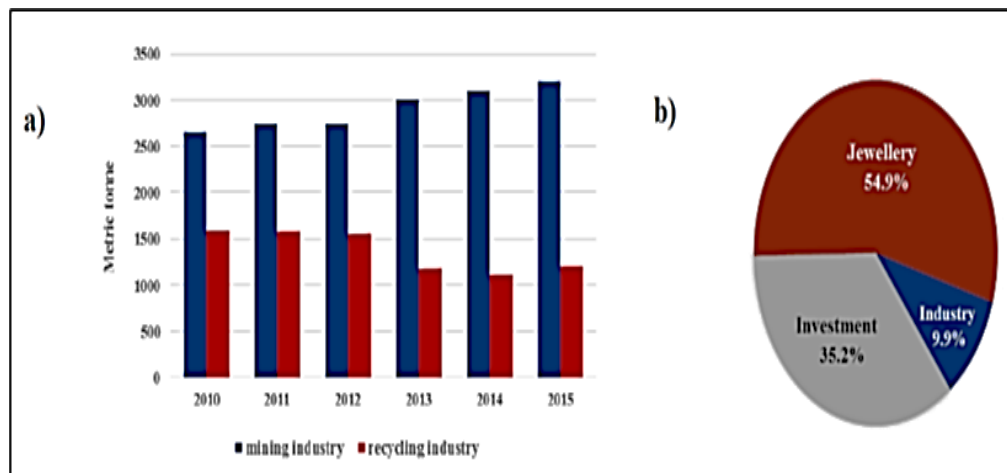


Fig. 1 a) Producción anual de oro en las industrias mineras y de reciclaje desde 2010 a 2015 y b) aplicaciones del oro [6].

El reciclaje de oro de estas fuentes secundarias puede reducir sustancialmente la extracción de oro de minerales vírgenes y extender la vida de las fuentes naturales.

La Fig. 1.b muestra las principales aplicaciones del oro en diferentes áreas [6]. La mayoría del oro producido (más del 50%) se utiliza en la industria de la joyería. Las características deseables del oro, que incluyen un brillo muy alto, un color amarillo atractivo, resistencia al deslustre y su capacidad para moldearse en diferentes formas, lo hacen muy adecuado para la fabricación de artículos de joyería.

Sin embargo, el oro puro es demasiado blando para soportar las tensiones aplicadas a muchos artículos de joyería, por lo que se alea con otros metales como cobre, plata, paladio y platino para aumentar su durabilidad. Por lo tanto, la mayor parte del oro que se utiliza para fabricar productos de joyería es una aleación con uno o más metales.

Debido a su alto valor, más de un tercio del oro producido anualmente se utiliza como inversión y generalmente se guarda o se comercializa en diferentes formas de monedas y lingotes. El otro 10% del oro tiene algunas aplicaciones industriales, de las cuales la más importante es en la industria electrónica [6]. También tiene algunas aplicaciones en las ciencias médicas, la odontología y las industrias aeroespaciales.

2.2. Industria minera del oro

La concentración promedio de oro en la corteza terrestre es de 0,005 ppm y los depósitos de mineral con una concentración de 0,5 ppm o superior se consideran económicamente recuperables en las minas de oro. En otras palabras, se requiere una mejora mínima por un factor de 100 durante los procesos de formación de mineral en la naturaleza para alcanzar concentraciones comerciales [4].

La producción anual actual de oro en la industria minera es de alrededor de 3200 toneladas en todo el mundo, y Canadá produce 160 toneladas por año, lo que lo convierte en el quinto mayor productor de oro del mundo. Por otra parte, más del 75% de las empresas de oro tienen su sede en Canadá, lo que ha convertido a la industria minera del oro en uno de los principales negocios del país [6].

La mineralogía del oro y todo el proceso de recuperación, desde el triturado y la molienda hasta la producción del producto final de oro puro, se analizarán en detalle en las siguientes secciones.

2.2.1. Minerales y menas de oro

Las características de un depósito de mena y los conjuntos de sus minerales determinan los requisitos para sus procesos de extracción y recuperación. Por lo tanto, es necesario un buen conocimiento de la mineralogía de la mena para diseñar un proceso óptimo de recuperación de oro.

2.2.2. Minerales de oro

Dado que el oro es un elemento inerte a temperaturas y presiones ambientales, solo hay unos pocos minerales del metal en la naturaleza. Por lo general, tiene una tendencia a concentrarse con algunos otros metales o minerales de sulfuro, ya que las rocas con un alto contenido de arcillas y un bajo contenido de carbonatos son los mejores anfitriones para el oro.

El oro nativo, también conocido como pepitas de oro, es uno de los principales minerales de oro que puede contener hasta un 99,8% de Au, pero normalmente su contenido de oro está entre el 85% y el 95%, siendo la plata la principal impureza. El oro nativo se puede recuperar fácilmente mediante técnicas de concentración por gravedad, ya que tiene una densidad de 15000 kg/m³ o superior, mucho más denso que la mayoría de los minerales de ganga comunes (por ejemplo, cuarzo y silicatos) con densidades entre 2700 y 3500 kg/m³. Cuando el contenido de plata del mineral de oro aumenta hasta el 25-55%, se le denomina

electrum. Tiene un color amarillo claro y una densidad menor (es decir, 13000 a 16000 kg/m³) que el oro nativo.

Los telururos de oro son otra fuente de minerales de oro con una densidad de 8000 a 10000 kg/m³. Existen otros minerales de oro que rara vez se encuentran en la naturaleza, como los que se encuentran junto con el bismuto y el cobre. El oro en forma de partículas sólidas ultrafinas también puede encontrarse en algunos minerales de azufre como la arsenopirita, la pirita, la tetraedrita y la calcopirita [1].

Los depósitos de minerales de oro se dividen generalmente en dos categorías principales: i) minerales no refractarios que pueden tratarse directamente mediante el proceso de cianuración, y ii) minerales refractarios que necesitan un tratamiento previo antes de la lixiviación con cianuro.

2.2.3. Minerales no refractarios

Los minerales no refractarios son aquellos tipos de depósitos de oro que pueden tratarse directamente (con o sin trituración y molienda) con el proceso de cianuración, y en la mayoría de los casos se logra una recuperación de oro de más del 90%. Los siguientes son los tipos más comunes de depósitos de minerales no refractarios [7].

Placeres

Los minerales de oro de placer se forman a través de la liberación de oro por algunos procesos naturales como la meteorización y el transporte hidráulico de partículas de oro lejos de sus depósitos originales. Como el oro antiguo se ha liberado en gran medida, los depósitos de placer generalmente no necesitan trituración y molienda antes del paso de lixiviación. La concentración de oro en los yacimientos de placer suele ser baja, sin embargo, debido a los bajos costos de capital y de operación, a menudo son fuentes primarias de oro importantes. La mayoría de los yacimientos de placer de oro ya han sido explotados (especialmente en el siglo XIX) y, en la actualidad, se estima que la contribución del oro de placer a la producción anual de oro es del 2 al 5 % [8].

Minerales de molienda libre

Los minerales de molienda libre son aquellos tipos de depósitos de oro en los que casi el 95 % de su contenido de oro se extrae mediante lixiviación por cianuración (sin un aumento significativo en el consumo de reactivos) cuando el 80 % de las partículas de mineral se muelen a menos de 75 µm.

Debido a que las partículas de oro no se liberan y están asociadas con otros minerales, se requiere trituración y molienda para liberar el oro a un grado que permita una extracción

de oro efectiva. Sin embargo, la composición de los minerales de ganga no afecta significativamente los requisitos de procesamiento y, por lo general, parte del oro se recupera mediante concentración por gravedad antes del proceso de cianuración. El grado de oro es relativamente alto (5 a 15 g/t) en este tipo de minerales, y por lo general contienen bajas concentraciones de minerales de sulfuro. Este tipo de mineral se considera una fuente importante de producción de oro en la industria minera [9].

Minerales oxidados

En un mineral oxidado, el material mineral se ha oxidado en un alto grado, lo que lleva a la ruptura de la estructura de la roca y al aumento de la permeabilidad. Esto generalmente conduce a una alta eficiencia de extracción por lixiviación en pilas, incluso en el caso de partículas de mineral grandes.

Sin embargo, en algunos casos, debido a la presencia de cantidades considerables de algunos minerales de ganga como sílice poco cristalina, minerales arcillosos, sales de sulfato y otros compuestos de óxido, el consumo de cianuro aumenta significativamente ya que algunos de estos minerales tienen una solubilidad relativamente alta en soluciones de lixiviación con cianuro debido a sus áreas superficiales extremadamente grandes.

El oro se presenta liberado (el grado de liberación de oro aumenta con la oxidación) o generalmente asociado con algunos óxidos de hierro, como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y goethita (FeOOH) [10].

Otros minerales no refractarios

Los minerales de oro ricos en plata son otro tipo de depósitos de oro no refractarios que contienen un contenido de plata relativamente alto (>10 g/t) y, en algunos casos, es necesario modificar el proceso de extracción, especialmente los pasos de lixiviación y recuperación.

Existen otros tipos de minerales de oro que contienen algunos minerales de sulfuro y se clasifican como minerales no refractarios si las partículas de oro no quedan capturadas dentro de la matriz de sulfuro y la presencia de los minerales de sulfuro no afecta el proceso de extracción [10].

Minerales refractarios

Este tipo de minerales se caracterizan por bajas recuperaciones de oro y un alto consumo de reactivos (tanto cianuro como oxígeno) cuando se exponen a la lixiviación por cianuración directa, debido a una de las siguientes razones:

- a) Las partículas de oro están encapsuladas en algunos minerales de ganga, generalmente sulfuros, y no se pueden liberar de manera efectiva, ni siquiera mediante molienda fina.
- b) El oro se encuentra en aquellos minerales que consumen cantidades significativas de oxígeno y cianuro.
- c) El oro está asociado con materiales carbonosos que adsorben el oro disuelto durante el proceso de lixiviación.
- d) Cualquier combinación de a) a c).

Los siguientes son algunos de los principales minerales de oro refractarios.

Minerales de sulfuro Como el oro tiene una alta afinidad por el azufre, generalmente se encuentra en la naturaleza con algunos minerales de azufre como sulfuros de hierro, sulfuros de arsénico y sulfuros de cobre. En el caso de los sulfuros de hierro, el oro se encuentra mayormente sin liberar en una matriz de sulfuro de hierro, o el comportamiento del mineral o minerales de hierro afecta el proceso de extracción de oro. Los principales minerales de sulfuro de hierro son pirita (FeS_2), marcasita (FeS_2) y pirrotita (Fe_{1-x}S donde $x = 0,0$ a $0,2$).

La pirita es un mineral muy común en la naturaleza con un color amarillo y brillo metálico, y debido a su alto potencial de reducción estándar, permanece sin reaccionar en soluciones acuosas de cianuro. Por lo tanto, los minerales de oro capturados en la pirita necesitan una molienda mejorada y/o un entorno oxidante más fuerte para liberar las partículas de oro. Por otra parte, esta falta de reactividad es una ventaja, ya que el consumo de reactivos no aumenta durante la etapa de lixiviación [11].

La marcasita (FeS_2) tiene la misma composición que la pirita, pero en una forma cristalina diferente (polimorfos). Es menos común que la pirita, pero se descompone más fácilmente en soluciones acuosas. La marcasita suele ser un importante consumidor tanto de cianuro como de oxígeno en el proceso de cianuración y debe tratarse antes de la etapa de lixiviación.

La pirrotita es otro compuesto de sulfuro de hierro que puede asociarse con minerales de oro en la naturaleza. Al igual que la marcasita, puede oxidarse en soluciones de cianuro y puede ser un importante consumidor de cianuro y oxígeno [12].

Después de la pirita, la arsenopirita (FeAsS) es otro huésped de sulfuro común para el oro, cuyo contenido de oro es significativamente mayor que el de la pirita y también es más frágil. Existen otros tipos de sulfuros de arsénico, como el oropimente (As_2S_3) y el rejalgar (As_2S_2), que tienen una importancia muy menor en la industria minera del oro.

Los sulfuros de cobre son otro tipo de minerales de sulfuro que pueden estar asociados con el oro; sin embargo, no es común que el oro se encuentre asociado únicamente con minerales de cobre y, por lo general, también está presente algo de pirita.

La calcopirita (CuFeS_2) es el mineral de cobre más común en la naturaleza y, debido a que el contenido de oro de los minerales de cobre es demasiado bajo, el oro generalmente se produce como un subproducto del cobre en las minas de cobre. La calcocita (Cu_2S) y la covelita (CuS) son otros minerales de cobre importantes que, en algunos casos, pueden contener oro [13].

Minerales Carbonosos

Este tipo de mineral contiene componentes carbonosos que adsorben el oro disuelto durante la etapa de lixiviación, lo que resulta en una disminución significativa de la extracción de oro mediante el proceso de cianuración. Aunque no se comprende bien la naturaleza exacta de los compuestos carbonosos, en la mayoría de los casos incluyen hidrocarburos, ácido húmico y carbón elemental activado que pueden adsorber oro de la solución de lixiviación con cianuro.

En algunos casos, un contenido de carbono de solo el 0,1 % puede causar propiedades de preg-borrowing (una adsorción reversible de oro de la solución de lixiviación) o preg-robbing (una adsorción irreversible de oro de la solución de lixiviación) [14].

