

**LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO DE MINERALES  
AUROARGENTÍFEROS SANTANDEREANOS COMO MÉTODO  
ALTERNATIVO A LA CIANURACIÓN.**

**JUAN DIEGO SERRANO LEÓN  
ANDRÉS FELIPE CRUZ BECERRA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2013**

**LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO DE MINERALES  
AUROARGENTÍFEROS SANTANDEREANOS COMO MÉTODO  
ALTERNATIVO A LA CIANURACIÓN.**

**JUAN DIEGO SERRANO LEÓN  
ANDRÉS FELIPE CRUZ BECERRA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico.**

**Director:  
Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2013**

## **Dedicatoria**

En primer lugar le dedico el éxito de este proyecto, otorgándole la gloria y la honra a nuestro Padre Celestial, ya que por su infinita bondad y amor me ha permitido llegar alcanzar este gran peldaño de mi vida.

A mi mama por darme la vida, ser el pilar fundamental y el motor de esta, su apoyo incondicional y la continua constancia en formación en valores, la cual me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada su amor infinito.

A mis hermanos Edzon Giovanni Cruz Becerra y Diana Camila Cruz Becerra, por estar conmigo siempre apoyándome y dándome motivación constante hasta el día de hoy.

A toda mi familia, mis abuelos Leonor Cortes Cerón y Eccehomo Becerra Garavito, mis tías Eddy Becerra, Elsa Becerra, Beatriz Becerra, Susana Becerra, mis tíos Arnulfo Becerra y Fernando Becerra, a todos mis primos y primas por quererme y apoyarme siempre.

Al amor de mi vida, la Dra. Yina Paola Pineda Ariza por su apoyo desinteresado y motivación permanente, en cada instante de la realización de este proyecto.

A mis maestros la Dra. Elcy María Córdoba, por brindarme el apoyo y motivación para la culminación de esta tesis de grado, y así mismo por su colaboración en cuanto a conocimiento y experiencia, a MsC Custodio Vásquez Quintero y Ph.D Darío Yesid Peña ballesteros por su tiempo compartido y por impulsar el desarrollo de nuestra formación profesional.

A todos mis compañeros y amigos que me apoyaron y estuvieron conmigo en las buenas y en las malas, con mucho cariño, los quiero y los respeto.

Esto se los dedico a todos, ya que también es de ustedes

Con gran aprecio.

**Andrés Felipe Cruz Becerra**

## **Dedicatoria**

Dedico este triunfo a Dios, que me dio la salud y fortaleza para cumplir esta gran meta.

A mis padres Luis Jairo Serrano Osuna (QEPD) y Trina León Amaya, por su amor y apoyo incondicional.

En honor a mi padre, quien estoy seguro, estaría orgulloso de ver lo que he alcanzado.

A mis hermanos Andrés y Lucía Serrano, quienes siempre me han apoyado e impulsado.

A mi novia Daniela Espinosa, por su gran apoyo emocional durante mis estudios universitarios y el curso de mi vida.

**Juan Diego Serrano León**

## **Agradecimientos**

Agradecemos al Grupo de investigaciones en minerales, biohidrometalurgia y ambiente por la financiación del presente trabajo de investigación.

A la Dra. Elcy María Córdoba, por el excelente acompañamiento durante todo el proyecto.

Al Ingeniero Jesús Delgado, por su oportuna intervención al inicio del proyecto.

Al los técnicos Ambrosio Carillo y Yuri López, por la colaboración prestada durante el curso del proyecto.

A Daniela Espinosa por su apoyo y colaboración durante la etapa final del proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander por formar profesionales competitivos con alta capacidad académica y humana.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
2.1. OBJETIVO GENERAL .....	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>3. CONCEPTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>22</b>
3.1. TIPOS DE MINERALES.....	22
3.1.1 Minerales de oro refractarios. ....	22
3.1.2 Minerales oxidados .....	22
3.2. LIXIVIACIÓN CON CIANURO .....	22
3.3. LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO .....	24
3.3.1 Descomposición del tiosulfato a politionatos.....	24
3.3.2 Lixiviación del oro en soluciones con tiosulfato amoniacal .....	26
3.3.2.1 Requisitos operativos de un sistema lixivante.....	26
3.3.2.2 Mecanismo de lixiviación .....	26
3.3.2.3 Cinética de la lixiviación del oro .....	28
3.3.3 Lixiviación de plata con tiosulfato amoniacal .....	28
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>29</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DE MINERALES .....	30
4.1.1. Muestras minerales.....	30
4.1.2. Molienda y análisis granulométrico .....	30
4.1.3 Análisis por fracciones granulométricas y ley calculada .....	30
4.1.4 Determinación del tenor de oro y plata .....	31
4.1.5 Caracterización química y mineralógica .....	31
4.1.6 Lixiviación diagnóstico .....	32
4.1.7 Cianuración en botella .....	32
4.2 CIANURACIÓN POR AGITACIÓN MECÁNICA .....	32
4.3 LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO.....	33
4.3.1 Pruebas preliminares .....	33

4.3.1.1 Preliminar No. 1 .....	33
4.3.1.2. Preliminar No. 2 .....	34
4.3.2 Pruebas finales .....	34
4.3.3 Tratamiento y análisis de oro-plata en colas de lixiviación. ....	35
<b>5. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....</b>	<b>36</b>
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES.....	36
5.1.1 Análisis granulométrico y distribución de oro y plata por fracciones granulométricas. ....	36
5.1.2 Caracterización mineralógica.....	38
5.1.3 Caracterización química.....	41
5.1.4 Lixiviación Diagnóstico.....	41
5.1.5 Cianuración en botella .....	43
5.2 CIANURACIÓN POR AGITACIÓN.....	44
5.2.1 Consumo de cianuro.....	44
5.2.2 Cinética de disolución de oro y plata .....	45
5.3 LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO.....	46
5.3.1 Pruebas preliminares .....	46
5.3.1.1 Prueba preliminar No. 1 .....	47
5.3.2 Pruebas finales (estudio de variables) .....	50
5.3.2.1 Variable 1: Concentración de tiosulfato .....	50
5.3.2.2 Variable 2: Concentración de Cobre .....	55
5.3.2.3 Variable 3: pH .....	59
5.4 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LIXIVIACIÓN CON CIANURO Y TIOSULFATO .....	65
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>
<b>7. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>69</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>70</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>74</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Niveles de estudio del proceso de lixiviación con tiosulfato. ....	34
<b>Tabla 2.</b> Composiciones mineralógicas de los minerales oxidado y sulfurado obtenidas por DRX. ....	39
<b>Tabla 3.</b> Composición química del mineral sulfurado y oxidado .....	41
<b>Tabla 4.</b> Grado de lixiviabilidad de minerales.....	44
<b>Tabla 5.</b> Consumo de agente lixivante por tonelada de mineral durante 35 horas de cianuración por agitación.....	45
<b>Tabla 6.</b> Consumo de agentes lixiviantes (cianuro y tiosulfato) por tonelada de mineral.....	67

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Ciclo catalítico de disolución del oro como $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ con $\text{Cu}^{++}$ presente en la solución lixiviante de tiosulfato de amonio. ....	27
<b>Figura 2.</b> Metodología experimental empleada en la caracterización y lixiviación con cianuro y tiosulfato de los minerales sulfurado y oxidado. ....	29
<b>Figura 3.</b> Distribución granulométrica de los concentrados minerales (a) oxidado y (b) sulfurado tal como se recibieron. ....	36
<b>Figura 4.</b> Distribución de oro y plata en fracciones granulométricas para (a) mineral oxidado y (b) mineral sulfurado. ....	37
<b>Figura 5.</b> Distribución granulométrica del mineral sulfurado después de la molienda.....	38
<b>Figura 6.</b> Micrografías SEM y espectros EDS de (a) mineral oxidado y (b) mineral sulfurado.....	39
<b>Figura 7.</b> Distribución de oro y plata en especies mineralógicas de (a) mineral oxidado y (b) mineral sulfurado. ....	42
<b>Figura 8.</b> Cinética de lixiviación de (a) oro y (b) plata con cianuro de los minerales durante 96 horas de lixiviación en botella a 1g/L NaCN y pH= 10. .	43
<b>Figura 9.</b> Cinética de consumo de cianuración por agitación durante 35 horas. ....	45
<b>Figura 10.</b> Cinética de lixiviación de (a) oro y (b) plata en cianuración por agitación a 0.5 g/L NaCN y pH= 10. ....	46

<b>Figura 11.</b> Consumo de tiosulfato durante la lixiviación de oro y plata a 0.5M $S_2O_3^{2-}$ (inicial), 1g/L $Cu^{2+}$ , y pH= 10 (inicial) durante 24 horas. ....	47
<b>Figura 12.</b> Cinética de lixiviación de (a) oro y (b) plata con tiosulfato de amonio a 0.5M $S_2O_3^{2-}$ (inicial), 1g/L $Cu^{2+}$ , y pH= 10 (inicial) durante 24 horas.	48
<b>Figura 13.</b> Variación del pH durante la lixiviación de oro y plata con tiosulfato a 0.5M $S_2O_3^{2-}$ (inicial), 1g/L $Cu^{2+}$ , y pH= 10 (inicial) durante 24 horas. ....	48
<b>Figura 14.</b> Cinética de lixiviación de (a) oro y (b) plata con tiosulfato a 0.5M $S_2O_3^{2-}$ , 1g/L $Cu^{2+}$ , y pH= 10 (constante) durante 24 horas.....	49
<b>Figura 15.</b> Cinética de lixiviación de oro y plata en el (a, b) mineral oxidado y (c, d) mineral sulfurado, bajo condiciones de operación de 1g/L $Cu^{2+}$ , pH = 10 y concentración de tiosulfato variable de 0.2, 0.5 y 0.8 M $S_2O_3^{2-}$ .....	51
<b>Figura 16.</b> Consumo total de tiosulfato y porcentajes máximos de disolución de oro y plata para la lixivaciones de (a) mineral oxidado y (b) sulfurado a 1g/L $Cu^{2+}$ , pH 10 y concentración de tiosulfato variable de 0.2, 0.5 y 0.8 M $S_2O_3^{2-}$ .....	54
<b>Figura 17.</b> Cinética de lixiviación de oro y plata en el (a, b) mineral oxidado y (c, d) mineral sulfurado, bajo condiciones de operación de 0.5 M $S_2O_3^{2-}$ , pH = 10 y concentración de cobre variable de 0, 1, 2 y 3 g/L $Cu^{2+}$ .....	56
<b>Figura 18.</b> Variación de la concentración de cobre durante la lixiviación de los minerales a (a) 0, (b) 1, (c) 2 y (d) 3 g/L $Cu^{2+}$ .....	57
<b>Figura 19.</b> Consumo total de tiosulfato y porcentajes máximos de disolución de oro y plata para la lixivaciones de (a) mineral oxidado y (b) sulfurado a concentración de tiosulfato de 0.5 M , pH 10 y concentración de cobre variable de 0,1, 2 y 3 g/L de $Cu^{2+}$ .....	59

<b>Figura 20.</b> Cinética de lixiviación de oro y plata en el (a, b) mineral oxidado y (c, d) mineral sulfurado, bajo condiciones de operación de 0.5M, 1 g/L $\text{Cu}^{2+}$ y pH variable de 9, 10 y 11.....	61
<b>Figura 21.</b> Variación de la cantidad de $\text{Cu}^{2+}$ durante 8 horas de lixiviación a pH 9.....	62
<b>Figura 22.</b> Difractogramas de minerales (a) oxidado y (b) sulfurado antes y después de lixiviar en pH 9, 10 y 11 (especies mos-moscovita, qtz-cuarzo, piritita, ca-calcopirita, en-enargita, jar-jarosita, ox-óxido de hierro, al-alunita y goe-goethita). .....	63
<b>Figura 23.</b> Consumo total de tiosulfato y porcentajes máximos de disolución de oro y plata para la lixivitaciones de (a) mineral oxidado y (b) sulfurado a concentración de tiosulfato de 0.5 M , concentración de cobre de 1g/L y pH variable de 9, 10, 11. ....	64
<b>Figura 24.</b> Cinética de lixiviación de oro y plata con tiosulfato y cianuro para (a, b) mineral oxidado y (c, d) mineral sulfurado. ....	66

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A.</b> REACTIVOS Y EQUIPOS .....	74
<b>Anexo B.</b> DETERMINACIÓN DEL TIOSULFATO LIBRE.....	76
<b>Anexo C.</b> MINERALES SULFURADO Y OXIDADO.....	78
<b>Anexo D.</b> CINÉTICAS DE CONSUMO DE TIOSULFATO .....	78
<b>Anexo E.</b> DIAGRAMAS Eh-pH.....	79
<b>Anexo F.</b> VARIACIÓN DE pH .....	81
<b>Anexo G.</b> VARIACIÓN DE POTENCIAL .....	83

## RESUMEN

**TÍTULO:** LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO DE MINERALES AUROARGENTÍFEROS SANTANDEREANOS COMO MÉTODO ALTERNATIVO A LA CIANURACIÓN\*.

**AUTORES:** SERRANO LEÓN, Juan Diego; CRUZ BECERRA, Andrés Felipe\*\*.

**PALABRAS CLAVE:** Tiosulfato de amonio, cianuración, Lixiviación de oro y plata, refractariedad de los minerales.

**DESCRIPCIÓN:** Durante más de un siglo la cianuración ha sido la técnica dominante para la lixiviación de oro de sus minerales; sin embargo, en las últimas décadas se ha disminuido su aprobación por no ser un proceso sostenible con el ambiente. Por tal razón, se ha dado interés al estudio de agentes lixiviantes alternativos como el tiosulfato, que permitan continuar con la explotación de los minerales auríferos minimizando las afectaciones al medio ambiente. En el presente trabajo se estudiaron dos tipos de minerales auroargentíferos Santandereanos: sulfurado y oxidado. Se determinó la refractariedad, composición química y mineralógica de cada uno con el fin de describir la naturaleza de éstos y estudiar la respuesta de los procesos de lixiviación con cianuro y tiosulfato con base en su composición. Así mismo, se estudiaron y compararon las eficiencias de disolución de oro y plata para estos dos tipos de minerales con ambos métodos de lixiviación. Las mejores condiciones de operación de la lixiviación con tiosulfato (0.5M  $S_2O_3^{2-}$ , 1g/L  $Cu^{2+}$  y pH 10) fueron halladas al estudiar por separado las variables de concentración de tiosulfato, cobre y pH. El mineral oxidado, presentó una máxima disolución de 92.9% Au y 98.1% Ag para un tiempo de lixiviación con tiosulfato de 8 horas, mientras que para un periodo de 35 horas de lixiviación con cianuro se alcanzó una disolución de 88.2% Au y 86.9% Ag. Por su parte, el mineral sulfurado presentó una disolución de 80.4% Au y de 97.1% Ag para la lixiviación con tiosulfato, mientras que para la lixiviación con cianuro se alcanzó una disolución de tan solo el 46.3% Au y 12.1% Ag. Para ambos minerales se encontró un elevado consumo del tiosulfato, respecto al cianuro, por lo que se concluye que no es viable económicamente la aplicación industrial del proceso de lixiviación con tiosulfato.

---

\*Proyecto de grado.

\*\*Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directora: Dra. Elcy María Córdoba Tuta

## ABSTRACT

**TITLE:** LEACHING OF SANTANDER AUROARGENTIIFEROUS MINERALS WITH THIOSULFATE LIKE ALTERNATIVE METHOD TO THE CYANIDATION\*.

**AUTHORS:** SERRANO LEÓN, Juan Diego; CRUZ BECERRA, Andrés Felipe\*\*.

**KEY WORDS:** Ammonium thiosulfate, cyanidation, gold and silver leaching, refractory minerals.

**DESCRIPTION:** For more than a century, cyanidation has been the dominant technique for the leaching of gold from its ores, but in recent decades has declined approval for not being a sustainable process with the environment. For this reason, there has been interest in the study of alternative leaching agents like thiosulfate continue allowing the exploitation of gold mineral minimizing environmental damages. In the present work we studied two types of Santander auriferous minerals: sulphide and oxidized. We determined the refractory, chemical and mineralogical composition of each one in order to describe the nature of these and study the response of the cyanide and thiosulfate leaching processes based on their composition. Likewise, studied and compared dissolution efficiencies of gold and silver to these two types of mineral leaching both methods. The best operating conditions with thiosulfate leaching (0.5M  $S_2O_3^{2-}$ , 1g/L  $Cu^{2+}$  and pH 10) were found to study variables separately thiosulfate, copper concentration and pH. The oxidized ore, presented a maximum dissolving 92.9%Au and 98.1% Ag for thiosulfate leaching time of 8 hours, while for a period of 35 hours cyanide leaching solution reached 88.2% Au and 86.9% Ag. For its part, the sulfide mineral reached 80.4% Au and 97.1%Ag dissolution for thiosulfate leaching, whereas the cyanide leach solution was reached only 46.3% Au and 12.1% Ag. For both minerals are found high consumption of thiosulfate on cyanide, so it is concluded that it is not economically viable industrial application with thiosulfate leaching process.

---

\*Project of degree.

\*\*Faculty Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Ph.D Elcy María Córdoba Tuta

## INTRODUCCIÓN

En los últimos 100 años, la cianuración ha sido la técnica dominante para recuperación de oro de sus minerales. Sin embargo, debido a las amplias preocupaciones públicas y ambientales en el mundo sobre el manejo del cianuro en la extracción del oro, se ha disminuido su aprobación por no ser un proceso sostenible con el ambiente. Por tal razón, en los últimos años se ha dado interés al estudio de agentes lixiviantes alternativos, que permitan continuar con la explotación de este metal precioso minimizando las afectaciones al medio ambiente [15].

La alta toxicidad del cianuro no es el único factor que motiva la búsqueda de agentes lixiviantes alternativos; otro factor de gran importancia es su baja eficiencia en la lixiviación de minerales refractarios [15], los cuales prevalecen actualmente en los yacimientos explotables, dado el agotamiento de minerales auríferos oxidados [19].

Desde el año 1900 el tiosulfato fue propuesto como solución efectiva para extraer oro de manera eficiente y sostenible de minerales auríferos. No obstante, la investigación sobre el tema ha tomado fortaleza desde la década de los 70's, debido a la problemática de pobre recuperación de oro y elevado consumo de cianuro durante la lixiviación de minerales refractarios carbonaceos y de alto contenido en cobre [19].

Por tal motivo, en el afán de hallar un agente lixiviante adecuado en la última década, se han llevado a cabo estudios con el fin de lograr una adecuada viabilidad técnica y ambiental del tiosulfato respecto al proceso de cianuración en minerales auroargentíferos [19].

Teniendo en cuenta lo anterior, con el presente proyecto se planteó determinar la viabilidad técnica de aplicación de la lixiviación con tiosulfato de minerales refractarios y oxidados de la zona minera de Vetas y California (Santander).

El trabajo se inició con la evaluación de la refractariedad, composición química y mineralógica de cada uno de los minerales, con el fin de describir la naturaleza de éstos y estudiar la respuesta de los procesos de lixiviación con cianuro y tiosulfato con base en los compuestos encontrados. Posteriormente, se evaluaron las eficiencias de disolución de oro y plata para estos dos tipos de minerales con ambos métodos de lixiviación. Las mejores condiciones de operación de la lixiviación con tiosulfato se hallaron al estudiar por separado las variables de concentración de tiosulfato, cobre y pH. Luego de ello, la eficiencia de lixiviación en ambos procesos fue comparada [8].

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

- Evaluar la eficiencia del proceso de lixiviación con tiosulfato de dos minerales santandereanos de distinta naturaleza (oxidado y sulfurado) como método alternativo a la cianuración.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Establecer las características químicas y mineralógicas, así como el carácter lixiviable de los minerales auroargentíferos (de naturaleza oxidada y sulfurada) seleccionados para el estudio.
- Evaluar el efecto de las variables concentración de cobre, concentración de tiosulfato y pH, en el proceso de lixiviación con tiosulfato de amonio de los minerales.
- Determinar la eficiencia del proceso de lixiviación con tiosulfato de los minerales en relación con el método tradicional de cianuración.

### 3. CONCEPTOS TEÓRICOS

#### 3.1. TIPOS DE MINERALES

**3.1.1 Minerales de oro refractarios.** La concentración de oro en minerales refractarios es exclusivamente dependiente de las asociaciones de oro con los sulfuros. Los minerales de oro refractarios comúnmente contienen oro libre, oro encapsulado en sulfuros, material carbonaceo, pirita, arsenopirita y pirrotita [9]. Denominados así en base a su difícil procesamiento de extracción y disolución durante la lixiviación con cianuro. Este tipo de minerales, requieren un procesado anterior a la lixiviación (tostación, biolixiviación, etc.) para asegurar la destrucción de los sulfuros y la liberación de las partículas de oro encapsulado en ellos, y evitar reducidas eficiencias de extracción durante la lixiviación [19].

**3.1.2 Minerales oxidados.** Son generalmente encontrados en la corteza terrestre, debido a su contacto directo con el oxígeno. Por tal razón, son los que más ampliamente han sido procesados a lo largo del tiempo; a diferencia de los minerales refractarios que se encuentran a mayor profundidad y son el foco de extracción en la actualidad [19].

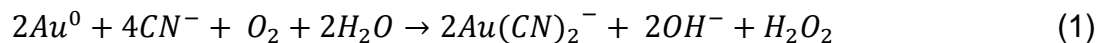
El oro usualmente se presenta liberado o asociado a los productos de la alteración de pirita y otros minerales sulfurosos; los más comunes son óxidos de hierro como la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goethita ( $\text{FeOOH}$ ) y limonita ( $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ); aunque el oro también puede asociarse a los óxidos/hidróxidos de manganeso [12].

#### 3.2. LIXIVIACIÓN CON CIANURO

Como es bien conocido, hasta la actualidad, la cianuración es el método comúnmente utilizado para la disolución del oro desde sus minerales, teniendo en cuenta su economía y eficiencia en la lixiviación de minerales oxidados [6].

En el proceso de lixiviación con cianuro generalmente el mineral molido es agitado con una solución cianurada alcalina diluida por periodos de tiempo de 12 a 96 horas. La concentración de la solución cianurada requerida es dependiente de las características del mineral, de 0.5 g/L NaCN para minerales oxidados y aproximadamente 3 g/L NaCN para minerales refractarios. Además del cianuro, es necesaria la adición de cal a la solución para mantener un pH alcalino entre 10 y 11. Esto es necesario para neutralizar cualquier ácido del mineral y evitar liberación de ácido cianhídrico (altamente tóxico) desde la solución, causar la precipitación de iones metálicos no deseados y ajustar las condiciones experimentales para mantener estables termodinámicamente los complejos de oro y plata formados en la lixiviación [6].

En la lixiviación de oro y plata con cianuro, el oxígeno disuelto en la solución lixivante actúa como agente oxidante de los metales preciosos, y el  $CN^-$  es el ion acomplejante del oro que le permite estar disuelto en solución acuosa. La reacción de disolución de oro fue propuesta por Elsner (1846) y Bodlander (1896) como sigue [6]:



La velocidad de disolución del oro es principalmente afectada por la complejidad del mineral. El oro que se encuentra en forma limpia y como partículas metálicas finas es fácilmente cianurable. Sin embargo, existen sustancias que remueven el oxígeno disuelto, retardando la acción del cianuro en la disolución del oro y plata; o reaccionan con el cianuro y oxígeno para formar capas pasivantes que se depositan sobre la superficie del oro y evitan su disolución. La pirita, por ejemplo, consume cianuro, y genera posibles productos pasivantes, afectando

drásticamente la eficiencia de lixiviación. Otras sustancias que consumen cianuro sin beneficios para el proceso e inhiben la disolución de oro son los minerales de cobre, zinc, arsénico y antimonio [6].

### 3.3. LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO

**3.3.1 Descomposición del tiosulfato a politionatos.** Uno de los mayores problemas en la lixiviación con tiosulfato de minerales de oro es el alto consumo del reactivo tiosulfato, que causa la reducción de la eficiencia de disolución del metal. Este elevado consumo es principalmente causado por su oxidación con agentes oxidantes como el oxígeno o el ion complejo cobre-amina [19].

El ion tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) es un anión metaestable que puede someterse fácilmente a descomposición química dependiendo del potencial y pH de la solución acuosa, así como de la presencia de cobre (formando iones complejos de amina), actuando como un catalizador [7].

El tiosulfato se oxida a tetrionato ( $S_4O_6^{2-}$ ) con valores de pH inferiores a 6. El tritionato ( $S_3O_6^{2-}$ ) es la especie más estable a elevados valores de potencial y cualquier pH, por lo cual se espera con certeza que la tendencia mayoritaria del tiosulfato sea de transformarse a tritionato [7].

En la práctica solo se ha encontrado tetrionato ( $S_4O_6^{2-}$ ) para rangos de pH entre 9 y 10, debido a su factibilidad en esta zona, según el diagrama de Pourbaix (Véase anexo E (a)) . Esto indica que la formación de tetrionato se da posiblemente antes de que se dé la formación de tritionato [7].

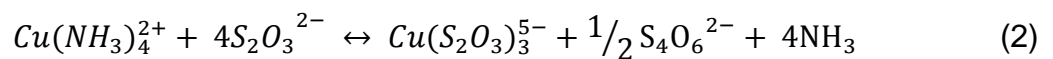
Debido a la presencia de oxidantes fuertes en la solución lixivante, la degradación del tiosulfato tiende a ser oxidativa y no reductora, de tal manera, el tiosulfato tiende a degradarse en tetratonatos-tritatonatos y no en sulfuros.

La descomposición oxidativa de tiosulfato da lugar a una serie de compuestos estables y metaestables tales como  $S_2O_3^{2-}$  (Tiosulfato),  $S_4O_6^{2-}$  (Tetrionato),

$S_3O_6^{2-}$  (Tritionato),  $SO_3^{2-}$  (Sulfito),  $SO_4^{2-}$  (sulfato). El sulfato es el compuesto más estable al que puede oxidarse el tiosulfato (Wan, 1997) [19].

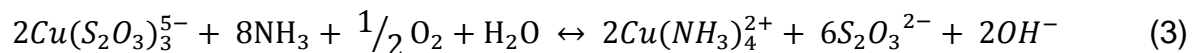
En las soluciones de lixiviación con tiosulfato de amonio, la presencia de cobre influye en la oxidación del tiosulfato, pero de la misma manera, es un componente fundamental para dar mayor eficiencia al proceso de lixiviación.

En la presencia de cobre diluido y amoníaco en altas cantidades se forma el complejo cuprotetramino  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  que actúa como oxidante del tiosulfato, debido a que el potencial de reducción para el par  $Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(S_2O_3)_3^{5-}$  es de 0.22 voltios, superior al par  $(S_2O_3)^{2-}/(S_4O_6)^{2-}$  de 0.12 voltios [12,16], permitiendo que se dé la reacción 2:



Los valores de cobre en solución deben mantenerse bajos para evitar un proceso acelerado de la oxidación del tiosulfato. De igual manera, se puede ver de acuerdo a la reacción (2), que un incremento de la concentración del amoníaco tiende a direccionar la reacción de derecha a izquierda, evitando la oxidación del tiosulfato.

El oxígeno presente en solución, reoxida el  $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$  a  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ , regenerando el tiosulfato presente en la solución:



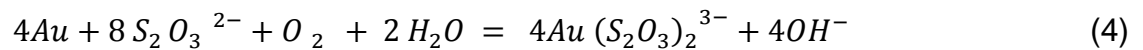
Es evidente que cualquier factor que acelere el transporte de oxígeno a la solución, será también un factor que contribuya a la oxidación o degradación del tiosulfato.

Por el contrario, cualquier medida que se tome para limitar la introducción de oxígeno a la solución contribuirá negativamente en la disolución del oro (Miller, 1996) [20].

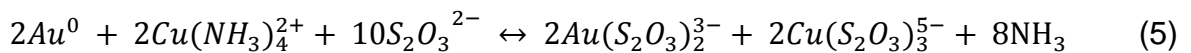
### 3.3.2 Lixiviación del oro en soluciones con tiosulfato amoniacal

**3.3.2.1 Requisitos operativos de un sistema lixivante.** Los requisitos fundamentales para lograr disolver oro metálico en solución acuosa, son la presencia de un agente oxidante y un ligando acomplejante adecuado. La ausencia de alguno de ellos en un sistema lixivante del oro, impedirá la disolución de éste en solución acuosa [18].

**3.3.2.2 Mecanismo de lixiviación.** En un sistema lixivante con tiosulfato de amonio sin cobre se da una lenta disolución de oro debido a la ausencia de la cuprotetramina, y presencia del oxígeno como un agente oxidante débil [20]. El ion tiosulfato actúa como ligando permitiendo la formación del complejo  $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ , cómo lo indica la reacción (4):



La disolución del oro metálico para formar  $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ , en un sistema lixivante de tiosulfato de amonio catalizado con cobre, usa el complejo  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  como agente oxidante, y  $S_2O_3^{2-}$  como ligando acomplejante. Esto se representa en la reacción (5).