Otros minerales refractarios

Los sulfuros de antimonio pueden estar asociados con el oro y afectar significativamente las condiciones de lixiviación. La aurostibina (AuSb_3) y la estibina (Sb_2S_3) son los minerales de antimonio más comunes que se pueden encontrar en algunos minerales de oro. Los telururos de oro son otra clase de minerales refractarios y, por lo general, contienen algo de oro nativo junto con otros telururos metálicos. La calaverita (AuTe_2) es un ejemplo de telururo de oro que se puede encontrar en algunos depósitos de oro [15].

Pretratamiento de minerales refractarios antes de la lixiviación por cianuración

Los procesos oxidativos son las técnicas más utilizadas como pretratamiento para minerales refractarios a fin de mejorar la eficiencia de la extracción de oro mediante el proceso de cianuración estándar. El pretratamiento de oxidación es necesario si se logra una recuperación de oro inaceptable mediante el tratamiento directo con cianuro o si el proceso de lixiviación no es económico.

En el caso de los minerales de sulfuro, puede ser necesaria la oxidación para disolver algunos o todos los componentes de sulfuro con el fin de exponer los minerales de oro y/o

formar una capa de pasivación en sus superficies para evitar el consumo excesivo de reactivos de lixiviación [16].

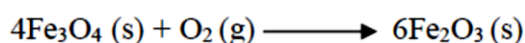
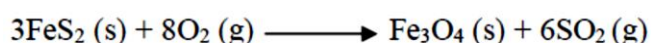
El pretratamiento de oxidación también se aplica a los minerales carbonosos para pasivar la superficie activa de los materiales carbonosos y evitar la adsorción del oro lixiviado o para destruirlos por completo.

Tanto los métodos de oxidación hidrometalúrgica como los pirometalúrgicos se aplican a los minerales refractarios en la industria minera. Los métodos más comunes incluyen la tostación, la oxidación a presión, la cloración y la biooxidación.

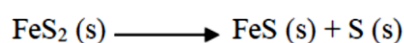
En ausencia de un reactivo oxidante y en condiciones ambientales, la mayoría de los minerales de sulfuro son muy estables y se descomponen muy lentamente en soluciones acuosas en un amplio rango de pH. Sin embargo, al agregar un agente oxidante apropiado como ácido nítrico, cloro u oxígeno (bajo presión), se pueden descomponer fácilmente.

La tostación en presencia de aire u oxígeno es el método de pretratamiento más común para la oxidación de minerales de sulfuro refractarios y carbonáceos. El objetivo principal es convertir los minerales de sulfuro de hierro en óxidos de hierro porosos en los que se libera el oro, y también se minimizará el consumo de reactivo.

Este método se puede lograr utilizando un proceso de una sola etapa (tostación directa del material en un entorno oxidante) o de dos etapas (una primera etapa de operación en condiciones reductoras, seguida de tostación en una atmósfera oxidante). Por ejemplo, la pirita, la marcasita y la pirrotita se oxidan directamente a 600 °C a magnetita y hematita en un entorno oxidante de la siguiente manera:

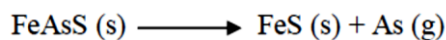


Una opción alternativa para la pirita es la tostación en condiciones reductoras (en una atmósfera rica en azufre y dióxido de azufre) en la que la pirita se descompone en pirrotita y azufre en el primer paso, seguido de una reacción en un entorno oxidante.



Se sabe que el proceso de dos etapas puede producir un producto esponjoso, más poroso y con una mayor área de superficie en comparación con el método de calcinación de una sola

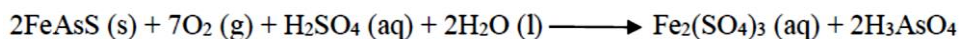
etapa. En el caso de la arsenopirita, el proceso de dos etapas es más favorable, ya que se descompone en pirrotita y arsénico elemental en la primera etapa, y luego se puede convertir fácilmente en magnetita y trióxido de arsénico en el segundo paso.



La mayoría de los carbonos orgánicos en los minerales carbonosos se pueden convertir en dióxido de carbono durante el proceso de tostado, lo que hace que pierdan sus propiedades de adsorción de oro.

El rango de temperatura ideal durante el proceso de tostado es entre 450 y 700 °C, ya que, a temperaturas inferiores a 450 °C, la tasa de descomposición del mineral de sulfuro es muy lenta, y a temperaturas superiores a 700 °C, el óxido de hierro poroso puede capturar partículas de oro, lo que resulta en una menor recuperación de oro (este fenómeno a menudo se denomina "sinterización").

En los últimos años, la oxidación a presión ha sido más popular en la industria en lugar de los métodos de tostado tradicionales debido a razones ambientales y a una mayor recuperación de oro. Los minerales de sulfuro refractarios se tratan en autoclaves, generalmente en condiciones ácidas (incluido $>0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) a altas temperaturas (100–210 °C) y presiones (700–2200 kPa). La arsenopirita, por ejemplo, se puede descomponer como la siguiente reacción durante el pretratamiento de oxidación a presión:



La oxidación a presión también se puede llevar a cabo en medios no ácidos, utilizando condiciones similares de temperaturas y presiones al proceso ácido, pero con un pH neutro o ligeramente básico. Este proceso es adecuado para el tratamiento de aquellos minerales refractarios que contienen grandes cantidades de carbonatos que consumen ácido y minerales con bajo contenido de sulfuro y, por lo tanto, son menos apropiados para los pretratamientos de oxidación ácida [2].

La cloración es otro método de pretratamiento que es más adecuado para los minerales de oro carbonosos para desactivar sus propiedades de robo o préstamo de preg. Los minerales refractarios con cantidades menores de materiales carbonosos (generalmente menos del 1%) se pueden tratar de manera efectiva agregando un surfactante adecuado como queroseno y gasóleo al mineral antes de la lixiviación por cianuración (este proceso a veces se denomina "blanqueo" o "cegamiento" de los minerales carbonosos) [2].

Los minerales con un mayor grado de componentes carbonosos deben tratarse con cloración (o tostación) para un pretratamiento efectivo antes del paso de lixiviación.

Generalmente se aplica una solución acuosa que incluye pequeñas cantidades de gas cloro a 50 °C con un pH de entre 3 y 5, y la superficie de los carbonos orgánicos se convierte típicamente en grupos carboxilo (COOH) principalmente.

Los grupos carboxilo formados pueden luego desprotonarse en soluciones alcalinas de cianuro, lo que da como resultado la repulsión de los iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ cargados negativamente. Debido a las altas cantidades de consumo de cloro, la cloración no es un método de pretratamiento adecuado para minerales refractarios que contienen sulfuro, ya que los minerales que incluyen solo un 1% de azufre sulfurado (~ 2% de pirita), por ejemplo, consumirán 82 kg/t de Cl_2 [2].

Algunos tipos de microorganismos como *Thiobacillus thio-oxidans* y *Thiobacillus ferro-oxidans* pueden catalizar reacciones de oxidación de minerales durante la oxidación biológica. Estas bacterias naturales se pueden utilizar de manera eficaz para el pretratamiento de los minerales y concentrados de sulfuro que contienen oro y, por lo general, funcionan a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (35 °C - 45 °C) y dentro de un rango de pH de 1,0 a 1,8.

Existen otros tipos de bacterias (por ejemplo, *Sulfobacillus acidophilus*, *Sulfolobus*, etc.) que pueden sobrevivir a temperaturas incluso más altas y se han aplicado cada vez más para alcanzar tasas de oxidación más rápidas en sistemas comerciales. Entre los diferentes métodos de pretratamiento, la oxidación bacteriana es el único proceso que se puede utilizar para lograr la oxidación parcial controlada de los minerales de sulfuro, lo que conduce a una disminución significativa del oxígeno y el calor necesarios y produce menos ácido, todo lo cual puede tener beneficios sustanciales.

Sin embargo, su aplicación práctica se limita a unos pocos tipos especiales de minerales que tienen una porosidad aceptable y un contenido óptimo de sulfuro que son capaces de sustentar a las bacterias durante el ciclo de oxidación [2].

2.2.4. Lixiviación de oro

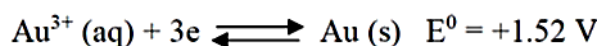
El oro metálico es muy resistente a la oxidación y la corrosión y, por lo general, se requieren condiciones duras para su rápida disolución. En el contexto de la extracción de oro, el proceso de disolución del oro (o de cualquier otro metal) y su extracción del mineral se denomina etapa de lixiviación en la que el oro metálico se oxida y se convierte en un complejo soluble en agua al reaccionar con un ligando apropiado [1].

Solo una cantidad limitada de ligandos puede reaccionar eficazmente con el oro y formar complejos solubles estables. En la siguiente sección, se revisan los reactivos de lixiviación comunes para el oro y se analiza brevemente su química de disolución.

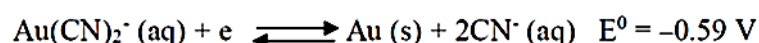
Proceso de cianuración

Durante más de un siglo, la cianuración ha sido el proceso dominante para la lixiviación y extracción de oro del mineral, y cada año más del 13% del cianuro total producido se utiliza en la industria minera del oro. El cianuro se utiliza ampliamente en las minas de oro, ya que es bastante barato, muy eficiente para la lixiviación de oro y relativamente selectivo para el oro en comparación con los metales básicos.

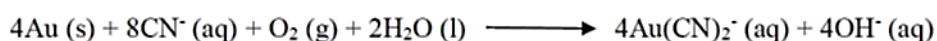
Es el único reactivo de lixiviación que puede extraer oro de manera económica de los minerales de oro con un contenido de oro extremadamente bajo, como 0,5 gramos por tonelada. Y debido a que se ha utilizado durante mucho tiempo, su química ha sido ampliamente estudiada. El oro metálico es muy resistente a la oxidación y, en ausencia de un ligando, los potenciales de reducción son extremadamente altos tanto para Au (I) como para Au (III) en agua.



Sin embargo, el oro puede oxidarse y disolverse fácilmente en una solución alcalina de cianuro de potasio o sodio.



Aunque el oro metálico no se oxida con el oxígeno del aire, en presencia de cianuro se oxida fácilmente a Au(I) ($E^0 = -0,59 \text{ V}$) y forma un complejo altamente estable de dicianoaurato, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, con β_2 de 2×10^{38} (β_2 representa la constante de estabilidad para el ion complejo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$) porque el ion cianuro libre es un fuerte donador σ y un muy buen ligando aceptor π que puede formar complejos altamente estables con el oro. La reacción de disolución general en presencia de oxígeno molecular disuelto se ha mostrado en la ecuación:



Esta reacción debe llevarse a cabo en condiciones básicas porque más del 99% del cianuro se convertirá en gas HCN altamente venenoso en entornos neutros o ácidos, pero al aumentar el pH se convierte en ion cianuro libre, de modo que a un pH de 9,3, CN^- y HCN

están en equilibrio con el 50% de cada uno presente, y a un pH de 11 o superior, más del 99% del cianuro permanece en solución como CN^- .

Con relaciones estequiométricas, la disolución de oro en solución de cianuro alcalino es extremadamente lenta, pero al aumentar la concentración de cianuro, la tasa de lixiviación aumentará hasta alcanzar un máximo con 0,1% p/p de NaCN, y después de eso la tasa de disolución permanece constante.

De hecho, a una concentración óptima de cianuro, la cantidad de oxígeno disuelto en solución es el factor limitante de la velocidad, y debido a la baja solubilidad del oxígeno en solución acuosa (8,2 mg/L), la velocidad de disolución del oro sigue siendo lenta ($4,6 \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$) con una concentración incluso alta de cianuro. Proporcionar más oxígeno bajo presión puede aumentar la velocidad de disolución del oro, ya que la velocidad máxima de $120 \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ se puede lograr aumentando la cantidad de O_2 disuelto a 32 mg/L.

El aumento de la temperatura también puede aumentar la cinética de disolución del oro, y la velocidad más alta se puede alcanzar elevando la temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 1.2).2, 36

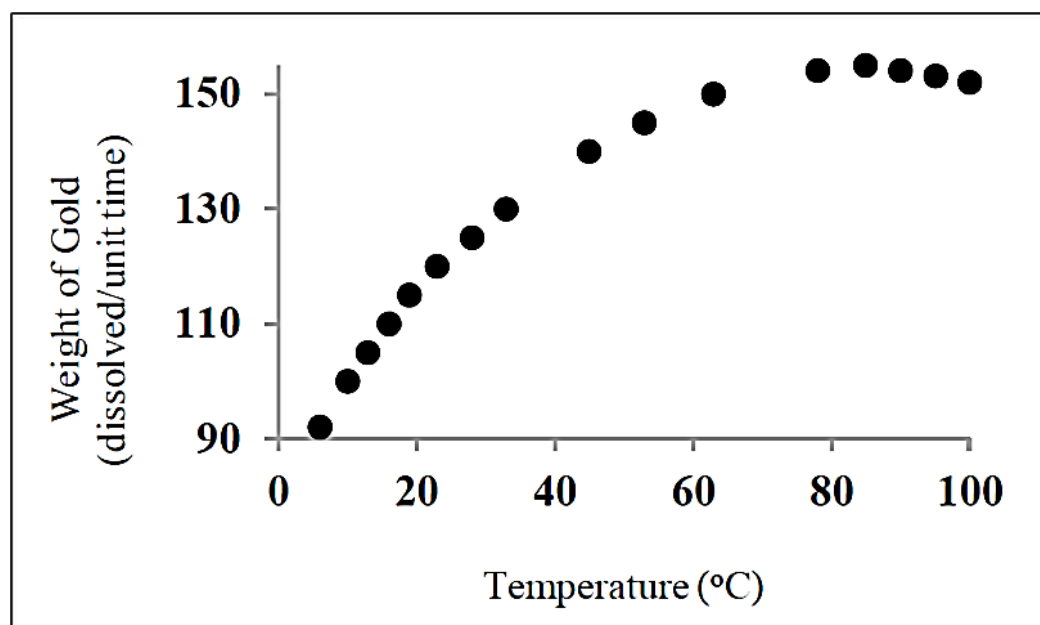


Fig. 2 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución del oro (solución de KCN al 0,25%).