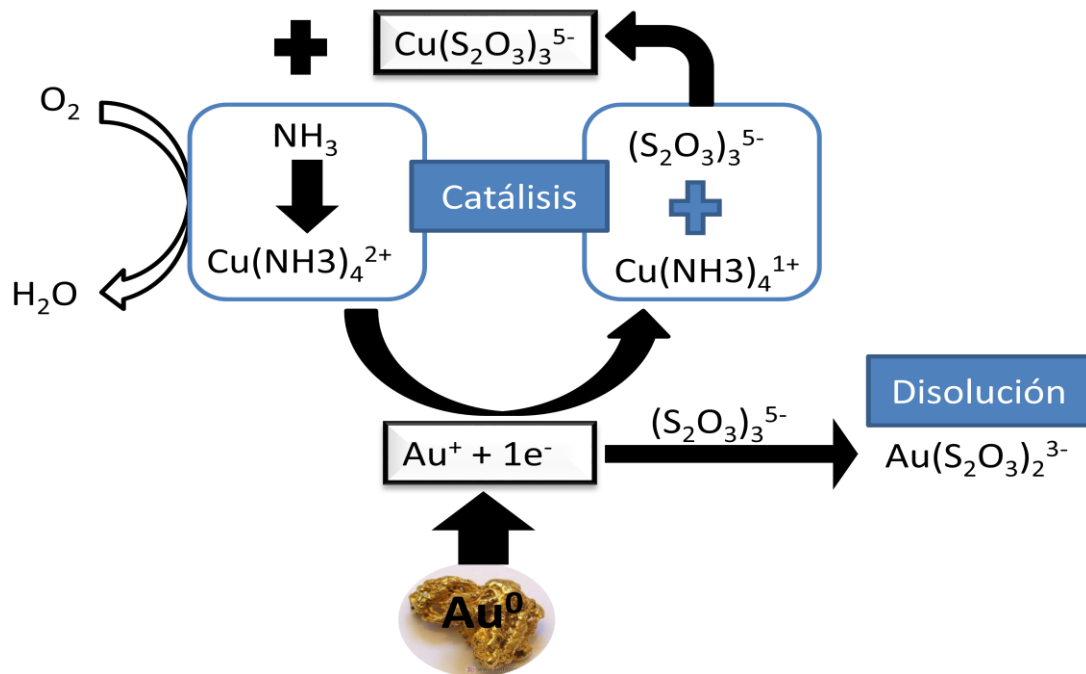
El cobre en la solución lixivante es comúnmente utilizado bajo concentraciones de 6-60 mg/L[19]. El oxígeno presente en la solución lixivante permite efectuar la reacción (3), que regenera los iones tiosulfato y la cuprotetramina  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ , creando un ciclo catalítico del cobre sobre la disolución del oro en la solución lixivante.

La Figura 1, muestra el ciclo catalítico para la disolución del oro en un sistema lixivante de tiosulfato amoniacal. En este se puede observar que el electrón liberado de la oxidación del oro metálico para convertirse en  $Au^+$ , es utilizado por el complejo  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  (Cu(II)) para reducirse a  $Cu(NH_3)_4^{1+}$  (Cu(I)). Luego de esto, se da un intercambio de ligando de  $Cu(NH_3)_4^{1+}$  a  $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$  en el complejo. En

ese momento, el  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  reacciona con el  $\text{O}_2$  y el  $\text{NH}_3$ , para reducirse nuevamente y formar la amina  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . A partir de este momento, se repiten los pasos tratados atrás, y se crea un ciclo de generación de aminas de cobre e iones tiosulfato, para promover la disolución del oro [7].

Durante muchos años, diversos investigadores han aceptado la visión de que el oro forma inicialmente un ion complejo con el amonio sobre su superficie metálica, y luego esta especie intercambia ligandos con el tiosulfato [19]. Sin embargo, resultados recientes de Senanayake(2003)[25] indican que el complejo de amina es de nueve a diez órdenes de magnitud menos estable que el complejo del tiosulfato y por lo tanto es un compuesto intermediario improbable. De tal manera, el amonio no está directamente envuelto en el mecanismo de lixiviación de oro, excepto como un acomplejante del cobre [22].

**Figura 1.** Ciclo catalítico de disolución del oro como  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$  con  $\text{Cu}^{++}$  presente en la solución lixivante de tiosulfato de amonio.

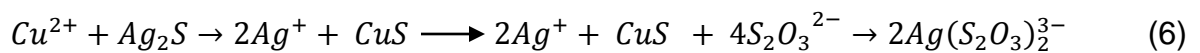


**Fuente:** Delgado, E.D. Lixiviación de minerales de oro con el uso de tiosulfato: Tecnología alterna a la cianuración de minerales de oro. 2010.

Los más recientes estudios han establecido que para mantener el ion complejo de oro-tiosulfato disuelto en solución, las condiciones termodinámicas de ésta, bajo cualquier pH, deben regirse sobre un potencial electroquímico por encima de 0.0 V (Véase anexo E (c)).

**3.3.2.3 Cinética de la lixiviación del oro.** Jeffrey y Breuer (2001) [15] encontraron que la velocidad de disolución del oro en la solución lixivante, depende de las cantidades de cobre, tiosulfato y amoníaco presentes. Establecieron que ésta fue más rápida con altas concentraciones de los reactivos lixiviantes al comienzo del proceso de lixiviación, pero que desafortunadamente la degradación de estos fue también más rápida, y por lo tanto la velocidad de lixiviación decreció altamente con el tiempo. La acelerada degradación del tiosulfato genera productos de reacción no identificados que tienden a formar una capa pasiva sobre la superficie del oro, contribuyendo a la reducción significativa del proceso de disolución de éste [19].

**3.3.3 Lixiviación de plata con tiosulfato amoniacal.** El mecanismo de lixiviación para la plata con soluciones de tiosulfato amoniacal con cobre es similar al del oro. Sin embargo, el mecanismo de lixiviación del sulfuro de plata es reportado que ocurre por la sustitución del cobre por plata en la matriz sulfurada, para que luego el ion de plata sea acomplejado por el tiosulfato:



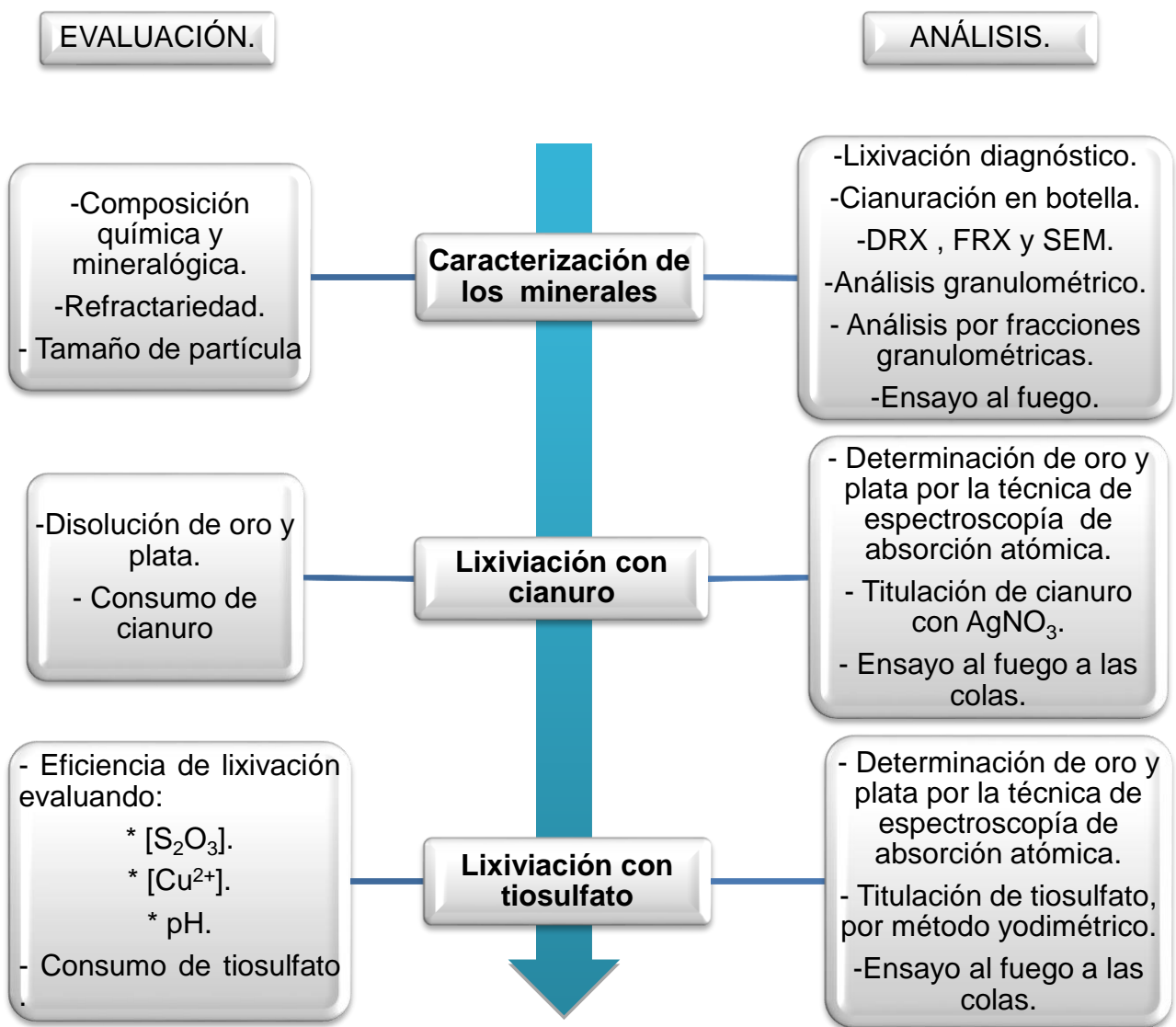
Para lograr disolver la plata en una solución lixivante con tiosulfato de amonio y cobre, se requieren potenciales redox similares a los del oro, superiores a 0.0 V y pH básico entre 9 y 11 (Véase anexo E (c),(b))

La presencia de plata también incrementa la disolución de oro al menos 6 veces más que si estuviera únicamente el oro en solución lixivante con tiosulfato. Además, el oro electrum (con 64% Ag) se disuelve más rápido que el oro puro en soluciones lixiviantes de tiosulfato [20].

#### 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se desarrolló con base en el esquema mostrado en la Figura 2, donde se establecen 3 etapas principales, utilizando los reactivos y materiales listados en el Anexo A.

**Figura 2.** Metodología experimental empleada en la caracterización y lixiviación con cianuro y tiosulfato de los minerales sulfurado y oxidado.



**Fuente:** Autores

## **4.1. CARACTERIZACIÓN DE MINERALES**

**4.1.1 Muestras minerales.** Para el desarrollo de todo el proyecto se utilizaron dos minerales concentrados originarios de la región de Vetas y California (Santander), los cuales fueron seleccionados teniendo en cuenta su diferente naturaleza, es decir uno oxidado y otro sulfurado. Lo anterior, con el objeto de evaluar el comportamiento de los dos tipos de minerales frente al agente lixivante de estudio (tiosulfato). En el anexo C se presentan las fotografías de los dos concentrados estudiados.

**4.1.2 Molienda y análisis granulométrico.** Con esta actividad se determinó el tamaño de partícula de los minerales con base en la norma ASTM-C136 [2]. Se tomaron muestras representativas de 500 g de los minerales, por la técnica de cono y cuarteo. Para el tamizaje de las muestras minerales se utilizó la siguiente serie de tamices Tyler: 30m, 35m, 60m, 80m, 100m, 120m, 140m, 170m, y 200m. El tiempo de tamizado en el agitador Ro-tap fue de 2 minutos por tamiz [2] (18 minutos por muestra). Cada muestra retenida en los tamices se pesó y se tuvo en cuenta en los cálculos de la distribución granulométrica.

Una vez obtenido el análisis granulométrico de los minerales, mediante molienda en molino de bolas, se ajustó la distribución granulométrica a un D80 correspondiente a la malla Tyler 100.

**4.1.3 Análisis por fracciones granulométricas y ley calculada.** Para esta actividad se tomaron muestras representativas (por cono y cuarteo) de 1000 g de cada mineral, tamizadas durante 6 minutos en agitador Ro-Tap en mallas Tyler 60m, 80m, y 100m. Cada retenido fue pesado y muestreado por cono y cuarteo hasta obtener 20 g, necesarios para aplicar ensayo al fuego. Cada uno de éstos fue previamente llevado a una granulometría de 100% pasante malla Tyler 100m, para proceder a la determinación de oro y plata mediante el ensayo al fuego [3], siguiendo el procedimiento descrito en [3,5].

Además de esto, se determinó el tenor de oro y plata de los minerales mediante la cuantificación y suma de estos metales en cada fracción granulométrica sobre una base de cálculo de 1000 g de mineral.

**4.1.4 Determinación del tenor de oro y plata.** Se determinó estadísticamente el tenor de oro y plata de los minerales con el promedio de las leyes de cada una de las muestras usadas en las pruebas: análisis por fracciones granulométricas - ley calculada, lixiviación diagnóstico, cianuración en botella, cianuración por agitación y pruebas de lixiviación con tiosulfato. En suma a cada una de las leyes promediadas, se tuvo en cuenta la obtenida del ensayo al fuego realizado directamente a los minerales base.

En las lixivaciones con cianuro y tiosulfato, se sumaron el oro y plata de las colas (determinado por ensayo al fuego) a la cantidad disuelta de estos metales en cada lixiviación para determinar el tenor en cada caso. Por su parte, la suma del oro y plata presente en cada forma mineralógica (libre, sulfuros, óxidos y silicatos) permitió establecer el tenor de los minerales sulfurado y oxidado para la lixiviación diagnóstico.

**4.1.5 Caracterización química y mineralógica.** En esta actividad se determinó la composición elemental de los minerales mediante la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, utilizando un espectrofotómetro de fluorescencia Shimadzu EDX- 800HS. Por otro lado, se determinaron las especies cristalinas de los minerales mediante Difracción de rayos X, a través de un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci. Además de esto, se soportó el estudio de las especies mineralógicas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), a través del microscopio marca QUANTA FEG 650 y JSM 7600f.

**4.1.6 Lixiviación diagnóstico.** Se estableció el carácter refractario de los minerales mediante el estudio de las asociaciones de oro y plata en las diferentes especies mineralógicas de cada mineral (sulfurado y oxidado).

La composición mineralógica de los minerales (Véase Tabla 2), permitió establecer la metodología para la destrucción de las especies encapsuladoras del oro y la plata como pirita, enargita y calcopirita en el mineral sulfurado; y hematita y goethita en el mineral oxidado. Con base en ello, se aplicaron lixiviaciones secuenciales con ácido sulfúrico y ácido nítrico para el mineral sulfurado, y con ácido clorhídrico-cloruro férrico para el mineral oxidado; con cianuración inicial e intermedia entre lixiviaciones, con el fin de cuantificar el oro y plata libres y liberados de cada especie destruida con las lixiviaciones ácidas. Luego de ello, se calcinó y se aplicó ensayo al fuego en ambos minerales, con el fin de establecer el oro y plata presentes en material carbonáceo y silíceo, respectivamente el procedimiento se realizó siguiendo las indicaciones de [17].

**4.1.7 Cianuración en botella.** Se estudió el grado de lixivabilidad de los minerales siguiendo el procedimiento planteado en [23]. Por agitación en rodillos durante 96 horas de la pulpa cianurada, se estableció el máximo porcentaje de disolución de oro y plata de cada mineral. Con tal información se clasificaron los minerales teniendo en cuenta su lixivabilidad [16].