Sin embargo, aumentar la temperatura a más de $85 \text{ }^\circ\text{C}$ tiene un efecto negativo ya que la cantidad de oxígeno disuelto disminuirá significativamente. Antes del tratamiento con cianuro, el mineral de oro se tritura y se muele para disminuir el tamaño de las partículas del mineral a 75 micrones o menos, para proporcionar una mayor área de superficie de

contacto entre el oro y la solución de lixiviación, y/o en algunos casos, las partículas de oro necesitan ser liberadas de algunos minerales que han sido encapsulados en sus estructuras cristalinas. En el caso de los minerales de oro propiamente dichos, el consumo de cianuro varía de aproximadamente 0,25 a 2 kg por tonelada de mineral, y la velocidad de disolución del oro en soluciones de cianuro demora entre 16 y 48 horas [9].

Durante el proceso de cianuración, normalmente se extrae más del 90% del oro en el caso de minerales no refractarios. Al aumentar la refractariedad de los minerales de oro, el porcentaje de oro extraído disminuye mientras que el consumo de cianuro aumenta. Por ejemplo, los minerales de cobre como la calcocita y la cuprita pueden formar una variedad de complejos de cianuro como CuCN , $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ y los sulfuros de hierro como la pirrotita, la piritita y la arsenopiritita forman complejos altamente estables de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Además, la mayoría de los minerales de sulfuro tienen efectos perjudiciales en la lixiviación del oro, ya que pasivan la superficie del oro y consumen tanto cianuro como oxígeno. Sin embargo, algunos otros minerales como la galena (PbS) pueden mejorar la cinética de lixiviación del oro al prevenir la formación de una capa de pasivación en la superficie del oro.

El proceso de cianuración intensiva es otro tipo de lixiviación con cianuro que generalmente se aplica a materiales de mayor calidad, como concentrados de flotación y gravedad. En este caso, se aplican altas concentraciones de reactivos, tanto de cianuro como de oxígeno, a temperaturas y/o presiones a menudo elevadas para alcanzar altas tasas de disolución del oro. En la práctica, se aplica una concentración de cianuro de 5 a 25 kg/t (0,5% a 2,5% de NaCN) a altas temperaturas y presiones, y normalmente se alcanza una extracción de oro de más del 97% en menos de 24 horas [6].

Reactivos de lixiviación alternativos al cianuro

Aunque el cianuro sigue siendo el principal reactivo de lixiviación para la recuperación de oro en la industria minera, presenta varios inconvenientes, como una toxicidad extremadamente alta, una cinética de lixiviación lenta y una baja extracción de oro para minerales refractarios [4].

Además, debido a algunos accidentes y a las estrictas regulaciones ambientales, el uso de cianuro ha sido prohibido en algunos países y existe una búsqueda mundial para encontrar alternativas más adecuadas [10].

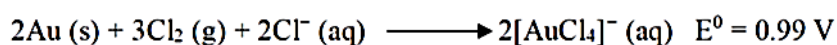
Por estas razones, se han realizado esfuerzos considerables para encontrar reactivos de lixiviación alternativos al cianuro. Algunos de los mejores reactivos de lixiviación

reportados son el cloro, el tiosulfato, el tiocianito, la tiourea, el cloruro/hipoclorito y los reactivos de lixiviación basados en halógenos.

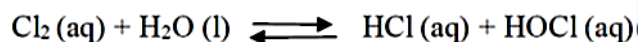
Cloración

La lixiviación de oro con cloro en medios acuosos es uno de los métodos conocidos para disolver el oro de manera eficaz y, antes del proceso de cianuración, la cloración se aplicó ampliamente en el siglo XIX para el tratamiento de minerales de oro en minas de oro.

Una solución acuosa de gas de cloro con ácido clorhídrico puede proporcionar un medio adecuado para la disolución de oro en el que el oro metálico se disolverá y formará un complejo estable con cloruro (AuCl_4^- , $\beta_4 = 1 \times 10^{26}$) de la siguiente manera:



El cloro es uno de los oxidantes más adecuados para el oro, ya que además de ser un reactivo oxidante fuerte, también aporta iones cloruro para la disolución del oro. En concentraciones de HCl inferiores a 0,01 M, el cloro se descompone en ácido hipocloroso mediante la siguiente reacción:



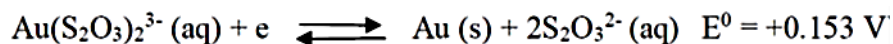
El HOCl generado sigue siendo un reactivo oxidante fuerte que puede disolver fácilmente el oro en presencia de una cantidad apropiada de iones cloruro.

En la práctica, el paso determinante de la velocidad es el transporte de masa de iones cloruro a la superficie del oro, y debido a que la solubilidad del cloro en medios acuosos es mayor que la del oxígeno, se puede alcanzar una mayor velocidad de disolución del oro en la lixiviación con cloro en comparación con el cianuro ($33 \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ en HCl 1M con 2mM Cl_2 a 12°C).

Al aumentar la concentración de iones cloro-cloruro, se pueden obtener velocidades mucho más rápidas de disolución del oro, y tanto el HCl como el NaCl pueden proporcionar los iones Cl^- requeridos en la solución. A excepción de la plata y el plomo, la mayoría de los metales básicos (como el hierro, el cobre y el zinc) pueden disolverse en medios de cloruro, lo que puede aumentar los consumos de reactivos y disminuir la selectividad del proceso. El proceso de cloración ya no se utiliza en la industrialización de la producción de oro debido a los consumos relativamente altos de reactivos, los desafíos con la resistencia a la corrosión de los materiales de construcción, el problema de manipulación del gas cloro y algunas dificultades durante la recuperación de oro de medios de cloruro.

Lixiviación con tiosulfato

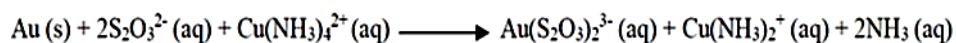
El tiosulfato es el reactivo de lixiviación alternativo al cianuro más estudiado. El oro se puede oxidar y disolver en soluciones acuosas alcalinas de tiosulfato en presencia de un agente oxidante como O₂ e iones de cobre (II), formando un complejo estable con β₂ de 5×10²⁸.



La velocidad de disolución del oro se vuelve más lenta en ausencia de iones de cobre(II). De hecho, el cobre(II) se puede mantener a una concentración más alta en solución de tiosulfato en comparación con el oxígeno disuelto, lo que conduce a una oxidación más rápida del oro metálico en este medio.

El amoníaco también se utiliza para acelerar la velocidad de lixiviación del oro en este medio. Tiene un papel eficiente para estabilizar los productos de oxidación intermedia del oro, evitando la formación de componentes insolubles como sulfuros en la superficie del oro, manteniendo una alta concentración de Cu²⁺ mediante la formación de Cu(NH₃)₄²⁺ durante el proceso de lixiviación y evitando la formación de Cu(OH)₂.

El oxígeno tiene un papel doble mediante la oxidación de Cu⁺ a Cu²⁺ para completar el ciclo redox y regenerar el oxidante, y/o la oxidación directa de la superficie del oro. La ecuación general equilibrada de la disolución del oro en medios de tiosulfato se ha demostrado en la siguiente reacción:



La lixiviación con tiosulfato se lleva a cabo típicamente entre pH 9 y 11. Cuando el pH es inferior a 9, el complejo triamina Cu(I) (Cu(NH₃)₃³⁺) se vuelve predominante, lo que hace que las especies de cobre sean menos efectivas como catalizador durante el proceso de lixiviación de oro.

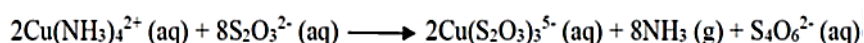
Por otro lado, en soluciones altamente alcalinas, los complejos estables Au(S₂O₃)₂³⁻ se descomponen en especies de hidróxido de oro. Se han aplicado en la práctica concentraciones de tiosulfato de 0,05 a 2,0 M para el sistema de lixiviación con tiosulfato, y se han utilizado tanto tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) como tiosulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₃), siendo el tiosulfato de amonio el más favorecido, ya que puede proporcionar parte del amoníaco requerido.

Las concentraciones aplicadas de cobre y amoníaco varían de 0,0001 a 0,02 M y de 0,2 a 4 M respectivamente. En comparación con el proceso de cianuración, la lixiviación con tiosulfato tiene algunas ventajas, como una cinética de lixiviación más rápida (27 gm⁻²h⁻¹),

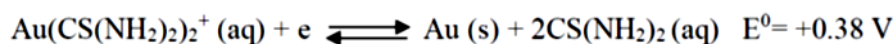
una toxicidad menor y una mayor recuperación de oro en el caso de algunos minerales de oro refractarios.

Sin embargo, sufre algunos inconvenientes importantes, como una química compleja, toxicidad del amoníaco utilizado, ineficacia del carbón activado para la adsorción del oro lixiviado, oxidación del tiosulfato a politionatos (por ejemplo, los productos de descomposición de los politionatos pueden conducir a la formación de azufre elemental y CuS que pueden pasivar la superficie del oro) y un alto consumo de tiosulfato.

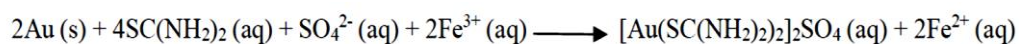
Por ejemplo, en el último caso, el cobre (II) en sí mismo consume tiosulfato, lo que resulta en un alto consumo tanto de tiosulfato como de pasivación de cobre y oro durante el proceso de lixiviación:



La tiourea es otro reactivo de lixiviación prometedor que puede disolver el oro en medios ácidos (pH de 1,4 a 1,8) en un potencial relativamente bajo y β_2 de 2×10^{23}



La velocidad de disolución del oro con oxígeno es lenta, sin embargo, al utilizar oxidantes más fuertes como peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, ozono e iones férricos, se obtendrán velocidades de disolución del oro mucho más altas. Entre los diferentes reactivos oxidantes, el ion férrico muestra la mayor eficiencia.



Sin embargo, la tiourea no es estable en presencia de la mayoría de los reactivos oxidantes y se oxida muy rápidamente durante el proceso de lixiviación. Incluso en presencia de iones férricos en medios ácidos, la tiourea puede descomponerse en disulfuro de formamidina y luego en azufre elemental y cianamida.

Y, en el caso de la lixiviación de oro a partir de minerales de oro, se ha informado que la velocidad de descomposición de la tiourea es incluso más rápida, ya que el potencial y el pH son más difíciles de controlar durante el proceso de lixiviación. Además, la presencia de algunos minerales acelera la velocidad de descomposición de la tiourea. Por ejemplo, el cobre tiene un efecto perjudicial sobre el consumo de tiourea y la cinética de lixiviación de oro, ya que no solo oxida la tiourea, sino que también puede catalizar la oxidación de la tiourea por iones férricos.

La adición de un agente reductor como SO_2 , Na_2SO_3 o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ disminuye el consumo de tiourea al evitar su oxidación con iones Fe^{3+} . La cinética de la lixiviación de oro en solución

de tiourea es más rápida que el proceso de cianuración ($17 \text{ gm}^2\text{h}^{-1}$) debido a los oxidantes de sulfato férrico no gaseoso que se han utilizado en lugar de oxígeno, que es el principal reactivo oxidante en el proceso de cianuración.

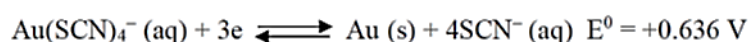
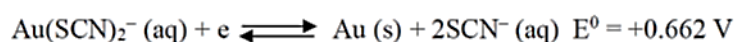
Sin embargo, la recuperación de oro y el consumo de reactivos con cianuro son más económicos que con tiourea. De hecho, la mayoría de los otros metales también se pueden disolver en solución de tiourea y formar complejos relativamente estables durante el proceso de lixiviación de oro. Esta complejación con los otros metales junto con la descomposición de la tiourea conduce a un alto consumo de reactivos durante el proceso de lixiviación.

Para condiciones optimizadas, se han esperado en la práctica consumos de tiourea de 1 a 4 kg/t, sin embargo, también puede ser tan alto como 10 a 50 kg/t dependiendo de los diferentes tipos de mineral. Se ha demostrado que la adición de alrededor de 2,5 kg/t de sulfito de sodio (Na_2SO_3) a las soluciones de lixiviación de tiourea puede ser beneficiosa al reducir el consumo de tiourea y aumentar la tasa de disolución del oro.

La aplicación comercial de la tiourea se ha visto obstaculizada debido a su alto consumo y la inexistencia de técnicas industriales aplicables para la recuperación de oro de su solución. Aunque la tiourea tiene una toxicidad menor en comparación con el cianuro, se sospecha que es un agente cancerígeno y debe tratarse con precaución [6].

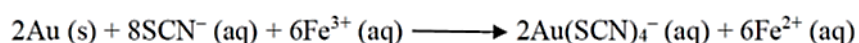
Tiocianato

En medios ácidos, el oro se disuelve en una solución acuosa de tiocianato (SCN^-) y, dependiendo de los potenciales de la solución, se pueden formar complejos estables de Au(I) y Au(III). Entre estos dos complejos, $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ es más estable con β_4 de 1×10^{42} en comparación con β_2 de $1,3 \times 10^{17}$ para $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$.

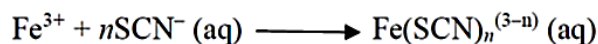


En presencia de oxígeno del aire, la velocidad de disolución del oro es extremadamente lenta, pero al agregar un oxidante adecuado como Fe^{3+} , la cinética de la disolución del oro mejora significativamente.

La siguiente reacción muestra la ecuación completa para la disolución del oro en solución de tiocianato:



El tiocianato se oxida fácilmente en presencia de agentes oxidantes más fuertes como el peróxido de hidrógeno. Sin embargo, al agregar Fe(III) a la solución, la estabilidad del ion tiocianato aumenta, probablemente debido a la formación de algunos complejos estables con Fe^{3+} como sigue:

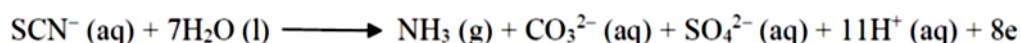
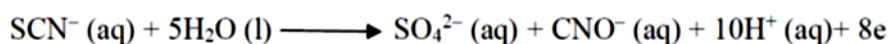


Donde $n = 1$ a 5

El pH óptimo está entre 1,5 y 2,5, como se indicó anteriormente, aproximadamente a pH 3, el Fe^{3+} se precipita por hidrólisis para formar $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y por debajo de pH 1, el tiocianato se protona para formar HSCN.

La eficiencia de la lixiviación de oro también depende en gran medida del potencial aplicado en la solución, ya que las tasas de lixiviación de oro satisfactorias se alcanzan típicamente con un potencial de más de 0,64 V, sin embargo, el tiocianato permanece estable en la solución cuando el potencial está por debajo de aproximadamente 0,64 V.

En la práctica, se necesita un compromiso entre estos dos requisitos para alcanzar tasas de lixiviación de oro aceptables. Al mismo tiempo, las condiciones aplicadas deben controlarse para evitar la oxidación de grandes cantidades de tiocianato a cianato, amoníaco, sulfato y carbonato.



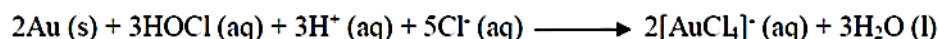
En la práctica, se han utilizado concentraciones de tiocianato de 0,5 a 5 g/L y concentraciones de Fe(III) de 6 a 12 g/L a escala de laboratorio. Los altos consumos de reactivos y la falta de procesos adecuados de recuperación de oro a partir de la solución de lixiviación son las principales barreras para la industrialización del método de lixiviación con tiocianato [2].

Cloruro/hipoclorito

Las soluciones de cloruro/hipoclorito han sido reconocidas como otro reactivo de lixiviación alternativo al cianuro que puede disolver el oro en un amplio rango de pH. Dependiendo del pH de la solución, se pueden formar tres especies oxidantes diferentes en las soluciones de hipoclorito.

A un pH > 7,5, el ion hipoclorito (OCl^-) es la especie dominante, mientras que para un pH entre 3,5 y 7,5, el ácido hipocloroso (HOCl) actúa como agente oxidante y cuando el pH es inferior a 3,5, el HOCl se convierte en gas de cloro.

Entre estas tres especies, el HOCl es el agente oxidante más eficaz para lixiviar el oro como $[\text{AuCl}_4]^-$.



En una solución que contiene 100 g/L de NaCl , este complejo es estable en el rango de pH de 0 a 8 y potenciales mayores de 0,9 V.

La solución de cloruro-hipoclorito es un reactivo de lixiviación eficaz, especialmente para minerales de oro refractarios, y debido a su baja acidez, no produce un medio de corrosión; sin embargo, el consumo de reactivos sigue siendo alto.

El principal inconveniente de este lixivante es que el porcentaje de oro lixiviado suele ser inferior al 85%.⁷¹

Otros lixiviantes

Otros sistemas de haluros, como una mezcla de bromo-bromuro y yodo-yoduro también pueden disolver el oro metálico de manera eficiente, y la cinética de disolución suele ser muy rápida.



Estos sistemas son fuertemente oxidantes, y tanto el bromuro como el yoduro son ligandos fuertes que pueden formar complejos estables con el oro, con β_4 de 1×10^{32} y 5×10^{47} para AuBr_4^- y AuI_4^- respectivamente.

Las tasas de disolución del oro con estos dos sistemas de lixiviación son típicamente mucho más rápidas que las logradas con el proceso de cianuración. Las tasas de disolución del oro en medios de haluro dependen fuertemente de la concentración del ligando de haluro y del reactivo oxidante, y aumentan significativamente a temperaturas elevadas.

Aunque ambos reactivos son sistemas de lixiviación efectivos para el oro y extraen oro a altas tasas, sus aplicaciones comerciales se han visto restringidas por el alto consumo de

reactivos y sus altos costos. Además, existen algunos problemas de salud asociados con su uso a gran escala.

2.2.5. Purificación y concentración de soluciones

Los procesos de purificación y concentración están relacionados con el enriquecimiento selectivo de soluciones de lixiviación diluidas que contienen, por ejemplo, de 1 a 20 ppm de oro disuelto para producir una solución más concentrada de la que se puede recuperar oro de manera efectiva mediante los métodos descritos anteriormente.

El oro disuelto se separa primero de las impurezas en las soluciones de lixiviación mediante adsorción selectiva sobre carbón activado o una resina de intercambio iónico, o se extrae en un solvente orgánico inmiscible con agua que incluye un extractante durante la técnica de extracción por solvente. Luego, el extractante preñado se separa de la solución de lixiviación y el oro cargado se separa del extractante en un volumen más pequeño de solución de extracción, lo que da como resultado la generación de una solución de oro concentrada, adecuada para la recuperación de metales.

El extractante separado se regenera durante el paso de purificación y enriquecimiento y luego se reutiliza en el proceso. Además de la adsorción de oro sobre carbón activado como el principal método de purificación de oro, las resinas de intercambio iónico y las técnicas de extracción por solvente también se han estudiado ampliamente en la literatura.

Adsorción de carbón

El carbón activado es un material orgánico altamente poroso con una superficie extremadamente grande ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$), y ha sido ampliamente utilizado tanto en industrias de separación de gases como de líquidos [2].

Sin embargo, su uso en la industria minera de oro es relativamente nuevo y sólo se ha generalizado desde hace unos 35 años. Después de la lixiviación del oro en la solución de cianuro, el complejo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ se adsorbe en la superficie del carbón activado en el siguiente paso, por lo que el oro se separa de los otros metales e impurezas.

Por lo general, se aplica de 0,1 a 1 kg de carbón activado por tonelada de mineral en 4 a 8 pasos para la adsorción completa de iones de complejo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ de soluciones de cianuro. Por lo general, el proceso completo de carga de oro demora entre 6 y 8 horas, durante las cuales se adsorben finalmente entre 5 y 10 kg de oro en 1 tonelada de carbón activado. Además del oro y la plata, también se adsorben en la superficie del carbón activado otros complejos de cianuro de metales básicos, como Fe, Cu, Ni, Zn y Hg, pero en menor medida,

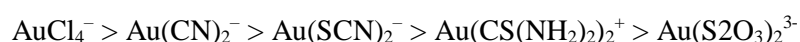
lo que provoca la contaminación del producto final de oro y la competencia con la adsorción de oro.

Después del paso de adsorción de oro, el carbón activado cargado se lava con una solución de HCl diluido (entre el 1 % y el 5 %) para eliminar algunas de las impurezas que se han coadsorbido con el oro. En el siguiente paso, el complejo de dicianoaurato (I) se elimina del carbón activado en un paso de elución lavando el carbón activado cargado con una solución básica fresca de cianuro de sodio a temperaturas elevadas [4].

Normalmente, existen tres métodos industriales principales para el paso de elución: el proceso Zadra en el que el carbón activado cargado se lava con una solución de NaCN al 0,1% que incluye un 1% de NaOH a 95 °C, y todo el proceso tarda entre 36 y 76 horas; el proceso Zadra a presión en el que se utiliza una solución de NaCN al 0,2% que incluye un 1% de NaOH para lavar el carbón activado cargado a 135 – 140 °C y 400 - 500 kPa, lo que tarda entre 8 y 14 horas; y finalmente el proceso AARL, en el que el carbón activado cargado se remoja primero con una solución de NaCN al 2-5 % que contiene NaOH al 1-2 % y luego se lava con agua a 110-120 °C y 170-200 kPa.

Todo el proceso puede durar entre 8 y 14 horas. Dependiendo de la calidad del carbón y de la técnica de reactivación aplicada, el carbón se puede reutilizar entre 100 y 400 ciclos de adsorción-elución. El complejo $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ desorbido se reduce finalmente al oro elemental mediante electroobtención o reducción [2].

Además del dicianoaurato, el tetracloroaurato también puede adsorberse eficazmente con carbón activado; sin embargo, no se ha observado una adsorción eficaz de los otros complejos de oro, y la tendencia general de adsorción con carbón activado para diferentes complejos de oro es la siguiente:



La purificación de oro con carbón activado presenta varios inconvenientes, como baja selectividad, procedimientos muy largos, pérdida de parte del producto de oro y requisitos de alta temperatura. Las resinas de intercambio iónico y las técnicas de extracción con disolventes se han estudiado ampliamente como alternativas potenciales al carbón activado para la etapa de purificación y concentración, y se analizan brevemente en las siguientes secciones.

Resinas de intercambio iónico

El uso de resinas de intercambio iónico como sistemas potenciales para la concentración y purificación de oro a partir de soluciones de cianuro diluido se ha investigado durante más de 70 años.

Las resinas de intercambio iónico son materiales sintéticos, hechos de una matriz inerte como poliestireno y polímeros reticulados de divinilbenceno que contienen algunos grupos funcionales de superficie, como aminas y ésteres que pueden intercambiar iones con algunas otras especies iónicas de carga similar en soluciones, y dependiendo de la preferencia de un grupo funcional específico, puede ser completamente selectivo para un ion específico.

Esta selectividad depende de algunos factores en los grupos funcionales, como su tamaño, carga y polarizabilidad de los iones en la solución. Los grupos funcionales generalmente se clasifican en tres tipos diferentes;

Los intercambiadores de aniones (básicos), los intercambiadores de cationes (ácidos) y los grupos funcionales quelantes son los más interesantes para la extracción de oro. Las resinas se producen normalmente en forma de perlas, generalmente con un diámetro de 0,25 a 0,60 mm [2].

La figura 3 muestra las estructuras de algunas resinas estudiadas comúnmente para la extracción de oro de soluciones de cianuro. Los grupos funcionales de las resinas de base fuerte y de base débil son aminas cuaternarias y aminas primarias-terciarias respectivamente, que pueden extraer oro de la solución de cianuro de la siguiente manera:

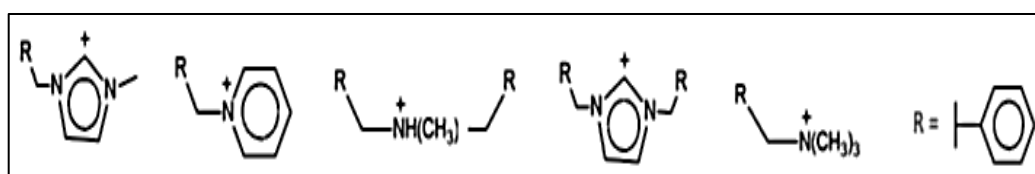
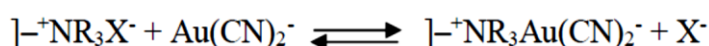
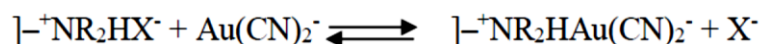


Fig. 3 La estructura de algunos cationes comunes unidos a resinas utilizadas para la extracción de oro de soluciones de cianuro.

resinas de base fuerte:



resinas de base débil:



Donde:

]- = la parte inerte de la resina

R = grupos alquilo

X^- = un anión como sulfato, bisulfato, etc.

En ambos casos, la velocidad de adsorción de oro es más rápida que con carbón activado. Además, la capacidad de carga de oro es mucho mayor que con carbón activado; por ejemplo, en el caso de resinas de base fuerte, se puede alcanzar una capacidad de carga de >100 g de Au puro por litro de resina.

Sin embargo, en presencia de otros metales e impurezas, la capacidad de carga disminuirá drásticamente. Sin embargo, su selectividad es mucho menor que la del carbón activado, ya que otros complejos metálicos como el zinc, el hierro, el cobre, el níquel, el cobalto y la plata pueden ser fácilmente adsorbidos por estas resinas, siendo las resinas de base fuerte menos selectivas que las de base débil.

Después de la adsorción completa del oro de la solución de lixiviación, las resinas cargadas se pueden lavar en el paso de elución con una solución que contenga una alta concentración de un anión competidor como tiocianato, cloruro, bisulfato o con una solución de tiourea para convertir los iones de oro adsorbidos en especies no iónicas.