## **4.2 CIANURACIÓN POR AGITACIÓN MECÁNICA**

Esta etapa se llevó a cabo con el fin de estudiar la disolución de oro-plata y el consumo de agente lixiviante en la lixiviación de los minerales por agitación mecánica con cianuro de sodio. Para ésto se establecieron las siguientes condiciones operacionales (extraídas de la literatura como las más eficientes):

- Porcentaje de sólidos : 35%
- pH : 10 (ajustado con cal hidratada)
- Velocidad de agitación: 800 RPM

- Granulometría: 80% pasante malla Tyler #100.
- Concentración de Cianuro <sup>[28]</sup>: 0.5 g/L
- Tiempo: 35 horas

La cinética de lixiviación de oro y plata se estudió con la extracción de alícuotas de 20 mL en los tiempos 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 18, 24, 30, 35 horas. La concentración de los metales disueltos (Au y Ag) se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (Espectrofotómetro de absorción atómica modelo 210 VGP, Buck Scientific) y el consumo de cianuro se determinó mediante titulación con nitrato de plata, y yoduro de potasio como indicador [23].

### **4.3 LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO**

Las lixiviaciones se desarrollaron con agitación mecánica, aplicando las siguientes condiciones operacionales: 30% sólidos, D80 de la malla 100m Tyler y 800 RPM. El pH fue ajustado en cada caso con la adición de solución de hidróxido de amonio. Por su parte, la concentración de cobre y tiosulfato fue fijada por la adición de sulfato de cobre pentahidratado y tiosulfato de amonio, respectivamente. Además de esto, el potencial de la solución lixivante fue medido en cada alícuota.

#### **4.3.1 Pruebas preliminares**

**4.3.1.1 Preliminar No. 1** Se ejecutó con el objeto de estudiar el comportamiento de la lixiviación con tiosulfato sin mantenimiento constante de la concentración del agente lixivante, y sin un control estricto del pH. Las condiciones operacionales trabajadas fueron: 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$ , 1g/L  $Cu^{2+}$  y pH inicial igual a 10.

**4.3.1.2. Preliminar No. 2** Bajo las mismas condiciones operacionales trabajadas en la prueba preliminar No. 1, pero con concentración de tiosulfato constante y un estricto control de pH, se buscó determinar el tiempo de lixiviación necesario para alcanzar un porcentaje de disolución de oro y plata constante para ambos minerales.

**4.3.2 Pruebas finales.** El desarrollo de esta actividad se basó en la determinación de las mejores condiciones operacionales de lixiviación con tiosulfato. Para ello se evaluaron las variables (Véase tabla 1) concentración de tiosulfato, concentración de cobre y pH para periodos de lixiviación de 8 horas.

**Tabla 1.** Niveles de estudio del proceso de lixiviación con tiosulfato.

Variable	Niveles de estudio
<b>Concentración de tiosulfato</b>	0.2, 0.5 y 0.8 M
<b>Concentración de Cu<sup>2+</sup></b>	0, 1, 2, 3 g/L
<b>pH</b>	9,10,11

**Fuente:** Autores

La cinética de lixiviación de oro y plata se estudió con la extracción de alícuotas de 15 mL en los tiempos 0, 0.5, 1, 2, 4, 6, y 8 horas. La concentración de metales disueltos (oro, plata y cobre) se determinó por la técnica de espectroscopía de absorción atómica (Espectrofotómetro de absorción atómica modelo 210 VGP, Buck Scientific), y el consumo de tiosulfato se determinó mediante titulación con yodo/yoduro de potasio, y almidón como indicador (Véase anexo B).

**4.3.3 Tratamiento y análisis de oro-plata en colas de lixiviación.** Luego de cada lixiviación, se filtró la pulpa lixiviada a través de papel craft. Los minerales fueron lavados tres veces con agua destilada y posteriormente fueron secados en estufa a una temperatura entre 90 y 110°C.

Luego de ello, se determinaron las cantidades de oro y plata en las colas mediante la aplicación de ensayo al fuego [3, 5].

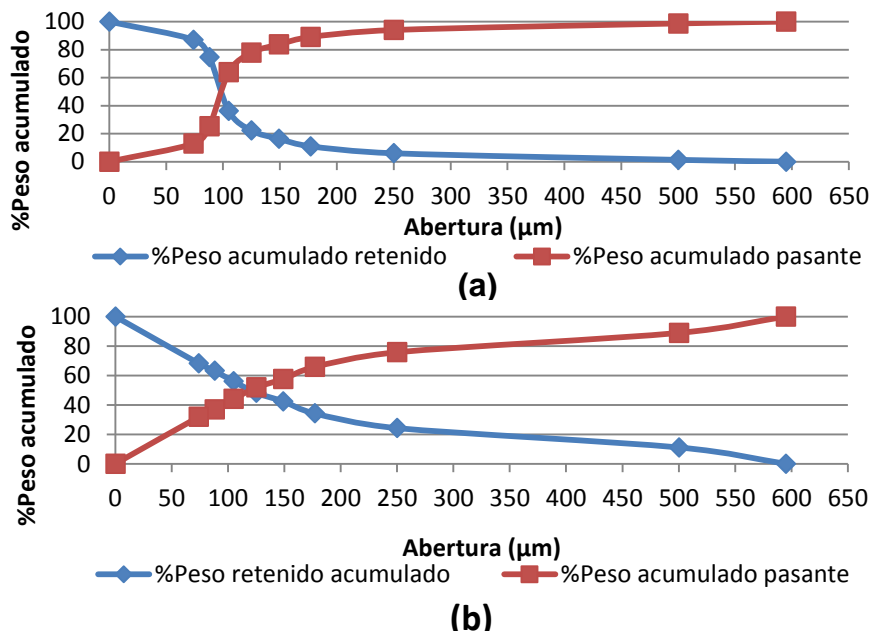
Las muestras de minerales lixiviadas con tiosulfato a pH 9, 10 y 11 fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X, con el fin de determinar la formación o desaparición de especies cristalinas durante la lixiviación de los minerales.

## 5 RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES

**5.1.1 Análisis granulométrico y distribución de oro y plata por fracciones granulométricas.** En la figura 3 se presentan los análisis granulométricos de los dos concentrados minerales. Se observa que el mineral oxidado es más fino que el sulfurado, siendo sus tamaños medios de partícula (D50) 100 y 120  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

**Figura 3.** Distribución granulométrica de los concentrados minerales (a) oxidado y (b) sulfurado tal como se recibieron.

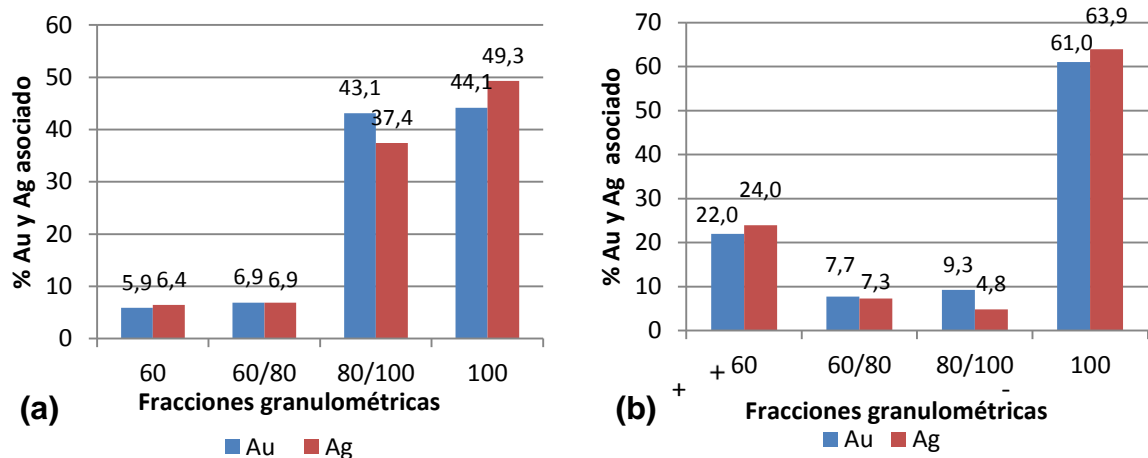


**Fuente:** Autores

Por medio de análisis por ensayos al fuego, se determinaron las distribuciones de los metales preciosos por fracciones granulométricas (Véase figura 4). Se observa que para el mineral oxidado (figura 4 (a)) cerca del 90% del oro y la plata se concentran en las fracciones granulométricas más finas (-80m). Teniendo en

cuenta esto y el hecho de que el D80 de este mineral era de 130  $\mu\text{m}$  aproximadamente, es decir menor a 150  $\mu\text{m}$  (malla 100), valor de D80 normalmente utilizado para los ensayos de lixiviación [18]; se concluye que no es necesaria la molienda del mineral oxidado para las posteriores etapas de lixiviación.

**Figura 4.** Distribución de oro y plata en fracciones granulométricas para (a) mineral oxidado y (b) mineral sulfurado.



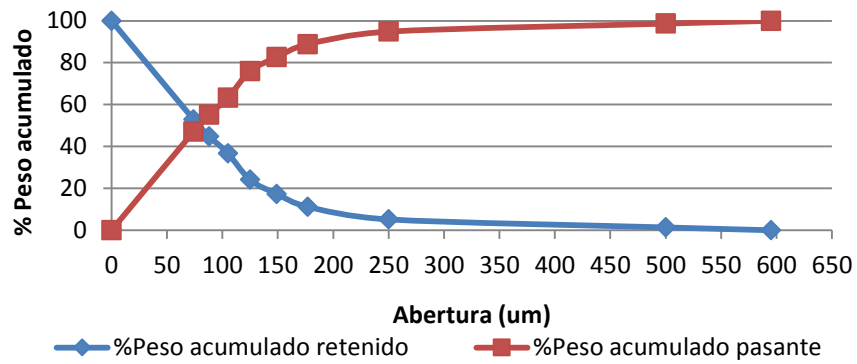
**Fuente:** Autores

Por su parte, para el mineral sulfurado (Figura 4 (b)), cerca del 60% de Au y Ag se encuentran en la fracción más fina (-100m). No obstante, la fracción más gruesa (+60m) contiene cantidades importantes de los metales preciosos (22% Au y 24%Ag). Este comportamiento se explicaría por la asociación de los metales preciosos a las diversas fases presentes en el mineral, siendo unas más duras que otras.

Por lo anterior, resultó imprescindible la molienda del concentrado del mineral sulfurado, de tal forma que se liberaran los metales preciosos presentes en las fracciones más gruesas y se ajustara el D80. Luego de la molienda de este mineral se obtuvo la distribución granulométrica mostrada en la figura 5,

alcanzándose el D80 requerido (145  $\mu\text{m}$  aproximadamente) y disminuyéndose el tamaño medio de partícula a 80  $\mu\text{m}$ .

**Figura 5.** Distribución granulométrica del mineral sulfurado después de la molienda



**Fuente:** Autores

**5.1.2 Caracterización mineralógica.** La composición mineralógica de los minerales (Véase tabla 2) fue obtenida por la técnica de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld. Los resultados obtenidos permitieron principalmente confirmar la naturaleza sulfurada y oxidada de los minerales en estudio. La tabla 2 muestra que ambos minerales están constituidos principalmente por cuarzo y moscovita.

La presencia de pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ), enargita ( $\text{Cu}_3(\text{AsS}_4)$ ), y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) en el mineral sulfurado predice un comportamiento refractario en la cianuración debido a la posible asociación de oro y plata en sus matrices mineralógicas y al elevado consumo de cianuro al interactuar y reaccionar con los sulfuros [6]. Por su parte, la ausencia de tales especies en el mineral oxidado, indica que posiblemente éste será de fácil lixiviación. De cualquier forma, la ausencia de sulfuros y la presencia de hematita y goethita en el mineral permiten definir su naturaleza oxidada.

Con ayuda de la técnica SEM-EDS se pudieron identificar algunas especies mineralógicas presentes en los minerales. En la micrografía SEM (figura 6) se observan partículas claras y oscuras, relacionadas con su mayor o menor número

atómico de los átomos que las componen. Tal diferenciación es posible con ayuda del detector de electrones retrodispersados. En este sentido, las partículas claras corresponden principalmente a los sulfuros metálicos, mientras que las oscuras a silicatos, sulfatos, etc.

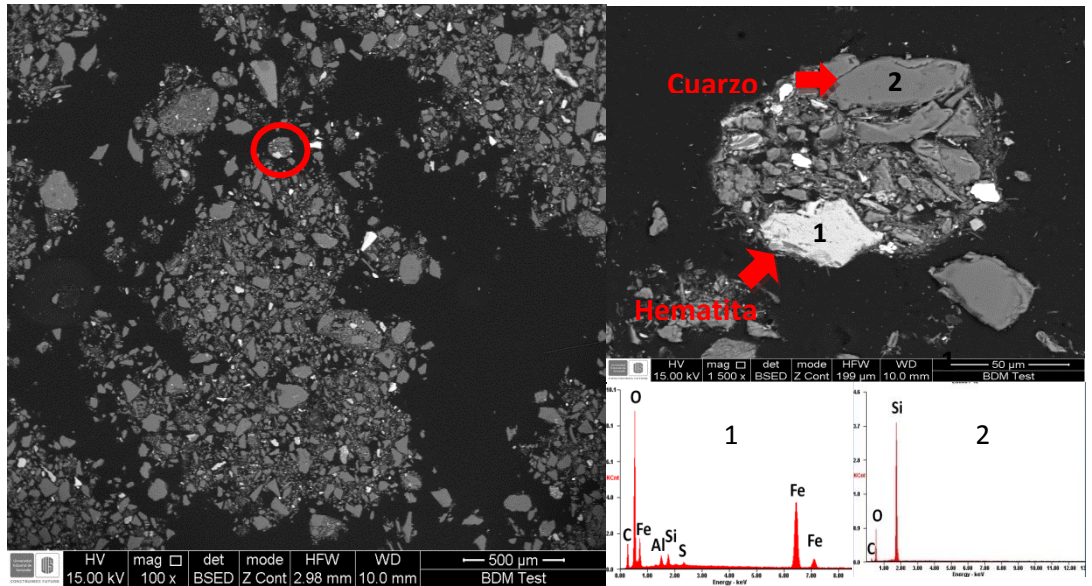
Con ayuda de los microanálisis EDS (Véase espectros en figura 6), se pudieron identificar las fases hematita y cuarzo en el mineral oxidado (Figura 6 (a)) y pirita, cuarzo y enargita en el mineral sulfurado (Figura 6 (b)).