Entre las resinas de base fuerte y débil, la primera es más difícil de eliminar debido a la mayor fuerza de adsorción de iones. Después del paso de elución, las resinas eliminadas se pueden reutilizar para otro ciclo durante el proceso de purificación, y el oro desorbido se puede convertir en oro metálico mediante electroobtención o reducción con un agente reductor.

Aunque se puede lograr una mayor capacidad de carga y una cinética de carga más rápida con resinas de intercambio iónico, no han podido competir con el carbón activado a escalas comerciales debido a su baja selectividad, la descomposición mecánica de las perlas y los requisitos para los procesos de elución y regeneración [2].

También se ha informado sobre la aplicación de resinas de intercambio iónico para la extracción de oro de medios sin cianuro. Por ejemplo, se ha informado sobre la extracción eficaz de oro utilizando resinas de base fuerte y débil a partir de soluciones de cloruro, bromuro, tiosulfato y tiourea.

Extracción con disolventes

La extracción con disolventes es otra alternativa potencial para el carbón activado que se puede utilizar para la purificación y concentración de oro a partir de soluciones de lixiviación con cianuro diluido. Las técnicas de extracción con disolventes poseen algunas ventajas en comparación con el carbón activado y las resinas de intercambio iónico; como una cinética de extracción más rápida, una mayor selectividad y altas cargas de oro.

En esta técnica de purificación, el oro se extrae selectivamente de una solución de lixiviación acuosa en un disolvente orgánico inmiscible en agua que contiene un extractante orgánico. Dependiendo de la eficiencia del extractante, normalmente se utiliza una concentración del 10 al 20% del extractante durante el paso de extracción.

La cinética del método de extracción por disolvente es mucho más rápida que los métodos de adsorción de carbono y resina de intercambio iónico, y la extracción completa del oro normalmente se alcanza en unos pocos minutos. Sin embargo, la etapa de despojo es mucho más lenta y normalmente se necesitan de 2 a 4 horas para alcanzar una recuperación satisfactoria del metal.

Se pueden alcanzar cargas de oro de hasta 200 g/L en la fase orgánica, sin embargo, la capacidad de carga se mantiene por debajo de 80 g/L (que sigue siendo de 10 a 20 veces mayor que las cargas logradas con carbón activado o resina) para evitar posibles interferencias durante las separaciones de fases [2].

Se pueden utilizar diferentes tipos de extractantes durante el método de extracción por solvente, como ligandos quelantes, extractantes solvatantes y ese tipo de extractantes que forman pares iónicos con el metal extraído en la fase orgánica [10].

Por ejemplo, la trioctilamina es un ejemplo común de un extractante de metales preciosos que puede formar un par iónico con el metal extraído, mientras que la metil isobutil cetona (MIBK) y el dietilenglicol dibutil éter (DBC) son extractantes solvatantes bien conocidos para el oro (Fig. 1.4).

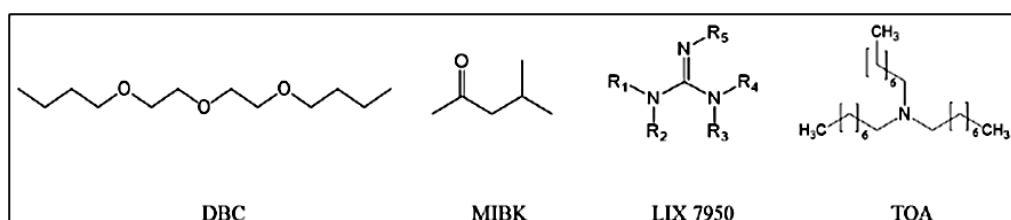
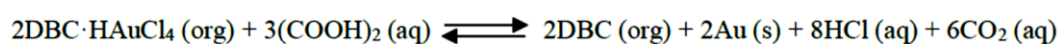


Fig. 4 La estructura de extractantes conocidos para la extracción selectiva de oro tanto de medios ácidos como básicos.

Se ha informado que tanto las aminas cuaternarias como los extractantes basados en guanidina (como LIX 7950) son eficaces en la extracción de oro de soluciones de lixiviación con cianuro, mostrando un alto grado de selectividad.

Por ejemplo, el extractante LIX 7950 puede protonarse con agua incluso a un pH superior a 10, formando un par iónico con $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y extrayéndolo en la fase orgánica en menos de 5 min. El DBC es otro extractante adecuado para el oro, y se ha utilizado para la extracción selectiva de oro de medios ácidos durante mucho tiempo. De hecho, el DBC puede extraer selectivamente oro de soluciones de ácido clorhídrico que incluyen incluso grandes cantidades de metales básicos y del grupo del platino.

El oro extraído después de depurarlo con una solución de HCl 1-2 M se puede reducir al oro metálico (con una pureza del 99,99 %) con una solución acuosa caliente de ácido oxálico. Recientemente, también se ha informado de una extracción eficaz de oro de una solución de cianuro con DBC.



Hasta el momento, no se ha aplicado ningún sistema de extracción por solventes a escala industrial para la extracción de oro a partir de soluciones de cianuro. Las principales desventajas de la extracción por solventes que han restringido sus aplicaciones industriales son las siguientes: i) debe aplicarse a una solución de lixiviación clarificada, lo que resulta en un aumento en el costo de los pasos de purificación ii) en algunos casos, el costo del extractante es relativamente alto, y iii) siempre se pierde algo de solvente (y oro) en la fase acuosa.

Recuperación de oro

Durante el proceso de recuperación, el oro concentrado obtenido en el paso de elución se convierte en oro metálico que luego puede venderse directamente o tratarse más mediante técnicas de refinación para alcanzar grados más altos. Antes de la aplicación extensiva del carbón activado para la purificación y concentración de soluciones de lixiviación diluidas a fines de la década de 1970, la precipitación de zinc era el proceso dominante para la recuperación directa de oro a partir de soluciones de lixiviación de cianuro diluido.

Hoy, después del enriquecimiento y la purificación del oro con carbón activado, tanto la electroobtención como la precipitación de zinc se utilizan para tratar el oro concentrado en el paso de elución.

Precipitación de zinc

La precipitación de oro con zinc metálico es uno de los dos métodos principales que se ha utilizado ampliamente para la recuperación de oro en la industria minera. El proceso, conocido como Merrill-Crowe, es un método de reducción de oro en el que se puede recuperar más del 99% del oro de una solución de cianuro diluido (incluidos 0,5 a 10 ppm de Au) añadiendo polvo de zinc a la solución.

En este método, la solución de cianuro diluido debe desairearse a una concentración de oxígeno disuelto de menos de 1,0 mg/L, para evitar reacciones secundarias indeseables que consumen el exceso de zinc y disminuyen la eficiencia del proceso. La cantidad de zinc requerida es entre 5 y 30 veces la cantidad estequiométrica de oro disuelto, dependiendo de la composición de la solución y la eficiencia operativa del proceso.

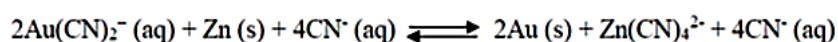
La pureza del precipitado de oro final será entre 25% y 40%, y las principales impurezas incluyen entre 5% y 20% de plomo, entre 10% y 15% de zinc, entre 1% y 15% de sílice/silicatos, entre 0% y 8% de azufre y entre 2% y 12% de otros metales (por ejemplo, plata, mercurio, hierro y cobre).

Este producto final impuro se envía para su purificación con uno de los métodos descritos anteriormente. El proceso Merrill-Crowe era la principal técnica de recuperación de oro a partir de soluciones de cianuro diluido antes de la exploración del proceso de adsorción con carbón en 1981.

Este proceso ya no se aplica a soluciones de cianuro diluido y, en su lugar, se utiliza carbón activado para purificar y concentrar la solución de cianuro de oro y, luego, se aplica polvo de zinc en los eluidos concentrados calientes para precipitar el oro. La oxidación anódica del zinc en soluciones acuosas se da por:



El cianuro de oro se puede reducir al oro metálico al reaccionar con polvo de zinc de la siguiente manera:



Por lo general, la temperatura de la solución obtenida a partir del paso de elución con carbón activado es de entre 60 °C y 90 °C, y se agrega la cantidad adecuada de zinc a la solución, que generalmente contiene de 50 a 200 ppm de oro en promedio.

La cantidad de cianuro libre también es crítica para una reducción efectiva del oro con polvo de zinc, ya que a baja concentración de CN^- , se forma hidróxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$),

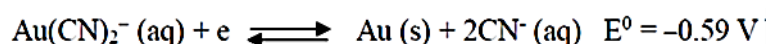
que puede pasivar la superficie del polvo de zinc sin reaccionar, lo que conduce a una precipitación de oro ineficaz. Por ejemplo, se ha descubierto que la cantidad de NaCN necesaria para el tratamiento de una solución que contiene de 50 a 100 ppm de oro es de 2 a 5 g/L.

Durante este proceso se puede obtener una recuperación de oro de más del 99%, y el producto final generalmente contiene grados más altos de oro (50% a 75%), 10% a 25% de sílice, 5% a 10% de zinc y algunas otras impurezas de metales básicos (5% a 15%) [2].

Electroobtención

La electroobtención es otro proceso de recuperación importante que se utiliza para el tratamiento de eluatos de carbono (soluciones de oro de alto grado) para producir oro metálico en forma de cátodos cargados y lodos de celdas catódicas que generalmente requieren relativamente menos refinación.

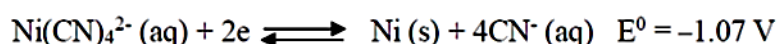
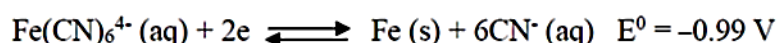
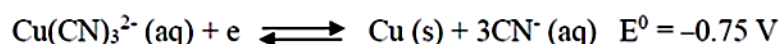
De acuerdo con la siguiente reacción, el oro puede desplazarse electrolíticamente de una solución acuosa de cianuro alcalino mediante la adquisición de un electrón:



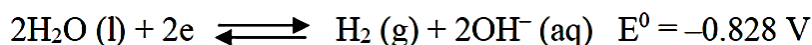
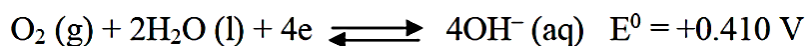
En la práctica, dependiendo de las condiciones de la solución, se deben aplicar potenciales inferiores a $-0,7 \text{ V}$ (normalmente entre $-0,7$ y $-1,1 \text{ V}$) para una deposición eficaz del oro metálico en el cátodo.

Además del cianuro de oro, también se pueden reducir otros complejos de cianuro metálico a sus formas metálicas. Por ejemplo, el mercurio, el plomo y la plata se reducirán fácilmente a los potenciales aplicados para la reducción del oro, ya que sus potenciales de reducción son mayores que los del oro ($-0,33$, $-0,38$ y $-0,45 \text{ V}$ respectivamente).

Aunque los potenciales de reducción del cobre, el hierro y el níquel son más negativos que los del oro, su reducción es posible a los potenciales aplicados para la reducción del oro y, dependiendo de su concentración, pueden reducir significativamente la pureza del producto final de oro.

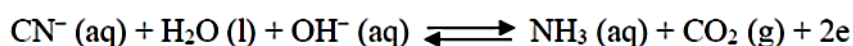


Además de los metales, el oxígeno y el agua también pueden reducirse en el cátodo y liberar iones hidróxido y gas hidrógeno.



La oxidación del agua a oxígeno es la principal reacción anódica en la extracción electrolítica de oro en soluciones de cianuro alcalino. El cianuro también puede oxidarse a cianato en el ánodo, que posteriormente se hidroliza a amoníaco y dióxido de carbono.

Esta reacción puede explicar el motivo del fuerte olor a amoníaco que se percibe en muchas celdas de extracción electrolítica [2].



La solución producida por el paso de elución de carbón generalmente contiene una concentración adecuada de hidróxido de sodio para proporcionar una conductividad adecuada; de lo contrario, la conductividad debe ajustarse agregando más hidróxido de sodio como un electrolito adecuado a la solución.

La electroobtención se implementa en celdas, generalmente construidas con materiales no conductores adecuados, como fibra de vidrio o plástico, que contienen una cantidad de cátodos de lana de acero inoxidable y ánodos, generalmente hechos de grafito o aceros inoxidables. El producto final generalmente contiene entre un 50% y un 75% de oro, grandes cantidades de hierro (entre un 10% y un 25%) y entre un 5% y un 20% de otros metales básicos. El oro impuro finalmente se envía para refinarlo para alcanzar purezas más altas [17].

Recuperación de oro a partir de soluciones sin cianuro

Se ha informado que tanto los métodos de precipitación como los de electroobtención son técnicas efectivas para la recuperación de oro a partir de soluciones de lixiviación sin cianuro. Por ejemplo, el aluminio se ha utilizado de manera eficiente para reducir el oro en soluciones de tiourea con una eficiencia del 99,5 % [18].

También se ha informado que el aluminio es un agente reductor eficaz para la recuperación de oro a partir de soluciones de cloruro, tiocianato y tiosulfato [2].

Sin embargo, la pureza del precipitado de oro final suele ser baja y se necesitan pasos de purificación adicionales para alcanzar purezas altas. Se ha informado que el borohidruro de sodio es otro agente reductor adecuado para precipitar el oro a partir de diferentes medios de lixiviación, incluidas las soluciones ácidas de tiourea, tiocianato, cloruro y tiosulfato, lo que proporciona una cinética muy rápida [19].

El producto de oro final con una pureza relativamente alta se puede obtener en condiciones controladas y utilizando soluciones de borohidruro de sodio estabilizado (12 % de NaBH_4 en solución de NaOH al 40 %). La recuperación electrolítica de oro a partir de soluciones de cloruro también se ha aplicado a escala industrial para producir oro de alta pureza en algunas operaciones de refinación.

2.2.6. Refinación de oro

Durante los procesos de refinación, los productos de oro impuro de los pasos anteriores, como el proceso de precipitación de zinc, los cátodos cargados, los lodos de electroobtención y cualquier otro producto que contenga más del 10 % de oro, se procesan mediante algunas técnicas de purificación para alcanzar primero purezas altas, adecuadas para hacer lingotes (con una pureza del 90 al 99 %), seguidas de purificaciones adicionales para alcanzar purezas más altas, principalmente 99,6 % para aplicaciones de joyería y lingotes de oro, y 99,99 % para la producción de monedas.

En la práctica, se aplican métodos electrolíticos, hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos para refinar productos de oro impuro en la industria minera.

Métodos de purificación pirometalúrgica

Durante el proceso de tostado (que también se denomina proceso de "calcinación"), la mayoría de los metales básicos, como el hierro, el plomo, el zinc y el cobre, se convierten en sus óxidos correspondientes mediante la aplicación de temperaturas superiores a 600 °C bajo el aire.

En la práctica, los productos de oro impuro se tratan a temperaturas elevadas entre 600 °C y 700 °C durante un período de 12 a 18 horas para la conversión efectiva de los metales básicos a sus formas de óxido. En algunos casos, también se aplican temperaturas superiores a 700 °C para disminuir el tiempo de tostado. Las impurezas de óxido formadas se eliminarán fácilmente en una escoria durante los procesos de fundición posteriores.

Durante el proceso de tostado, también se oxidan pequeñas cantidades de sulfuros, presentes en los materiales de alimentación. El color del producto tostado proporciona una indicación útil de la calidad del producto, de modo que, un color marrón rojizo muestra una oxidación eficiente, sin embargo, un color negro o gris oscuro indica precipitados no oxidados o poco oxidados [2].

Los productos tostados generalmente se envían al proceso de fundición en el que se eliminan la mayoría de las partes de los metales básicos y otras impurezas para finalmente

producir un lingote de oro, generalmente con más del 95% de pureza. Durante el proceso de fundición, casi todos los metales básicos y las impurezas se separan en una masa fundida calentando los materiales en presencia de fundentes formadores de escoria a temperaturas de entre 1200 °C y 1400 °C durante aproximadamente 1,5 horas.

El oro fundido (y otros metales preciosos) forman una aleación que es más pesada que la escoria y permanece en el fondo del recipiente de fundición. Una mezcla de sílice, borato de sodio y/o bórax es uno de los fundentes más comunes utilizados en el proceso de fundición [2].

En otros casos, se añaden a la mezcla algunos agentes oxidantes, como nitrato de sodio y dióxido de manganeso, que pueden facilitar la oxidación de especies no oxidadas. Una vez que se completa la fundición, se vierte la escoria y la aleación de metal precioso restante se retira del horno [2].

Refinación pirometalúrgica

El oro producido mediante el proceso descrito en la sección anterior puede ser el material de partida para el proceso de refinación de Miller (también llamado cloración de Miller) para eliminar y separar la plata y otras impurezas metálicas restantes del oro burbujeando gas cloro en el metal fundido a 1150 °C durante 30 a 45 min [20].

En estas condiciones, el zinc, el plomo y el hierro restantes se convierten en complejos de cloruro gaseosos, mientras que la plata y el cobre forman cloruros líquidos que permanecen en la superficie y, posteriormente, se eliminan. El oro fundido se vuelve a fundir varias veces en presencia de algunos fundentes para producir el producto final de oro con una pureza del 99,6 %.

El método de cloración de Miller también permite alcanzar purezas más altas, como > 99,9 %, pero se pierde una mayor cantidad de oro debido a la volatilización, ya que es necesario ampliar el tiempo de fundición para eliminar las impurezas restantes [2].

Métodos de purificación hidrometalúrgica

Los productos de oro impuro suelen tratarse con algunos ácidos minerales fuertes para disolver la mayoría de las impurezas metálicas que se pueden disolver en soluciones ácidas. Por ejemplo, se utilizan altas concentraciones de ácido sulfúrico (10-70 %) para disolver la mayor parte del contenido de zinc y hierro en precipitados de oro impuro, ya que ambos metales se pueden oxidar fácilmente en soluciones de H₂SO₄.

Durante esta reacción, se forma gas hidrógeno y el arsénico y el antimonio existentes en el precipitado se convierten en hidruros gaseosos altamente tóxicos (arsina (AsH₃) y estibina

(SbH₃) respectivamente). Tanto el HNO₃ como el HCl también se pueden utilizar para disolver y eliminar la mayor parte de los metales básicos en precipitados de oro.

Por ejemplo, la mayor parte del hierro y el zinc se pueden eliminar tratando el precipitado de oro impuro con soluciones de ácido clorhídrico del 10% al 20% a 60 °C con un tiempo de residencia de 12 a 24 h.

Refinación hidrometalúrgica

El oro relativamente puro (normalmente con una pureza >90%) producido en el paso anterior se puede tratar con una solución de ácido sulfúrico en ebullición para alcanzar una pureza >99,6%. Este método, que se denomina proceso de "separación", se ha utilizado para la separación de plata y otras impurezas de los lingotes de oro crudo desde el siglo XIX.

Como el oro no se disuelve en ácido sulfúrico, mientras que la mayoría de los demás metales sí lo hacen, las grandes cantidades de impurezas se pueden lavar de los lingotes de oro mediante este método. Este proceso ha sido reemplazado en gran medida por otros métodos de refinación, como la cloración y los procesos electrolíticos, y actualmente ya no se utiliza ampliamente [2].

La refinación de lingotes de oro crudo también se puede implementar mediante lixiviación por cloración, seguida de la extracción con solvente del oro de la solución de cloruro. Inco ha desarrollado un proceso de extracción con solvente industrial desde 1972 en el que se utiliza DBC como extractante selectivo para la separación del oro de otros metales e impurezas en medios de HCl [21].

Se puede lograr oro extremadamente puro con más del 99,99% de pureza mediante dos pasos para la extracción con solvente del oro, seguido de dos a tres pasos para el lavado con HCl 1 a 2 M y, posteriormente, la reducción directa del oro en la fase orgánica mediante la aplicación de una solución acuosa caliente de ácido oxálico.

Existen algunas dificultades asociadas con DBC que han limitado sus amplias aplicaciones. El extractante debe utilizarse en forma pura (sin ningún disolvente), la separación del DBC de la fase acuosa solo es posible a temperaturas elevadas y el disolvente tiene una solubilidad relativamente alta en la fase acuosa, lo que da como resultado la pérdida de algo de extractante (y oro). No se ha implementado ningún otro sistema conocido de extracción por disolventes a escala industrial.

Refinación electrolítica

También se puede adquirir oro de muy alta calidad (99,99 % de pureza) mediante métodos de refinación electrolítica. El proceso Wohlwill es un método de refinación bien conocido en el que se eliminan pequeñas cantidades de impurezas como cobre, zinc, plata y metales del grupo del platino.

En este proceso, se usa 1 barra de oro con una pureza >99,6 % como ánodo y se utiliza una solución de HCl del 8 % al 10 % que contiene de 80 a 100 g/L de Au (en forma AuCl_4^-) como electrolito, y la temperatura de la solución se mantiene aproximadamente a 60 °C. Durante este proceso de electrorrefinación, el oro disuelto (retirado del ánodo) se recubre finalmente con cátodos de oro laminado de alta pureza (99,99 %).

Las impurezas como el cobre, el zinc, el platino y el paladio se disuelven en el electrolito durante el proceso, contaminando la solución electrolítica. A continuación, el cátodo se lava varias veces con una solución caliente de tiosulfato de sodio para eliminar el cloruro de plata restante y, finalmente, se vuelve a fundir como producto puro final.

III. RESULTADOS

En este estudio se analizaron los licores de decapado e impregnación provenientes de la planta Merrill Crowe de la Compañía Mineral Aurífera Retamas S.A. con el objetivo de trabajar en las mismas condiciones, pues el objetivo fue realizar pruebas a nivel de laboratorio y piloto.

Es difícil obtener una descripción de licores de fusión típicos para todas las operaciones mineras, debido a la diversidad de minerales, en un proceso con características individuales, naturalmente el licor de fusión obtenido será diferente. Todas las soluciones de lixiviación enriquecidas contienen oro como $\text{Au}(\text{CN})^-$, plata como $\text{Ag}(\text{CN})^-$, piedra caliza, cianuro libre, mercurio, cobre y zinc.

Pocas plantas realizan un análisis total de sus soluciones de lixiviación, analizando químicamente Au, Ag, CN libre y pH, evidenciando la dificultad de obtener una composición completa de la solución. En la Tabla 7 se muestran las composiciones de soluciones acuosas obtenidas para la operación de lixiviación en pilas.

Los niveles de pH se mantienen entre 11 y 11.5, aunque en algunos casos se han reportado niveles más bajos. El cianuro está presente en solución como cianuro complejo y libre.

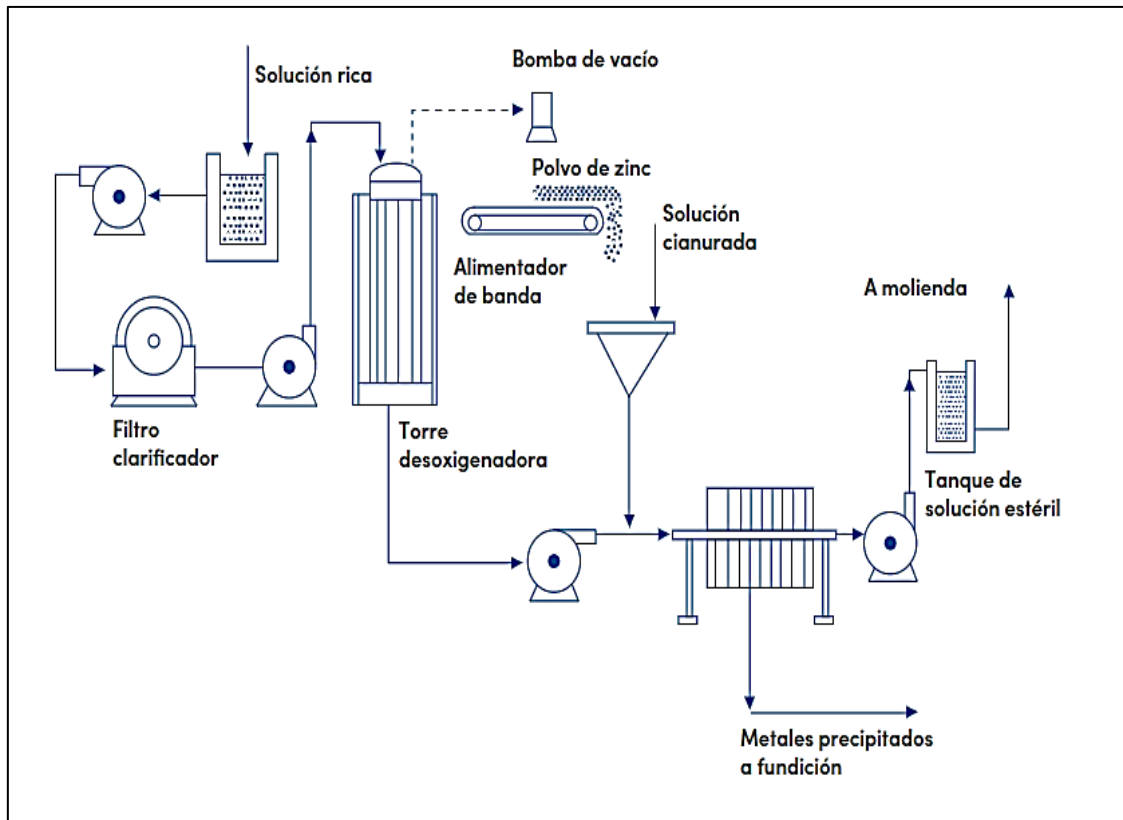


Fig. 5 Control de Operaciones Proceso Merrill Crowe

3.1. Ensayos

Las pruebas experimentales estuvieron asociadas a variables operativas que se manejaban en el proceso Merrill Crowe, a saber: Temperatura (°C), Turbidez de la solución (ppm), concentración de oxígeno (ppm) y recuperación (%).

Tabla 1 Ensayos diarios

Ensayos (días)	Temperatura (°C)	Turbidez (ppm)	Concentración O ₂ (ppm)
1	6	2.52	0.92
2	8	0.80	0.91
3	5	1.92	1.29
4	8	0.80	1.43
5	10	4.10	1.09
6	9	5.50	1.14
7	8	0.85	1.23
8	4	1.91	0.98
9	6	2.51	0.98
10	7	1.60	0.82
11	2	4.16	1.23
12	5	5.90	0.88
13	2	2.90	1.20
14	1	6.90	1.21
15	8	1.60	1.43
16	6	2.25	0.92
17	6	6.20	0.91
18	9	7.20	1.14
19	6	1.92	0.91
20	7	1.66	0.81
21	6	2.12	0.93
22	2	3.52	1.21
23	4	1.82	1.11
24	2	6.80	1.56
25	6	7.20	0.94
26	1	7.10	1.11
27	7	1.60	0.85
28	5	6.47	0.94
29	9	7.90	1.12
30	10	6.72	1.09
Promedio	5.833	3.815	1.076

Parámetros de estudio

	Nivel (-)	a1	Nivel (+)
A = Temperatura (°C)			
B = Turbidez (ppm)			
C = Conc. de Oxígeno en solución (ppm)	0.73	1.155	1.58

3.2. Diseño factorial de experimento

Este diseño nos permite explorar un área seleccionada del dominio experimental y encontrar una dirección prometedora para una mayor optimización. Se utilizó un diseño factorial 2^3 para determinar cómo el cambio de temperatura o tiempo de reacción afectaba los rendimientos de la reacción.