**Tabla 2.** Composiciones mineralógicas de los minerales oxidado y sulfurado obtenidas por DRX.

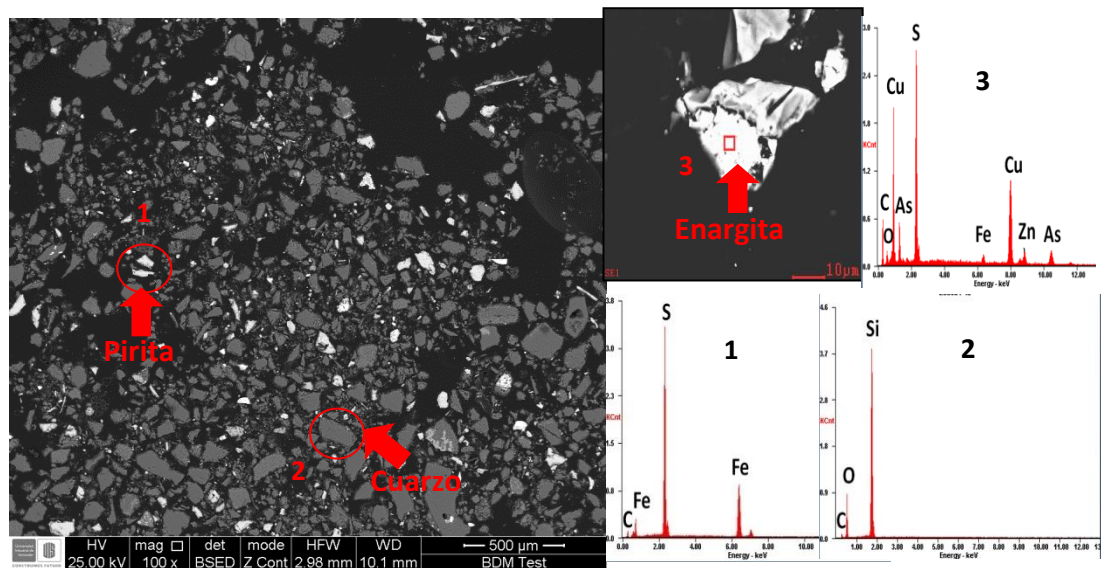
	<b>Especie</b>	<b>Mineral oxidado (%)</b>	<b>Mineral sulfurado (%)</b>
Óxidos	Cuarzo	63.1	52.1
	Magnetita	N.C	N.C
	Hematita	1.8	-
	Goethita	N.C	-
Sulfuros	Pirita	-	6.2
	Enargita	-	1.5
	Calcopirita	-	0.7
Sulfatos	Alunita	9.8	1.8
	Jarosita de hidronio	2.7	2.3
	Ferricopiapita	-	7.7
	Szomolnokita	-	3.5
Silicatos	Moscovita	14.5	-
	Moscovita Férrica	-	13.1
Amorfos	-	8.1	11.1

**Fuente:** Autores

**Figura 6.** Micrografías SEM y espectros EDS de (a) mineral oxidado y (b) mineral sulfurado



(a)



(b)

**Fuente:** Microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650 y JSM 7600f

**5.1.3 Caracterización química.** En la tabla 3 se pueden observar las composiciones elementales de los minerales, obtenidos por la técnica FRX. Se destaca la presencia de elementos cianicidas en mayores proporciones en el mineral sulfurado que en el oxidado. Estos elementos (Cu, Zn, As, S, Te y Sb) son consumidores de cianuro y forman compuestos que dificultan la disolución de oro y plata en la lixiviación [6]. La evidente presencia de estos elementos en el mineral sulfurado, indican una posible tendencia refractaria a la cianuración de éste. En cambio, la relativa ausencia de ellos en el mineral oxidado, indican que posiblemente éste será de fácil lixiviación.

Además de esto, se encontró por ensayo al fuego que los tenores de oro de ambos minerales son bastante similares (alrededor de 12.5 g/ton). No obstante, el mineral sulfurado presenta un tenor de plata (200.2 g/ton) mucho mayor que el mineral oxidado (128.1 g/ton).

**Tabla 3.** Composición química del mineral sulfurado y oxidado

Mineral**	Au* g/ton	Ag* g/ton	As %	Te %	Cu %	Zn %	Fe %	Pb %	S %	Sb %	Mn %
<b>Oxidado</b>	12.7	128.1	0.05	-	0.03	0.01	5.94	0.22	2.64	0.02	0.06
<b>Sulfurado</b>	12.2	200.2	0.25	0.05	1.08	0.12	7.68	0.06	7.88	0.08	0.03

\*Las leyes de Au y Ag en mineral fueron obtenidas por ensayo al fuego

\*\*El ciento por ciento de la composición se alcanza con la suma del O, Si, Al y K de las especies mineralógicas y elementos trazas de Ti, P, Ba, Ca, W, Sr y Hg.

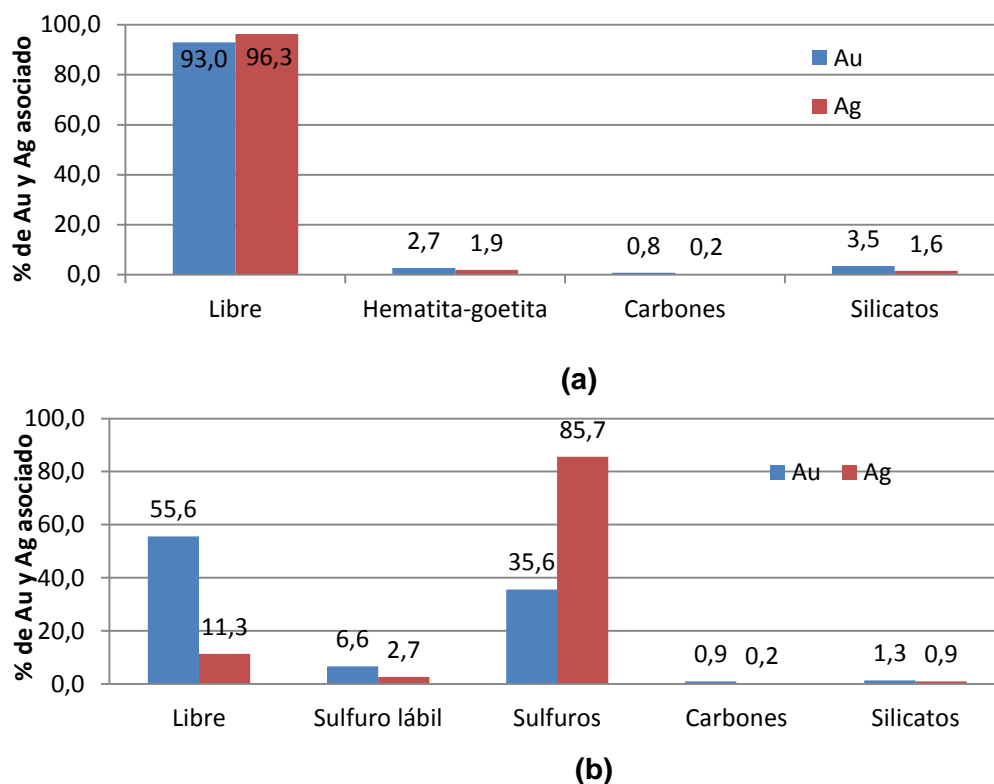
**Fuente:** Autores

**5.1.4 Lixiviación Diagnóstico.** Los resultados de estas pruebas (Véase Figura 7) indican principalmente que el oro y la plata se encuentran de dos formas: libres (55.6% Au y 11.3% Ag) y asociados a los sulfuros (42.2% Au y 88.4% Ag) para el mineral sulfurado; mientras que en el mineral oxidado, los metales preciosos están principalmente en forma libre (93.0% Au y 96.3% Ag).

De esta manera se puede ratificar el carácter refractario del mineral sulfurado, debido principalmente al encapsulamiento del oro y la plata en las matrices sulfuradas de enargita, calcopirita y piritita. Estas asociaciones evitan la interacción del cianuro con el oro durante la lixiviación, y por tanto obstaculizan su disolución durante la cianuración [6].

Por su parte, se confirma que el mineral oxidado es de fácil lixiviación debido a que la mayor parte de los metales preciosos está de forma libre. Se observó que las asociaciones de oro y plata con la hematita, goethita, carbones y silicatos son inferiores al 7%.

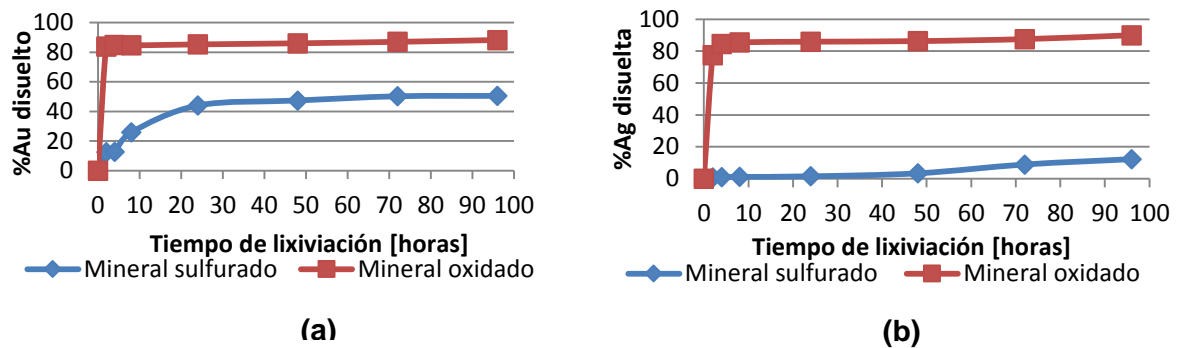
**Figura 7.** Distribución de oro y plata en especies mineralógicas de (a) mineral oxidado y (b) mineral sulfurado.



**Fuente:** Autores

**5.1.5 Cianuración en botella.** Los resultados obtenidos (Véase Figura 8) corroboran el carácter refractario y bajo grado de lixiviablez con cianuro, del mineral sulfurado; con una lenta cinética de disolución de oro y plata, debido a la presencia de cianicidas (Cu, Zn, As y Sb) y especies sulfuradas (pirita, enargita y calcopirita) [6].

**Figura 8.** Cinética de lixiviación de (a) oro y (b) plata con cianuro de los minerales durante 96 horas de lixiviación en botella a 1g/L NaCN y pH= 10.



**Fuente:** Autores.

Por su parte, en el mineral oxidado se logró obtener una elevada disolución de oro y plata debido esencialmente a que gran parte de éstos se encuentran de forma libre. La rápida cinética de disolución se debe principalmente a la granulometría fina utilizada para este ensayo, de 100% pasante malla Tyler 200m, donde la mayor parte de las partículas de oro y plata se encuentran expuestas para ser disueltas con cianuro.

Tomando como referencia la clasificación de los minerales auríferos propuesta por La Brooy [16], relacionada con su grado de lixiviablez (Véase Tabla 4), los minerales oxidado y sulfurado se pueden clasificar como de fácil y de difícil lixiviablez, respectivamente, ya que las disoluciones máximas de oro para ellos fueron 88.3% y 50.5% respectivamente. De esta manera, se logra confirmar la alta refractariedad del mineral sulfurado y fácil lixiviablez del mineral oxidado.

**Tabla 4.** Grado de lixiviabilidad de minerales

Oro disuelto (%)	Grado de lixiviabilidad
< 65%	Difícilmente lixiviable
65 – 85 %	Medianamente lixiviable
>85%	Altamente lixiviable

**Fuente:** S.R. La Brooy et al. Review of gold extraction from ores. 1994 [16].

## 5.2 CIANURACIÓN POR AGITACIÓN

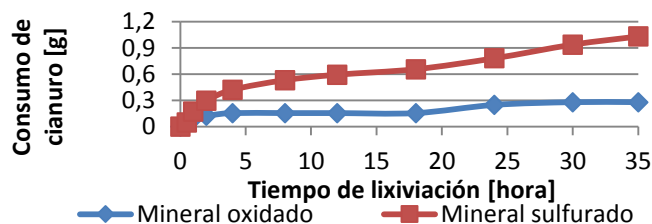
A continuación se presentan los resultados cinéticos del proceso de cianuración por agitación de los dos minerales. Tales resultados servirán como base de comparación de la eficiencia del proceso de lixiviación con tiosulfato.

**5.2.1 Consumo de cianuro.** La cinética de consumo de cianuro del mineral sulfurado durante su lixiviación por 35 horas fue superior que la del mineral oxidado (Véase figura 9). Incluso, a las 35 horas de lixiviación, la curva para el mineral sulfurado presentó una pendiente marcada, lo que indicaría que para mayores tiempos de lixiviación seguirá el mismo ritmo de consumo. Por su parte, la curva para el mineral oxidado parece indicar la detención del consumo de cianuro a partir de las 30 horas de lixiviación. Esto se debe fundamentalmente a que el mineral sulfurado tiene elementos consumidores de cianuro como Cu, As, Sb, S y Zn [6]; mientras que en el mineral oxidado, el contenido de dichos cianicidas es muy bajo. Además de ello, las especies sulfuradas enargita, pirita y calcopirita contribuyen en la degradación del cianuro durante la lixiviación [6].

En la tabla 5, se comparan los valores de consumo de cianuro final para los dos minerales, luego de 35 horas de lixiviación. Se observa que el mineral sulfurado consume cerca de 4 veces más de cianuro que el oxidado, relacionado con la presencia de cianicidas, como se mencionó anteriormente. Además de esto, se puede observar que, el mineral sulfurado se sale de los valores de consumo de

cianuro normalmente aceptados de 1 a 2 kg NaCN/ton mineral [13], mientras que el mineral oxidado se encuentra dentro del rango normal.

**Figura 9.** Cinética de consumo de cianuración por agitación durante 35 horas.



**Fuente:** Autores

**Tabla 5.** Consumo de agente lixiviante por tonelada de mineral durante 35 horas de cianuración por agitación.

	Consumo de cianuro [Kg NaCN/ton mineral]
Mineral oxidado	1.634
Mineral sulfurado	6.0

**Fuente:** Autores

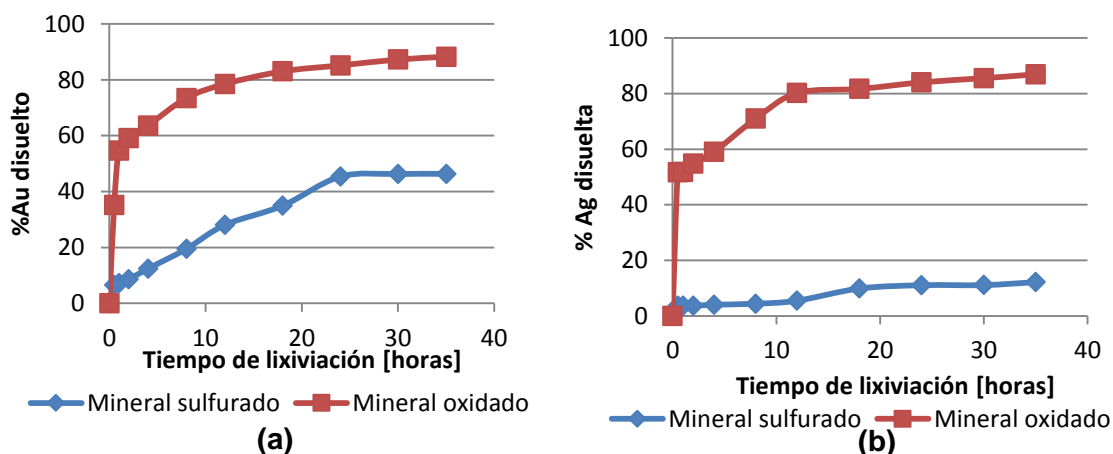
**5.2.2 Cinética de disolución de oro y plata.** Las cinéticas de disolución de oro y plata se presentan en la figura 10. Para un periodo de lixiviación de 35 horas del mineral oxidado se logró obtener un elevado porcentaje de disolución de oro y plata de 88.24% y 86.91%, valores similares a los ensayos previamente realizados (Lixiviación diagnóstico y cianuración en botella). Esto se debe fundamentalmente a que los metales preciosos se encuentran principalmente en forma libre en el mineral. Por esta misma razón la cinética de disolución de los metales, es mucho más rápida que la obtenida para el mineral sulfurado, en donde una parte importante del oro y de la plata se encuentra asociada a sulfuros (Véase figura 7).

Por su parte, el mineral sulfurado presentó el mismo comportamiento de las pruebas de caracterización (cianuración en botella). La cinética de disolución fue

lenta y alcanzó un límite de disolución de oro y plata de 46.31% y 12.15% respectivamente. Esto se explica por la asociación de los metales preciosos a las especies sulfuradas enargita, calcopirita y pirita presentes en el mineral, y por esta razón se hace difícil alcanzar valores altos de disolución de oro y plata [6].

Teniendo en cuenta que según el estudio de lixiviación diagnóstico, en el mineral oxidado el 93% del oro y 96% de la plata se encuentran de forma libre, la lenta cinética de lixiviación luego de las 10 horas estaría relacionada con la presencia de partículas gruesas de los metales preciosos, y no por fenómenos de refractariedad, como sí ocurre en el mineral sulfurado.

**Figura 10.** Cinética de lixiviación de (a) oro y (b) plata en cianuración por agitación a 0.5 g/L NaCN y pH= 10.



Fuente: Autores

### 5.3 LIXIVIACIÓN CON TIOSULFATO

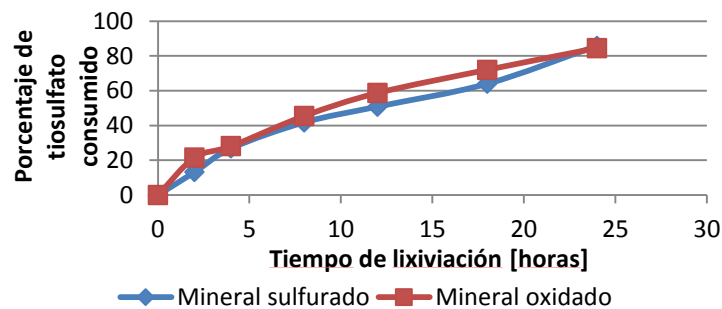
**5.3.1 Pruebas preliminares.** Como se mencionó en la sección experimental, el objetivo de las pruebas preliminares era el de explorar el comportamiento del tiosulfato como agente lixivante del oro y la plata, con miras a ajustar los niveles de las variables a evaluar en los ensayos finales.

**5.3.1.1 Prueba preliminar No. 1.** Las condiciones experimentales bajo las cuales se llevó a cabo este ensayo fueron: 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$ , 1g/L  $Cu^{2+}$  y pH inicial igual a 10.

Para un periodo de lixiviación de 24 horas se consumió, para ambos minerales, aproximadamente el 85% del tiosulfato agregado inicialmente a la pulpa de lixiviación (Véase Figura 11), es decir 22.1 g  $S_2O_3^{2-}$ .

La metaestabilidad del tiosulfato y la presencia de agentes oxidantes como el oxígeno y la cuprotetramina, degradan fácilmente el tiosulfato a tetrionato y tritronato en la solución lixivante [20]. Por ende, mientras una porción del tiosulfato se ocupa de disolver el oro y plata presentes en solución, gran parte de éste es oxidado o degradado rápidamente a politionatos por especies iónicas presentes en la solución lixivante [20].

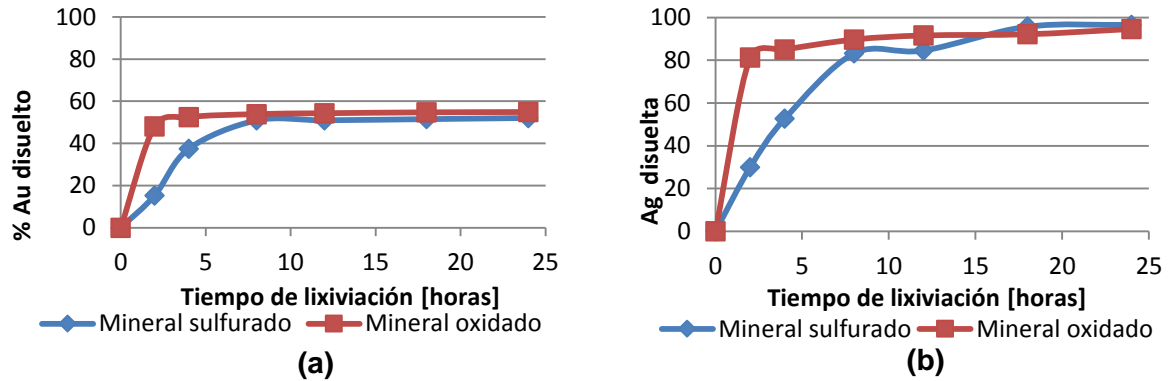
**Figura 11.** Consumo de tiosulfato durante la lixiviación de oro y plata a 0.5M  $S_2O_3^{2-}$ (inicial), 1g/L  $Cu^{2+}$ , y pH= 10 (inicial) durante 24 horas.



**Fuente:** Autores

La reducción acelerada de la concentración de tiosulfato en la solución lixivante y la falta de control de pH, le dieron inestabilidad al sistema y fundamentalmente impidieron que se alcanzara una elevada disolución de oro (Véase Figura 12).

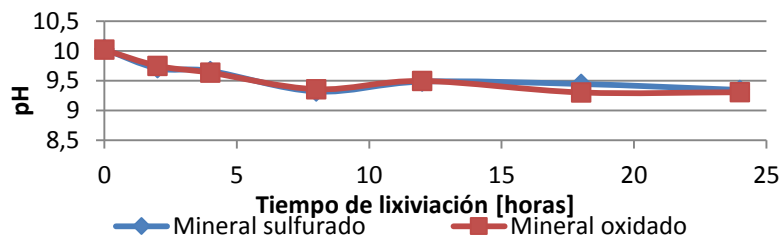
**Figura 12.** Cinética de lixiviación de (a) oro y (b) plata con tiosulfato de amonio a 0.5M  $S_2O_3^{2-}$  (inicial), 1g/L  $Cu^{2+}$ , y pH= 10 (inicial) durante 24 horas.



Fuente: Autores

El rápido descenso del pH (inicialmente ajustado a 10) hasta aproximadamente 9 (Véase Figura 13) desestabilizó termodinámicamente el complejo  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ , e impidió que se llevara a cabo espontáneamente la reacción catalítica de disolución de oro (Véase reacción 5)[21]. No obstante, la plata logró disolverse casi completamente en ambos minerales, debido posiblemente a la disolución selectiva de la plata respecto al oro. Este fenómeno ha sido observado por otros investigadores cuando la proporción de plata en el mineral es considerablemente superior a la del oro [25], tal como ocurre con los minerales de estudio en el presente proyecto.

**Figura 13.** Variación del pH durante la lixiviación de oro y plata con tiosulfato a 0.5M  $S_2O_3^{2-}$  (inicial), 1g/L  $Cu^{2+}$ , y pH= 10 (inicial) durante 24 horas.



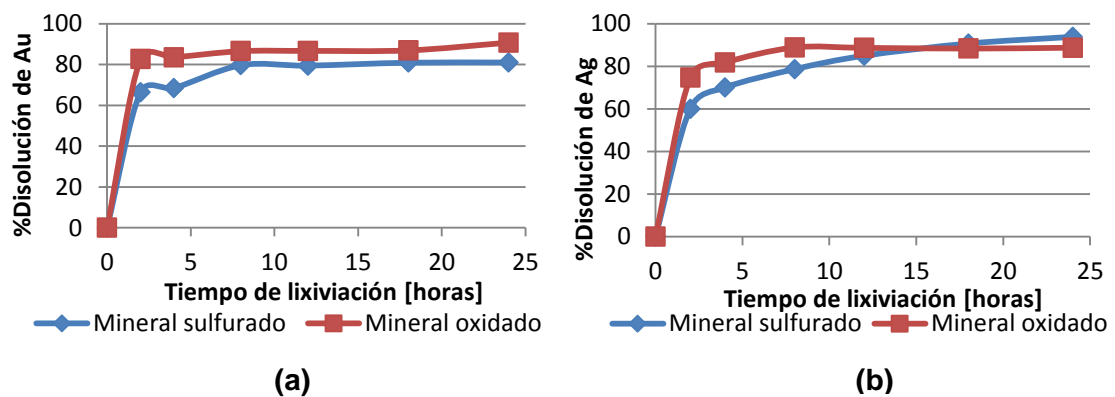
Fuente: Autores

A partir de los resultados obtenidos, se decidió llevar a cabo un segundo ensayo preliminar de lixiviación con tiosulfato bajo condiciones de pH y concentración de tiosulfato aproximadamente constante durante todo el tiempo, con el fin de estudiar la respuesta de disolución de oro y plata, y favorecer sus disoluciones.

**5.3.1.2. Prueba preliminar No. 2.** Para este ensayo se utilizaron las mismas condiciones que el anterior, exceptuando que se mantuvieron aproximadamente constantes los valores iniciales de pH y de concentración de tiosulfato. Para ello, a cada tiempo de muestreo se ajustó el pH con amoníaco y se repuso el tiosulfato consumido.

En esta prueba (Véase figura 14) se alcanzó un porcentaje de oro y plata disueltos superior al obtenido en la prueba preliminar No. 1 (Véase Figuras 12). Ésto estaría relacionado principalmente a la presencia y estabilidad de la cuprotetramina a un pH constante de 10 [21], responsable de la oxidación del oro y la plata presentes en el mineral. Además de ello, el mantenimiento constante de la concentración de tiosulfato favoreció los fenómenos difusionales del agente lixiviante en el proceso de lixiviación de los minerales con tiosulfato, favoreciendo así la disolución de los metales preciosos.

**Figura 14.** Cinética de lixiviación de (a) oro y (b) plata con tiosulfato a 0.5M  $S_2O_3^{2-}$ , 1g/L  $Cu^{2+}$ , y pH= 10 (constante) durante 24 horas.



**Fuente:** Autores

Para estos ensayos, los potenciales redox de las soluciones estuvieron dentro del rango adecuado de 150-200 mV vs SHE [1]. Por su parte, el consumo total de tiosulfato fue similar al de la prueba preliminar No. 1 alcanzándose valores de 21.94 g y 22.27 g  $S_2O_3^{2-}$  para los minerales oxidado y sulfurado respectivamente.

El hecho de que la reposición del tiosulfato consumido durante todo el tiempo de lixiviación, no conllevara a un aumento del consumo total pero sí se favoreciera la disolución de los metales preciosos, permite inferir que el proceso presenta control difusional [19].

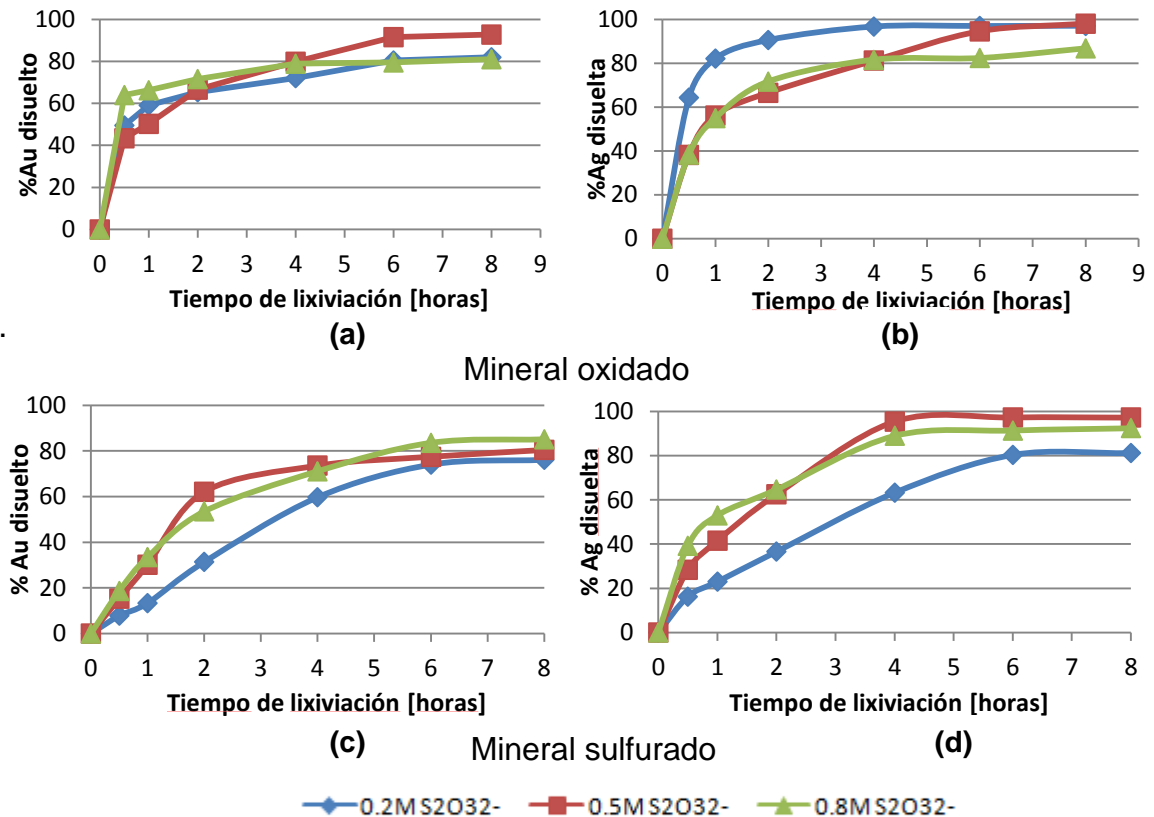
Teniendo en cuenta las curvas cinéticas de la figura 14, se seleccionó 8 horas como tiempo de lixiviación máximo para los ensayos finales con los dos minerales.

**5.3.2 Pruebas finales (estudio de variables).** Una vez ajustadas las condiciones experimentales básicas, necesarias para llevar a cabo el proceso de lixiviación con tiosulfato de los dos minerales, se procedió con el estudio del efecto de las principales variables, concentración de tiosulfato, concentración de cobre y pH. A continuación se presentan los resultados de estos estudios.

**5.3.2.1 Variable 1: Concentración de tiosulfato.** Las condiciones para este primer estudio fueron 1 g/L  $Cu^{2+}$ , pH 10 y concentración de tiosulfato variable de 0.2, 0.5 y 0.8 M  $S_2O_3^{2-}$ . En las pruebas realizadas el potencial de la solución siempre se mantuvo dentro del rango adecuado de 100-200 mV vs SHE [1] bajo una tendencia creciente del carácter oxidante a lo largo de las 8 horas de lixiviación.