Este trabajo permite incorporar el concepto de efecto principal y relaciones causales. Ahora profundizamos más en el uso de 2^3 diseños factoriales. Podemos ver cómo hacerlos y cómo calcular e interpretar efectos e interacciones cuando estudiamos los tres factores en dos niveles.

Estas herramientas son generales y se pueden utilizar por diversos motivos. Para ilustrar el uso de un diseño factorial 2^3 , considere una reacción de síntesis catalizada.

El objetivo era relacionar el efecto de dos variables (temperatura y turbidez de la solución) sobre el rendimiento de la reacción. Se cree que el tiempo de reacción y la temperatura pueden influir, y quizás de forma diferente, dependiendo del catalizador utilizado.

Por ello, se decidió estudiar tres factores. Este ejemplo es una continuación del utilizado en, añadiendo el factor catalizador [22].

Tabla 2 Combinaciones estocásticas de las variables

N°	Combinación	A	B	C	X1	X2	X3	Y1
1	1	-0.9	0.63	0.73	-	-	-	96.74
2	A	13	0.63	0.73	+	-	-	96.74
3	B	-0.9	8.12	0.73	-	+	-	96.56
4	AB	13	8.12	0.73	+	+	-	96.83
5	C	-0.9	0.63	1.58	-	-	+	96.41
6	AC	13	0.63	1.58	+	-	+	96.63
7	BC	-0.9	8.12	1.58	-	+	+	96.37
8	ABC	13	8.12	1.58	+	+	+	96.33

Fuente: Elaboración Tesista

3.3. Cálculo de efectos

$$\text{EFECTO } A_1 = \frac{[\sum y_i]}{2^{n-1}}$$

$$A = \text{Efecto (temp)} = \frac{-96,72+96,72-96,58+96,85-96,45+96,63-96,37+96,33}{2^{3-1}}$$

$$A = \text{Efecto (temp)} = \frac{0,45}{4} = 0,1125$$

$$A = \text{Efecto (temperatura)} = 0,1125$$

$$B = \text{Efecto (Turbidez)} = \frac{-96,72-96,72-96,58+96,85-96,45-96,63+96,37+96,33}{2^{3-1}}$$

$$B = \text{Efecto (Turbidez)} = \frac{-0,43}{4} = -0,1075$$

$$B = \text{Efecto (Turbidez)} = -0,1075$$

$$C = \text{Efecto (Conc. O}_2) = \frac{-96,72-96,72-96,58-96,85+96,45+96,63+96,37+96,33}{2^{3-1}}$$

$$C = \text{Efecto (Conc. O}_2) = \frac{-1,13}{4} = -0,2825$$

$$C = \text{Efecto (Conc. O}_2) = -0,2825$$

3.4. Establecimiento del modelo

Interrelación:

$$AB = 0.0025$$

$$AC = -0.0225$$

$$BC = -0.0625$$

$$ABC = -0.1325$$

$$Y_i = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3$$

Las constantes B_0, B_1, B_2, B_3 se calculan como sigue:

$$B_0 = \text{Promedio de todas las respuestas} = \frac{[\sum y_i]}{2^n} = \frac{772,61}{8} = 96,5763$$

$$B_1 = \frac{1}{2} \text{ del efecto de la temperatura} = \frac{0,1125}{2} = 0,0563$$

$$B_2 = \frac{1}{2} \text{ del efecto de la turbidez} = \frac{-0,1075}{2} = -0,0538$$

$$B_3 = \frac{1}{2} \text{ del efecto de la conc. de oxígeno} = \frac{-0,2825}{2} = -0,1413$$

∴ El modelo matemático con variables codificados es:

$$Y = 96.5763 + 0.0563 X_1 - 0.0538 X_2 - 0.1413 X_3$$

Este modelo se puede representar en el dominio de las variables experimentales.

$$X_1 = \frac{A - a_1}{b_1} = \frac{\text{Temperatura} - 6,05}{6,95}$$

$$X_2 = \frac{B - a_1}{b_1} = \frac{\text{Turbidez} - 4,375}{3,745}$$

$$X_3 = \frac{C - a_1}{b_1} = \frac{\text{Conc. de oxígeno} - 1,155}{0,425}$$

Transportando los valores de X_1, X_2, X_3 al modelo inicial "Y".

$$Y = 96.5763 + 0.0563 X_1 - 0.0538 X_2 - 0.1413 X_3$$

Se obtiene:

$$Y = 96.5763 + 0.0563 \left(\frac{\text{Temperatura} - 6.05}{6.95} \right) - 0.0538 \left(\frac{\text{Turbidez} - 4.375}{3.745} \right) - 0.1413 \left(\frac{\text{Conc. } O_2 - 1.155}{0.425} \right)$$

El modelo con variables reales es:

$$Y = 96.9742 + 0.0081\text{Temperatura} - 0.0144\text{Turbidez} - 0.3325\text{Conc. } O_2$$

3.5. Operación de datos del modelo obtenido

Ensayos	Temperatura (°C)	Turbidez (ppm)	Concentración O ₂ (ppm)	Recuperación real (%) "Y"	Recuperación calculada	Diferencia Residual de Recuperaciones	(Y - Y ₂) / R ₂
1	-0.9	0.63	0.73	96.74	96.7151	0.0249	0.0006
2	13	0.63	0.73	96.74	96.8277	-0.0877	0.0077
3	-0.9	8.12	0.73	96.56	96.6073	-0.0473	0.0022
4	13	8.12	0.73	96.83	96.7198	0.1102	0.0121
5	-0.9	0.63	1.58	96.41	96.4325	-0.0225	0.0005
6	13	0.63	1.58	96.63	96.5451	0.0849	0.0072
7	-0.9	8.12	1.58	96.37	96.3246	0.0454	0.0021
8	13	8.12	1.58	96.33	96.4372	-0.1072	0.0115

$$\Sigma = 0.0439$$

Donde:

$$\text{Media de Cuadrados} = SSM_R = \sum_i^N \frac{(Y - \hat{Y})^2}{N - t}$$

$$SSM_R = \frac{0.0439}{8-4} = \frac{0.0439}{4} = 0.011$$

Donde:

Y = recuperación Real

Y = Recuperación Calculada

N = Número total de experimentos

T_M = Número de términos del modelo matemático

N - T_M = gLR = Grados de libertad residual

M_{S(error)} = Medida de cuadrados del error

Para precisar si el modelo obtenido representa suficientemente a la data experimental, se recurre al estadístico (F):

$$F_0 = \frac{SSM_B}{M_{S(error)}} = \frac{0.011}{0.011} = 1$$

3.6. Evaluación del Modelo

El modelo será aceptado si: $F_0 < F(\alpha, gL_R, gL_e)$

A = 0,05 → Para nivel de confianza de 95%.

$$gL_R = 4$$

$$gL_e = 4$$

$$F(0,05; 4; 4) = 6,39 \text{ (por tablas)}$$

$$F_0 < F \text{ (tablas)}$$

$$1 < 6,39$$

Por consiguiente, el modelo es aceptado. Entonces los datos se encuentran dentro del rango de los datos experimentales.

3.7. Análisis de la suma de cuadrados

$$\text{Suma de cuadrados} = S.C. = \left[\frac{[2^{N-1} \times \text{Efecto } A_i]}{2^n} \right]^2$$

A = Temperatura

B = Turbidez

C = Concentración de Oxígeno

$$\text{S.C. (temperatura)} = \frac{[2^2 \times (0,1125)]^2}{2^3} = 0,0253$$

$$\text{S.C. (turbidez)} = \frac{[2^2 \times (-0,1075)]^2}{8} = 0,0231$$

$$\text{S.C. (conc. oxígeno)} = \frac{[2^2 \times (0,1125)]^2}{8} = 0,1596$$

$$\text{S.C. (AB)} = \frac{[2^2 \times (0,0025)]^2}{8} = 0,0000125$$

$$\text{S.C. (AC)} = \frac{[2^2 \times (-0,0225)]^2}{8} = 0,001$$

$$\text{S.C. (AB)} = \frac{[2^2 \times (0,0,625)]^2}{8} = 0,0078$$

$$\text{S.C. (AB)} = \frac{[2^2 \times (0,1325)]^2}{8} = 0,0351$$

3.8. Análisis de Varianza

En el transcurso de esta investigación se obtuvieron una serie de datos experimentales relacionados con la temperatura, turbidez y concentración de oxígeno, estos fueron procesados estadísticamente para validar la hipótesis presentada.

La varianza es la media aritmética del cuadrado de las desviaciones de la media de una distribución estadística.

Fuente	Suma de Cuadrados S.C.	Grados de Libertad	Cuadrado Medio C.M.	F práctico Fo	F tablas
A: Temperatura	0.0253	1	0.0253	2.3	7.71
B: turbidez	0.0231	1	0.0231	2.1	7.71
C: conc. O ₂	0.1596	1	0.1596	14.51	7.71
AB:	0.0000125	1	0.0000125		
AC:	0.001	1	0.001		
BC:	0.0078	1	0.0078		
ABC:	0.0351	1	0.0351		
TOTAL	0.2519	7			

$$M_{s(\text{error})} = \frac{\text{S.C. (INTERACCIONES)}}{\text{GRADOS DE LIBERTAD}} = \frac{0,0439}{4} = 0,011$$

$$M_{s(\text{error})} = 0,011$$

$$F_o = \frac{\text{C.M.}}{M_{s(\text{ERROR})}}$$

$$F_o (\text{TEMPERATURA}) = \frac{0,0253}{0,011} = 2,3$$

$$F_o (\text{TURBIDEZ}) = \frac{0,0231}{0,011} = 2,1$$

$$F_o (\text{CONC. DE OXÍGENO}) = \frac{0,1596}{0,011} = 14,51$$

Un factor es significativo (95%) => 0,05

O muy significativo (99%) => 0,01

Si el F práctico > F Tablas

De la tabla de distribución F

95%: F (0,05) (1 :4) = 7,71

99%: F (0,01) (1 :4) = 21,2

3.9. Método de la pendiente (Merrill Crowe)

Tabla 3 Método de la pendiente ascendente-descendente. Recuperación de oro

	Temperatura (°C) X ₁	Turbidez (ppm) X ₂	Conc. O ₂ (ppm) X ₃	Recuperación (%) Y
Nivel base	6.05	4.375	1.155	
Unidad (U _i)	6.95	3.745	0.425	
Pendiente (B _i)	0.06563	-0.538	-0.1413	
(U _i) * B _i	0.3913	-0.2015	-0.0501	
X _i	1	-0.5150	-0.1536	
Punto central	6.05	4.375	1.155	96.5761
Punto 1	7.05	3.86	1.0014	96.6427
Punto 2	8.05	3.345	0.8478	96.7093
Punto 3	9.05	2.83	0.6942	96.7759
Punto 4	10.05	2.315	0.5406	96.8425
Punto 5	11.05	1.8	0.3870	96.9091
Punto 6	12.05	1.285	0.2334	96.9756
Punto 8	14.05	0.255	-0.0738	97.1088

Ecuación que contiene las variables en estudio:

$$Y = 96,9742 + 0,00081 \text{ Temperatura} - 0,0144 \text{ Turbidez} - 0,3325 \text{ Conc. O}_2$$

IV. DISCUSIÓN

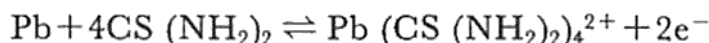
Los trabajos anteriores revelaron que la recuperación de oro más alta, de alrededor del 50 %, se logró tanto para los procesos de adsorción de carbón como de cementación. Sin embargo, el rendimiento de la cementación de plomo pareció ser bastante mejor.

Por lo tanto, para mejorar la recuperación de oro de la cementación de plomo, se aplicó en este estudio la técnica empleada por el proceso Merrill-Crowe para el sistema de cianuro. La desaireación de la solución preñada (lixiviación) resultó en la mejora de la cementación de zinc para la recuperación de oro de la solución de complejo de cianuro. Por lo tanto, primero se analizará la cementación de plomo.

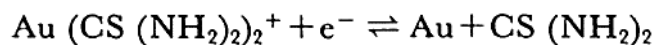
4.1. Cementación de plomo

La reacción de cementación es de naturaleza electroquímica. En la recuperación de oro de la solución de complejo de oro y tiourea utilizando polvo de plomo, el oro se precipita o cementa mientras que el metal de plomo entra en solución. Las reacciones de semicelda involucradas en el proceso de cementación se pueden presentar de la siguiente manera:

Anódico:



Catódico:



4.1.1. Efecto de la desaireación

El trabajo anterior de Ardiwilaga, et al. (1994) indicó que la cementación de plomo a presión atmosférica resultó en una recuperación de oro del 42%, siempre que el experimento se llevara a cabo con una carga de polvo de plomo de 25 g/l, 1 hora de tiempo de retención y temperatura ambiente.