En la figura 15 se presentan las curvas cinéticas de lixiviación de oro y plata para los dos minerales. Para el mineral oxidado (figura 15 (a) y (b)), se observa claramente que las cinéticas de disolución de los metales preciosos son muy rápidas en la primera hora de lixiviación; a partir de la segunda hora de lixiviación las cinéticas decaen notablemente llegando incluso a paralizarse las reacciones de disolución (parte horizontal de las curvas).

**Figura 15.** Cinética de lixiviación de oro y plata en el (a, b) mineral oxidado y (c, d) mineral sulfurado, bajo condiciones de operación de 1g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , pH = 10 y concentración de tiosulfato variable de 0.2, 0.5 y 0.8 M  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .



**Fuente:** Autores

Se puede observar que la cinética de disolución bajo una concentración de 0.5 M  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  es más alta (mayor pendiente) que las de 0.2 y 0.8 M a partir de la primera hora de lixiviación. Esto hace que al cabo de las 8 horas de lixiviación, la disolución de oro bajo una concentración de 0.5 M sea ligeramente superior que con las otra concentraciones.

Por su parte, la cinética de disolución de la plata mostró ser más rápida para una concentración de 0.2 M  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , que para concentraciones de 0.5 y 0.8 M; que

presentaron comportamientos similares, hasta la cuarta hora donde la cinética de disolución a 0.5 M superó la de 0.8 M, hasta alcanzar la mayor disolución de plata.

Por otro lado, el mineral sulfurado (Figura 15 (c) y (d)), presentó una cinética de disolución de oro y plata relativamente rápida durante las primeras 4 horas de lixiviación, y después de este periodo, las cinéticas tendieron a estabilizarse hasta detenerse la disolución de los metales preciosos.

Se puede apreciar que las cinéticas de disolución de oro y plata bajo concentraciones de 0.5 y 0.8 M  $S_2O_3^{2-}$  presentan un comportamiento similar. Sin embargo, la cinética de disolución de oro a 0.8 M supera las otras concentraciones desde la cuarta hora de lixiviación, alcanzando el mayor porcentaje de disolución de oro. Para la plata, la cinética de disolución a 0.5 M supera la obtenida con 0.8 M desde la cuarta hora de lixiviación, permitiendo obtener una mayor disolución de ésta. Igualmente, se puede observar que la cinética más lenta de disolución de oro y plata se obtuvo en el ensayo con menor concentración de  $S_2O_3^{2-}$  (0.2 M).

Pueden existir varias causas para la disminución de la cinética de disolución de los metales preciosos en todos los ensayos. Una posibilidad es el consumo del agente catalizador ( $Cu^{2+}$ ); sin embargo, se encontró que la concentración de cobre fue constante en la lixiviación del mineral oxidado (1 g/L  $Cu^{2+}$ ), y aumentó hasta aproximadamente 2.5 g/L en el mineral sulfurado, por efecto de la disolución de la calcopirita y enargita presentes en el mineral. Teniendo en cuenta estas observaciones, se puede descartar el consumo de agente catalizador como causa probable de la disminución de la cinética de lixiviación.

Otra posibilidad es que la ralentización de las cinéticas de lixiviación se deba al descenso del pH por debajo de 10, a partir de la cuarta hora de lixiviación (Vease Anexo F (a)). Este descenso pudo desestabilizar la cuprotetramina en la solución [21], y por tanto detener la acción catalítica de ésta sobre la disolución de oro y plata a partir de la cuarta hora de lixiviación.

También es posible que haya existido una barrera física que limite el contacto de las partículas de los metales preciosos con la solución lixiviante. Para el mineral oxidado esta barrera puede ser simplemente las partículas gruesas de mineral, dentro de las cuales pueden quedar incluidas partículas de oro y plata. Además de esto, para el mineral sulfurado existe la posibilidad de formación de una capa pasivante, tal como FeOOH, producto de la disolución de la pirita [11].

Finalmente, en la figura 16 se comparan los valores totales de consumo de tiosulfato y de disolución de oro y plata para los ensayos de lixiviación, llevados a cabo con diferentes concentraciones de tiosulfato.

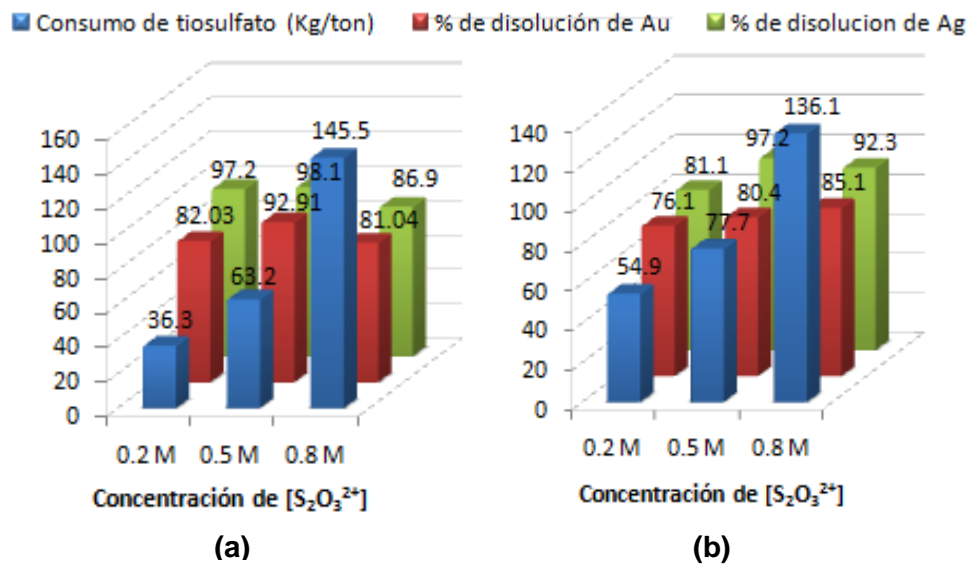
Se observa que para ambos minerales el consumo de tiosulfato aumenta con el incremento de su concentración en la solución lixiviante. Esto posiblemente se deba a que una mayor concentración de iones tiosulfato en solución tiende a desplazar con mayor rapidez la reacción 2 hacia la derecha [25], lo cual toma aún más sentido con el hecho de que durante todo el tiempo de lixiviación hubo iones cobre disponibles para reaccionar con el tiosulfato y formar el complejo cobre – tiosulfato  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ .

La naturaleza metaestable del ion tiosulfato [18] afecta (bajo las condiciones lixiviantes de potencial y pH trabajadas en los experimentos) su estabilidad termodinámica en la solución lixiviante (Véase Anexo E (a)). Indicando que su tendencia es a degradarse en otros compuestos iónicos (tetrionato ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ) y ttrionato ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ )), tal como lo muestra el diagrama Eh-pH. La presencia de compuestos oxidantes como el oxígeno y la cuprotetramina, elevan el potencial del sistema, y por tanto contribuyen en la oxidación de éste [18]; por estas razones el consumo de tiosulfato en cualquiera de las concentraciones ensayadas es relativamente alto, lo cual constituye la mayor limitante de la aplicación industrial de tal reactivo.

En el mineral oxidado se alcanzó la máxima disolución de oro (92.9%) y plata (98.1%) bajo un moderado consumo de tiosulfato para la lixiviación con una

concentración de tiosulfato de 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$ . Por su parte, para el mineral sulfurado el elevado consumo de tiosulfato para la concentración de 0.8 M  $S_2O_3^{2-}$  (Véase Figura 16, (b)), no valida la elevada disolución de oro obtenida. Por lo tanto, la ligera diferencia de disolución de oro entre las lixiviaciones a 0.5 y 0.8 M  $S_2O_3^{2-}$  permite seleccionar con base en el consumo de agente lixivante, la lixiviación con 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$  (con menor consumo de tiosulfato) como la mejor condición de operación para el mineral sulfurado. Además, bajo esta concentración se obtiene la más alta disolución de plata respecto al resto de concentraciones estudiadas. Por lo tanto queda establecida la concentración de 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$  como mejor condición de operación para ambos minerales, debido a la elevada disolución de metales preciosos obtenida bajo un moderado consumo de reactivo.

**Figura 16.** Consumo total de tiosulfato y porcentajes máximos de disolución de oro y plata para la lixiviaciones de (a) mineral oxidado y (b) sulfurado a 1g/L  $Cu^{2+}$ , pH 10 y concentración de tiosulfato variable de 0.2, 0.5 y 0.8 M  $S_2O_3^{2-}$



Fuente: Autores

**5.3.2.2 Variable 2: Concentración de Cobre.** Las condiciones para este segundo estudio fueron pH 10, concentración de tiosulfato 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$  y concentración de cobre variable de 0, 1, 2, y 3 g/L. En las pruebas realizadas el potencial de la solución siempre se mantuvo dentro del rango adecuado de 100-200 mV vs SHE [1] bajo una tendencia creciente del carácter oxidante a lo largo de las 8 horas de lixiviación.

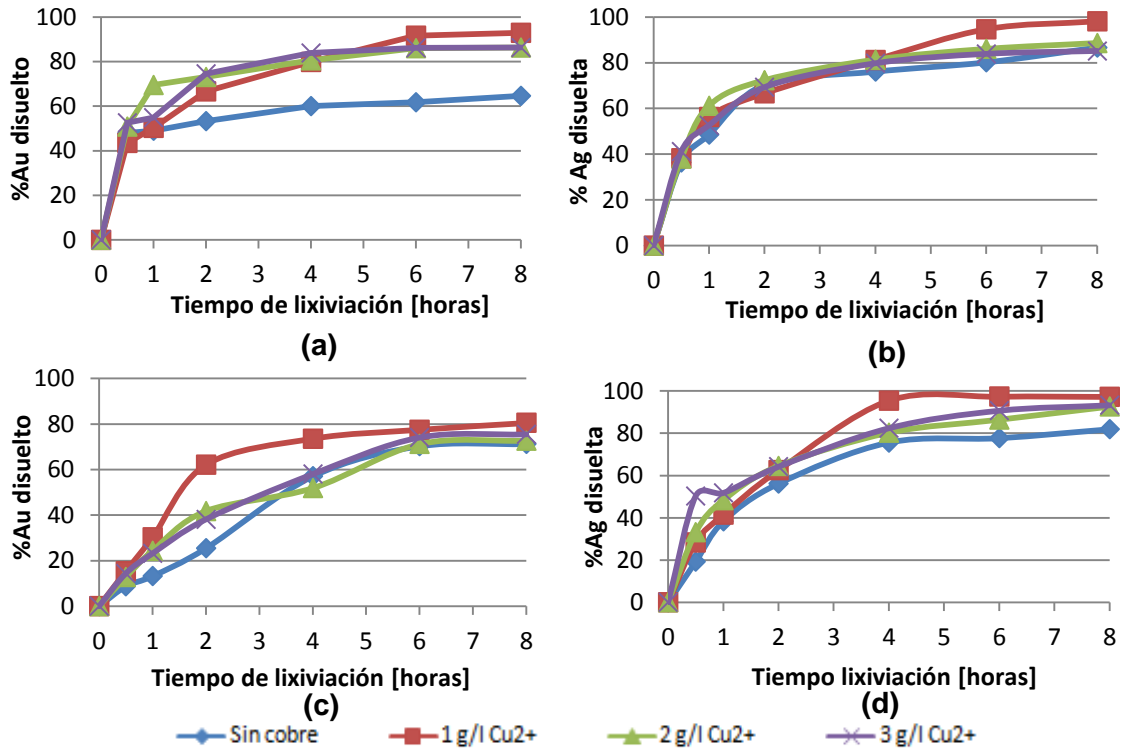
La figura 17 muestra las curvas cinéticas de disolución de oro y plata de los minerales. Las curvas presentan una cinética de disolución rápida en la primera hora de lixiviación del mineral oxidado, y luego tienden a disminuir notablemente durante las 7 horas de lixiviación restantes (Véase Figura 17 (a, b)).

En el mineral oxidado la cinética de disolución para las pruebas con 1, 2 y 3 g/L de  $Cu^{2+}$  presentaron comportamientos similares (Véase Figura 17 (a y b)) tanto del oro como la plata; sin embargo en la disolución de oro para la prueba sin cobre, la cinética decayó considerablemente a partir de la primera hora de lixiviación, alcanzándose el más bajo porcentaje de disolución (Ver Figura 17 (a)).

Por su parte, para el mineral sulfurado, la cinética de disolución de oro se hace lenta a partir de las 2 horas de lixiviación con 1 g/L  $Cu^{2+}$ , y a partir de, aproximadamente las 6 horas de lixiviación con el resto de concentraciones de cobre estudiadas. Por su parte, la cinética de disolución de plata para todas las concentraciones de cobre estudiadas tiende a detenerse al cabo de las 4 horas de lixiviación.

Además, se puede observar que bajo una concentración de 1 g/L  $Cu^{2+}$ , la cinética de disolución de los metales preciosos es más rápida respecto a las demás concentraciones estudiadas, presentando el más alto porcentaje de disolución de oro (80.4%) y plata (97.2%) al cabo del tiempo de lixiviación.

**Figura 17.** Cinética de lixiviación de oro y plata en el (a, b) mineral oxidado y (c, d) mineral sulfurado, bajo condiciones de operación de 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$ , pH = 10 y concentración de cobre variable de 0, 1, 2 y 3 g/L  $Cu^{2+}$ .



**Fuente:** Autores

La cinética de disolución en cada caso se pudo haber ralentizado posiblemente debido a la inestabilidad de la cuprotetramina, gracias a la disminución del pH de la solución lixivante (Véase Anexo F (b)), alrededor de los tiempos mencionados anteriormente. La ausencia de esta, impide efectuar el ciclo catalítico mostrado en la figura 1, y por tanto hace más lenta la disolución de los metales preciosos.

La disminución de la cinética de disolución se puede atribuir también a la inclusión de las partículas de oro y plata en los gruesos del mineral oxidado y posible formación de capas pasivas de  $FeOOH$  en la superficie de los metales preciosos del mineral sulfurado por degradación de la pirita [11].

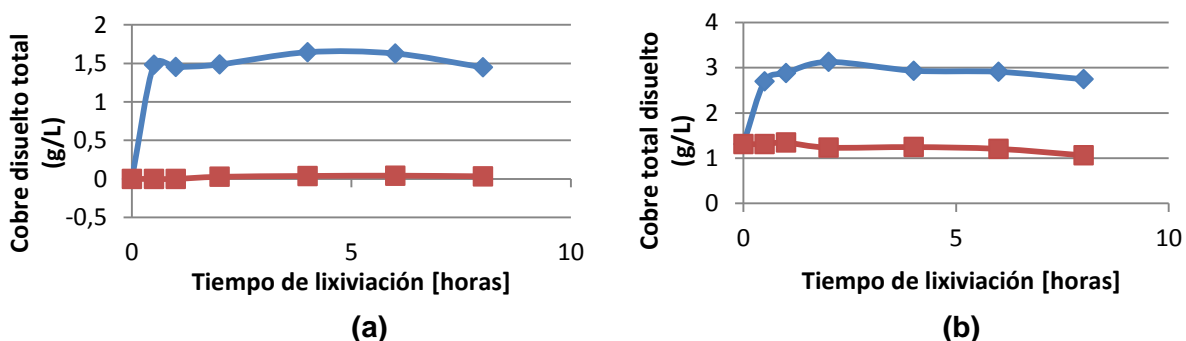
En los ensayos llevados a cabo sin adición inicial de cobre se evitó la formación de la cuprotetramina, responsable de catalizar la oxidación del oro. De tal manera, el oro fue únicamente oxidado por el oxígeno disuelto en solución [18], bajo una menor velocidad de disolución que en los otros ensayos.