Bajo la misma condición de cementación, pero utilizando una solución madre desaireada, la recuperación de oro cae al 29%, como se muestra en la Tabla 1. Se observa una caída adicional en la recuperación de oro, cuando el pH natural (tal como se recibe) de la solución madre se ajusta a 2,5.

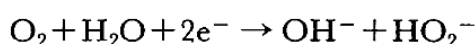
Según el trabajo de Ardiwilaga (1993), este ajuste de pH podría mejorar la recuperación de oro cementado. Se puede ver en la Tabla 1 que la recuperación de oro es solo del 12%.

Por lo tanto, la cementación en el sistema de tiourea no mejora en condiciones desaireadas, como es el caso en el sistema de cianuro. Incluso se obtiene una recuperación de oro menor en el sistema.

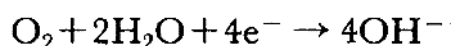
4.1.2. Mecanismo

En condiciones atmosféricas, la solución madre contiene algo de oxígeno disuelto. La concentración de oxígeno disuelto en agua en equilibrio con el aire a 25 °C es de 4,1 ppm [23].

Según Pletcher & Sotiropoulos (1995), utilizando microdiscos de Pt, Ag y Au, el oxígeno se reduce, lo que conduce a la producción de iones de hidróxido y a la formación de una capa en la superficie del cátodo con un pH más alto que la solución en masa debido a la reacción:

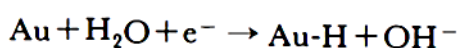
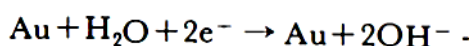


O también:

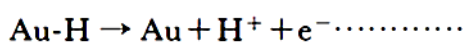
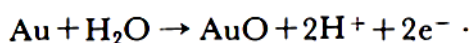


Mientras tanto, Pletcher & Sotiropoulos (1995) confirmaron experimentalmente que se producen cambios de pH en la superficie del electrodo de oro. Dichos cambios de pH pueden describirse de la siguiente manera, utilizando las reacciones sugeridas por Pletcher y Sotiropoulos (1994):

Reduction reactions:



Oxidation reactions:



Dado que la reducción de oxígeno en la reacción se produce en un entorno alcalino [24], la reacción catódica de reducción de oxígeno es el caso del sistema de cianuro, en el que la cementación se realiza en un entorno alcalino.

Los iones de hidróxido producidos por la reducción de oxígeno son suficientes para producir un entorno alcalino cerca de la superficie que determina el potencial de adsorción de H [24].

La reducción de oxígeno y la adsorción de hidrógeno parecen retardar el proceso de cementación en el sistema de cianuro.

Por lo tanto, la práctica de cementación de zinc para recuperar oro de soluciones de complejos de cianuro se realiza en condiciones desaireadas. Por el contrario, la cementación de plomo en el sistema de tiourea se realiza en un entorno ácido. La recuperación de oro se reduce cuando se aplica la desaireación. Si se agregan iones de hidróxido, al ajustar el pH del pH natural (= 1,67) a pH 2,5, la recuperación de oro también se reduce.

Es probable que las reacciones de oxidación se mantengan al realizar el proceso de cementación a presión atmosférica y a pH natural. La recuperación de oro de la solución de complejo de tiourea utilizando plomo requiere algunas cantidades de oxígeno disuelto. Por lo tanto, no se recomienda la condición desaireada para la cementación de complejos de oro y tiourea.

4.2. Adsorción de carbono

4.2.1. Efecto de la desaireación

Se puede observar en la Tabla 4 que, en presencia de oxígeno disuelto, la recuperación de oro de la solución de lixiviación de tiourea utilizando adsorción de carbono es del 52%, siempre que el experimento de adsorción se haya realizado a 25 g/l de carga de carbono (carbonos de -32+60 mesh), 1 hora de tiempo de retención y temperatura ambiente (condiciones de lixiviación: 10 g/l de tiourea, 5 g/l de ácido sulfúrico, 1 g/l de ion férrico y 20% de sólidos).

Esto concuerda con el trabajo previo (Ardiwilaga, 1991). La Tabla 4 también muestra que se observa una recuperación de oro menor (=42% Au) cuando se experimenta con una temperatura elevada (=40°C) y un tiempo de retención más prolongado (=4 horas).

La recuperación de oro se puede aumentar cuando se desairea el reactor, manteniendo constantes las otras variables. Se obtienen mayores aumentos en la recuperación de oro al aumentar el tiempo de retención (la Tabla 1 indica una recuperación de oro del 73% Au en 1 hora y del 81% en 4 horas).

Además, cuando el pH natural de la solución de lixiviación se ajusta a aproximadamente 2,5, la recuperación de oro cae al 30% Au en condiciones desaireadas (ver Tabla 4). Los datos observados indican que las recuperaciones de oro de las soluciones de lixiviación con

tiourea que utilizan adsorción con carbón mejoran en condiciones desaireadas, mientras que el pH se mantiene en el pH natural.

Este fenómeno es bastante diferente en comparación con el sistema de cianuro. Mientras que Adams (1990) concluyó que el oxígeno muestra un efecto insignificante en la adsorción de aurocianuro sobre carbón en todas las condiciones prácticas (alta fuerza iónica), Woollacott y Guzman (1993) demostraron que la adsorción de oro aumenta a medida que aumenta el oxígeno disuelto en las mismas condiciones.

Tabla 4 Efecto de la desaireación en la recuperación de oro con adsorción de carbón y cementación de plomo

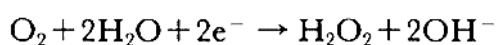
Solución de alimentación*	Carbon (C) o Plomo (Pb) g/l	Temperatura °C	Tiempo (horas)	Estado del reactor	Recuperación % Au
B	25 (Pb)	Ambiente	1	Desaireado	12
A	25 (Pb)	Ambiente	1	Desaireado	29
B	25 (C)	Ambiente	1	Desaireado	30
A	25 (C)	Ambiente	1	Desaireado	73
A	25 (C)	Ambiente	4	Desaireado	81
A	25 (C)	ambiente	1	Atmosférico	52
A	25 (C)	40	4	Atmosférico	42

4.2.2. Mecanismo

Dado que los complejos de tiourea y cianuro de oro se adsorben en carbón activado sin un cambio químico, se esperaría que ambos complejos tuvieran el mismo comportamiento. Esta expectativa no concuerda con los resultados experimentales, como se describió anteriormente.

Por lo tanto, los fenómenos observados se explican por las diferencias en las cargas, es decir, el complejo de tiourea y oro tiene carga positiva ($\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$), mientras que el complejo de cianuro de oro tiene una carga negativa ($\text{Au}(\text{CN}_2^-)$).

Según la teoría electroquímica de la adsorción de carbón, propuesta por Frumkin (en Habashi, 1980), cuando el oxígeno está en contacto con una suspensión acuosa de carbón, se reduce a grupos hidroxilo y se libera H_2O_2 :



Como los electrones son suministrados por el carbón, éste adquirirá una carga positiva. Para mantener la neutralidad eléctrica en la superficie del carbón, los aniones son atraídos

hacia el carbón, lo que resulta en su adsorción. Este mecanismo explica la adsorción de los complejos de cianuro de oro con carga negativa sobre carbones activados, que se practica ampliamente en presencia de oxígeno disuelto.

La adsorción de complejos de tiourea con carga positiva sobre carbones activados requiere otro mecanismo. Como se describe en la literatura (Schmidt, 1988; Gallagher, et al., 1990; Ardiwilaga, 1991; Lu y Bai, 1992; Swaminathan, et al., 1993), y se confirma mediante el presente estudio, los complejos de tiourea con carga positiva se adsorben sobre carbones activados en presencia de oxígeno disuelto. Parece razonable, por lo tanto, que el carbón activado, ya sea de cáscara de coco o de hueso de albaricoque, posea sitios de adsorción de carga superficial negativa.

Y, como se mencionó anteriormente, la adsorción de complejos de oro y cianuro sobre carbón activado mejora en condiciones desaireadas. Se puede postular que la ausencia de oxígeno disuelto produce una gran carga superficial negativa o que el oxígeno disuelto retarda la adsorción del complejo de oro y cianuro por carbón activado.

V. CONCLUSIONES

- ✓ Consideramos crucial el manejo del operador o personal de la mina para el desempeño del polvo de zinc, pues considerando el costo-beneficio, este insumo muchas veces es utilizado indiscriminadamente por temor a perder el oro de la solución rica, ya que este proceso es lineal.
- ✓ Es recomendable realizar análisis continuos en mala solución (Estéril) para que los resultados no superen los 0,05 ppm con la mínima adición posible de polvo de zinc.
- ✓ Dosificadores: recomendamos el uso de dosificadores tipo tornillo porque mantienen constante el caudal y no permiten aglomeraciones de material como ocurre con los tipo cinta transportadora.
- ✓ Medios filtrantes: sugerimos utilizar medios filtrantes con aberturas menores a 0.5 micras, de lo contrario parte del oro podría pasar sin dejar residuos.
- ✓ Fugas de aire en tuberías: la reacción con polvo de zinc debe realizarse de forma anaeróbica porque la presencia de oxígeno en forma de pequeñas burbujas hace que el proceso cambie, volviendo a convertirse en Cianuro Áurico y Zinc metálico, elevando así el nivel mínimo de la solución.

VI. RECOMENDACIONES

- Evaluar la cinética de formación de películas y lixiviación de oro en función del tamaño de las partículas de oro.
- Determinar las reacciones superficiales de las partículas de oro y el mecanismo por el cual los productos de disolución de nitrato de plomo interfieren con la formación de la película pasivante.
- Determinar las reacciones superficiales de las partículas de oro y el mecanismo por el cual los productos de disolución de nitrato de plomo interfieren con la formación de la película pasivante.
- Evaluar la influencia de la viscosidad de la lechada y la eficiencia de mezclado del reactor en la cinética de la reacción de cianuración.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Habashi, «A Short History of Hydrometallurgy,» *Métallurgie Extractive Québec*, vol. 79, n° 1-2, pp. 15-22, 2005.
- [2] J. Mardsen y I. House, *The Chemistry of Gold Extraction*, Second ed., West Sussex, England: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc, 2006.
- [3] H. Marsh y et al., «Carbon,» *Siemieniowska*, n° 13, p. 103–109, 1975.
- [4] C. A. Fleming y et al., *Inst. Min. Metall*, p. 84 125, 1984.
- [5] J. Rydberg y et al., *Solvent Extraction Principles and Practice*, New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
- [6] J. E. Barnes y J. D. Edwards, *Chemistry and Industry*, n° 5, p. 151–155, 1982.
- [7] O. Celep y V. Serbest, «Trans. Nonferrous Met.,» *Soc. China*, n° 25, p. 1286 1297, 2015.
- [8] A. Lewis, «Engineering and Mining Journal,» p. 66–72, 1982.
- [9] S. R. La Brooy y et al., «Minerals Engineering,» n° 7, pp. 1213-1242, 1994.
- [10] W. Baum, «Mineralogy related processing problems of epithermal gold ores,» *Process Mineralogy*, p. 3–20, 1988.
- [11] J. B. Hiskey y M. E. Wadsworth, *Electrochemical processes in the leaching of metal sulfides and oxides*, New York: SME-AIME, 1981, p. 304–325.
- [12] J. P. Vaughan y R. C. Dunne, *Mineralogy and processing characteristics of Archean gold ores from Western Australia*, Littleton: CO: SME, 1987, p. 241–256.
- [13] C. I. House y G. H. Kelsall, *Hydrometallurgical reduction of SnO₂, CuFeS₂ and PbS by electrogenerated Cr(II) and V(II) solutions*, London: Institute of Mining and Metallurgy, 1985, p. 659–682.
- [14] K. Osseo-Asare y et al., *Carbonaceous matter in gold ores: Isolation, characterisation and adsorption behavior in aurocyanide solutions*, Warrendale: PA: TMS, 1984, p. 125–144.
- [15] P. G. Spry y et al., *Journal of Metals*, p. 60–62, 2004.

- [16] S. L. Chryssoulis y J. McMullen, *Mineralogical investigation of gold ores*, Elsevier, 2005, pp. 21- 72.
- [17] H. L. Hinds y L. L. Trautman, *Mining Engineering*, 1983, p. 1545.
- [18] H. Young Lee, S. Gyu Kim y J. Kee Oh, «*The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science*,» n° 36, p. 149–153, 1997.
- [19] F. T. Awadalla y G. M. Ritcey, «*Separation Science and Technology*,» n° 26, pp. 1207-1228, 1991.
- [20] K. G. Fisher, *Refining of gold at the Rand Refinery*, Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy, 1987, p. 615–653.
- [21] J. E. Barnes y J. D. Edwards, «*Chemistry and Industry*,» n° 5, p. 151–155, 1982.
- [22] R. E. Kirk y D. F. Othmer, *Enciclopedia de Tecnologia Quimica*, 5ta ed., vol. 18., New York: Editorial Willey, 1989.
- [23] R. C. Weast, *Handbook of chemistry and physics*, 47th ed., Cleveland: The chemical rubber company, 1964.
- [24] D. Pletcher y S. Sotiropoulos, «Cathodic reduction of oxygen in water and media of low ionic strength. Faraday transactions,» *Journal of the chemical society*, vol. 91, n° 3, pp. 457-462, 1995.
- [25] F. Habashi, *A Textbook of Hydrometallurgy*, Second ed., Québec City, Canada: Métallurgie Extractive Québec, 1999.