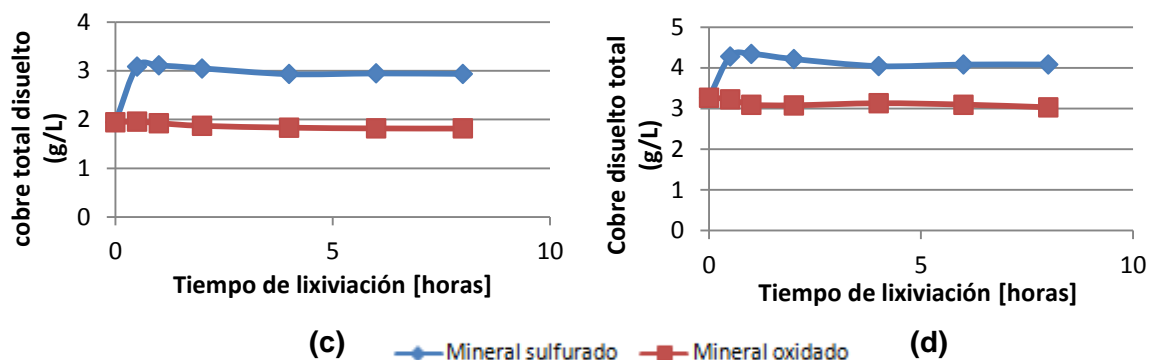
Sin embargo, para el caso de la lixiviación del mineral sulfurado, sin cobre inicial, las cinéticas de lixiviación fueron sólo ligeramente más lentas que en los otros ensayos (con cobre inicial), debido a la formación de la cuprotetramina (responsable de catalizar la oxidación de oro [18]) a partir del cobre disuelto desde la calcopirita y enargita asociada al mineral sulfurado (Véase Figura 18).

Por su parte, la disolución de la plata no fue aparentemente afectada por la ausencia de cobre inicial en solución. Los potenciales de la solución medidos entre 100 y 200 mV vs SHE y pH 10 indican la estabilidad del complejo plata-tiosulfato (Véase anexo E (c)), evidenciando que, la oxidación de la plata se pudo haber dado por la presencia de algún otro agente oxidante como el oxígeno [27].

En las demás pruebas realizadas, la concentración de cobre se mantuvo constante para el mineral oxidado; en cambio para el mineral sulfurado la concentración aumentó aproximadamente 1.4 g/L (a cada concentración de cobre ensayada) debido a la disolución del cobre presente en las especies sulfuradas (calcopirita y enargita). Ésto no afectó el efecto catalítico del cobre, y por tanto no infirió sobre la detención de la cinética de disolución del oro y plata.

**Figura 18.** Variación de la concentración de cobre durante la lixiviación de los minerales a (a) 0, (b) 1, (c) 2 y (d) 3 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ .





**Fuente:** Autores

En la figura 19, se comparan los valores totales de consumo de tiosulfato con los de disolución de oro y plata. Se observa que el aumento de la concentración de cobre en la solución lixiviante, incrementa el consumo de tiosulfato durante la lixiviación de ambos minerales. Esto se debe fundamentalmente a que la concentración de la cuprotetramina, responsable de oxidar el tiosulfato a politionatos [18], aumenta con el incremento de la concentración de cobre en solución.

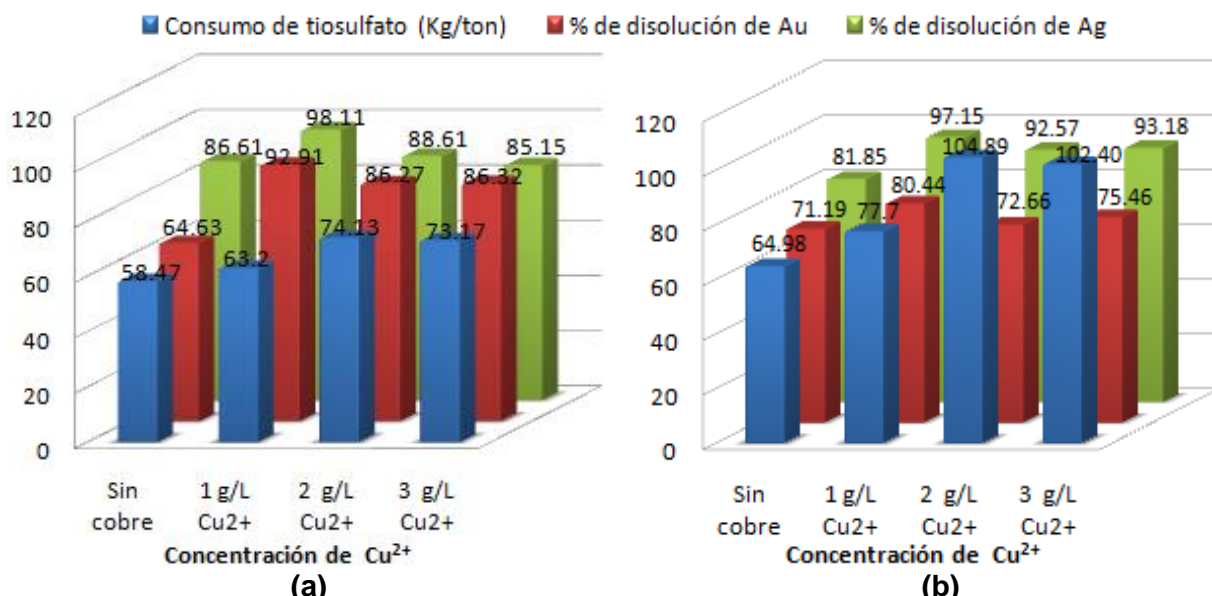
En ausencia de cobre durante la lixiviación del mineral oxidado, el consumo de tiosulfato es principalmente debido al oxígeno disuelto en solución [20]. Esto indica que, aún en ausencia del complejo cuprotetramina, el tiosulfato tiende a oxidarse y ser inestable bajo los potenciales trabajados de 100-200 mV vs SHE (Véase anexo E (a)).

También se puede observar que el consumo de tiosulfato en la lixiviación del mineral sulfurado supera el consumo en el mineral oxidado (para todas las concentraciones), debido al aumento de la concentración de la cuprotetramina por disolución de cobre desde el mineral sulfurado (de la calcopirita-enargita). Esto conlleva a un aumento de la oxidación de tiosulfato por el aumento de la cuprotetramina presente en solución [17].

Teniendo en cuenta estos resultados, se seleccionó 1 g/L como la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  más adecuada para la lixiviación de los dos minerales. Con tal

concentración de cobre se alcanzaron las mayores disoluciones de metales preciosos, a la vez que el consumo de tiosulfato no fue excesivo.

**Figura 19.** Consumo total de tiosulfato y porcentajes máximos de disolución de oro y plata para la lixiviaciones de (a) mineral oxidado y (b) sulfurado a concentración de tiosulfato de 0.5 M , pH 10 y concentración de cobre variable de 0,1, 2 y 3 g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Fuente:** Autores

**5.3.2.3 Variable 3: pH.** Las condiciones para este tercer estudio fueron concentración de tiosulfato 0.5 M  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , concentración de cobre 1g/L y pH variable de 9, 10 y 11. En las pruebas realizadas el potencial de la solución siempre se mantuvo dentro del rango adecuado de 100-200 mV vs SHE [1]. Durante la lixiviación a pH 9, el potencial de la solución tendió a descender mostrando un comportamiento reductor; mientras que a pH 10 y 11, aumentó progresivamente con el tiempo mostrando un carácter oxidante (útil en la disolución de oro e inútil en el consumo de tiosulfato) (Véase Anexo G).

La figura 20 muestra las curvas cinéticas de disolución de oro y plata de los minerales. Se puede observar que la cinética de disolución de oro y plata en el mineral oxidado es rápida hasta aproximadamente la primera media hora de lixiviación, y luego tiende a disminuirse a través del tiempo. La cinética de disolución de oro en las lixiviaciones a pH 9 y 11 tiene un comportamiento similar a partir de la media hora de lixiviación, sin embargo, a pH 11 se alcanza una mayor disolución de oro.

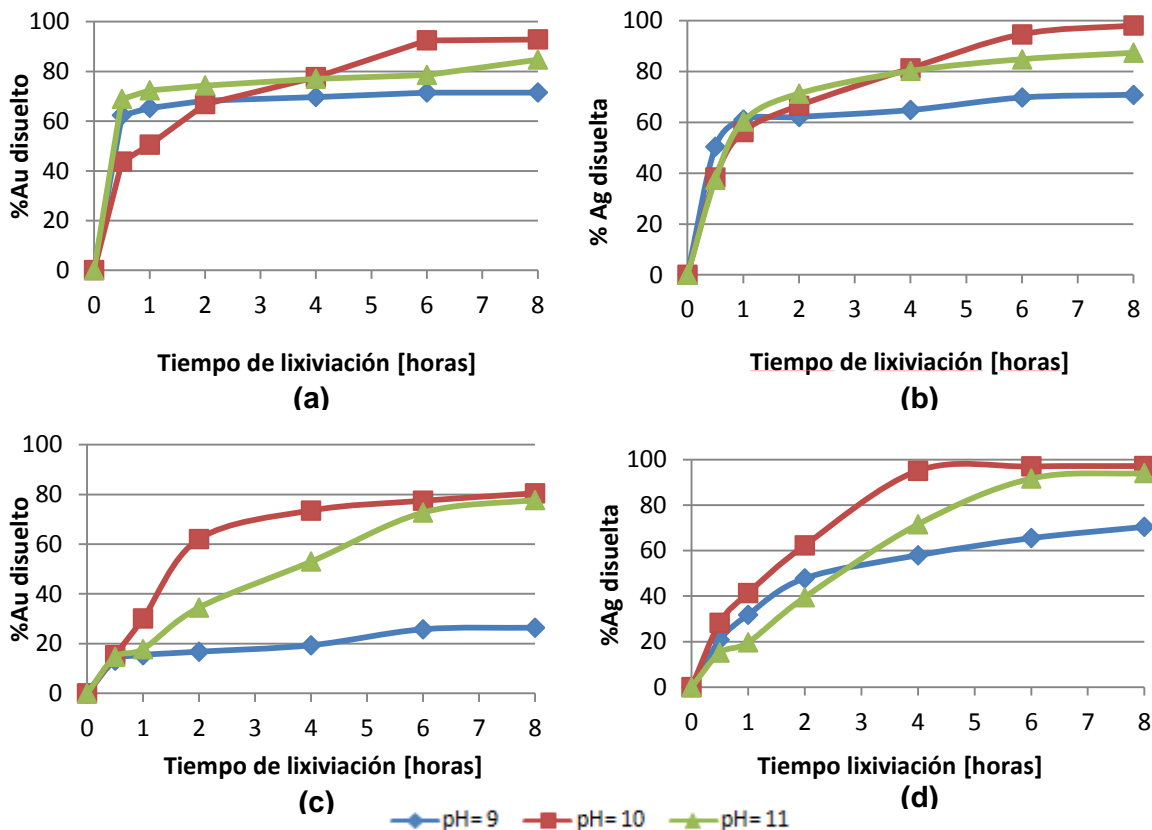
En los primeros tiempos de lixiviación la disolución de oro para un pH 10 fue inferior que la de los ensayos con los otros pH. No obstante, la cinética de disolución fue más rápida desde la primera hora de lixiviación logrando el mayor porcentaje de oro disuelto.

Para la plata, en la primera hora de la lixiviación, la cinética de disolución fue similar para los tres valores de pH estudiados. Luego, a partir de esta primera hora de lixiviación, fue superior bajo un pH de 10, que para los pH de 9 y 11.

Para el mineral sulfurado, las curvas cinéticas tuvieron mayores diferencias. Para un pH 9, la cinética de disolución de oro fue rápida durante la primera media hora de lixiviación y luego ésta cayó notablemente, alcanzándose tan solo 26.41% de Au disuelto. Para un pH de 11, la cinética de disolución fue moderadamente rápida durante las primeras 6 horas de lixiviación, y posteriormente cayó al finalizar el periodo de 8 horas. Por su parte, la cinética para un pH de 10, resultó ser la más rápida, alcanzando una elevada disolución de oro durante las primeras 2 horas, no obstante a partir de dicho tiempo la cinética cayó bruscamente, obteniéndose al final un valor de disolución de oro parecido al del ensayo realizado con pH de 11 (80 % aproximadamente).

Para la plata, de forma general se puede decir que el comportamiento de las curvas cinéticas fue parecido a las de disolución de oro, con la diferencia de que las disoluciones finales fueron mayores (70%, 95% y 97%, para valores de pH de 9, 10 y 11 respectivamente) que las del oro.

**Figura 20.** Cinética de lixiviación de oro y plata en el (a, b) mineral oxidado y (c, d) mineral sulfurado, bajo condiciones de operación de 0.5M, 1 g/L  $\text{Cu}^{2+}$  y pH variable de 9, 10 y 11.



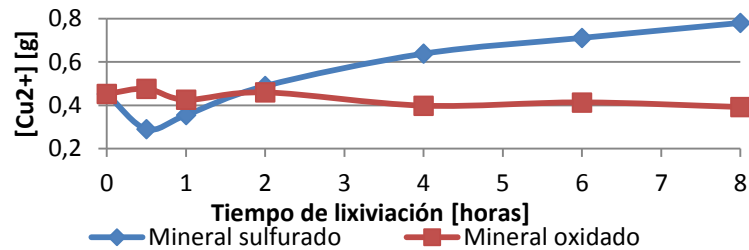
**Fuente:** Autores

En el mineral oxidado, la cinética de lixiviación a pH 10 pudo haberse afectado principalmente por la disminución del pH desde la cuarta hora de lixiviación (Véase Anexo F (c)), donde la cuprotetramina tiende a desaparecer, e inhibir por tanto el efecto catalítico de ésta sobre la disolución de los metales preciosos[21].

En la figura 21 se presenta la variación de  $\text{Cu}^{2+}$  con el tiempo para los ensayos realizados a pH 9. Se observa que para el mineral sulfurado, se precipita cerca del 36 % del ion  $\text{Cu}^{2+}$ , posiblemente como  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ , dado que tales fases son estables a las condiciones del ensayo (Véase Anexo E (d)). Estos compuestos pueden ser los causantes de la pasivación del mineral [10]. Además a este pH no

es estable la cuprotetramina, sino el complejo cobre-tiosulfato  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ . Es decir, que a pH 9 se pierde el efecto catalítico del cobre.

**Figura 21.** Variación de la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  durante 8 horas de lixiviación a pH 9.



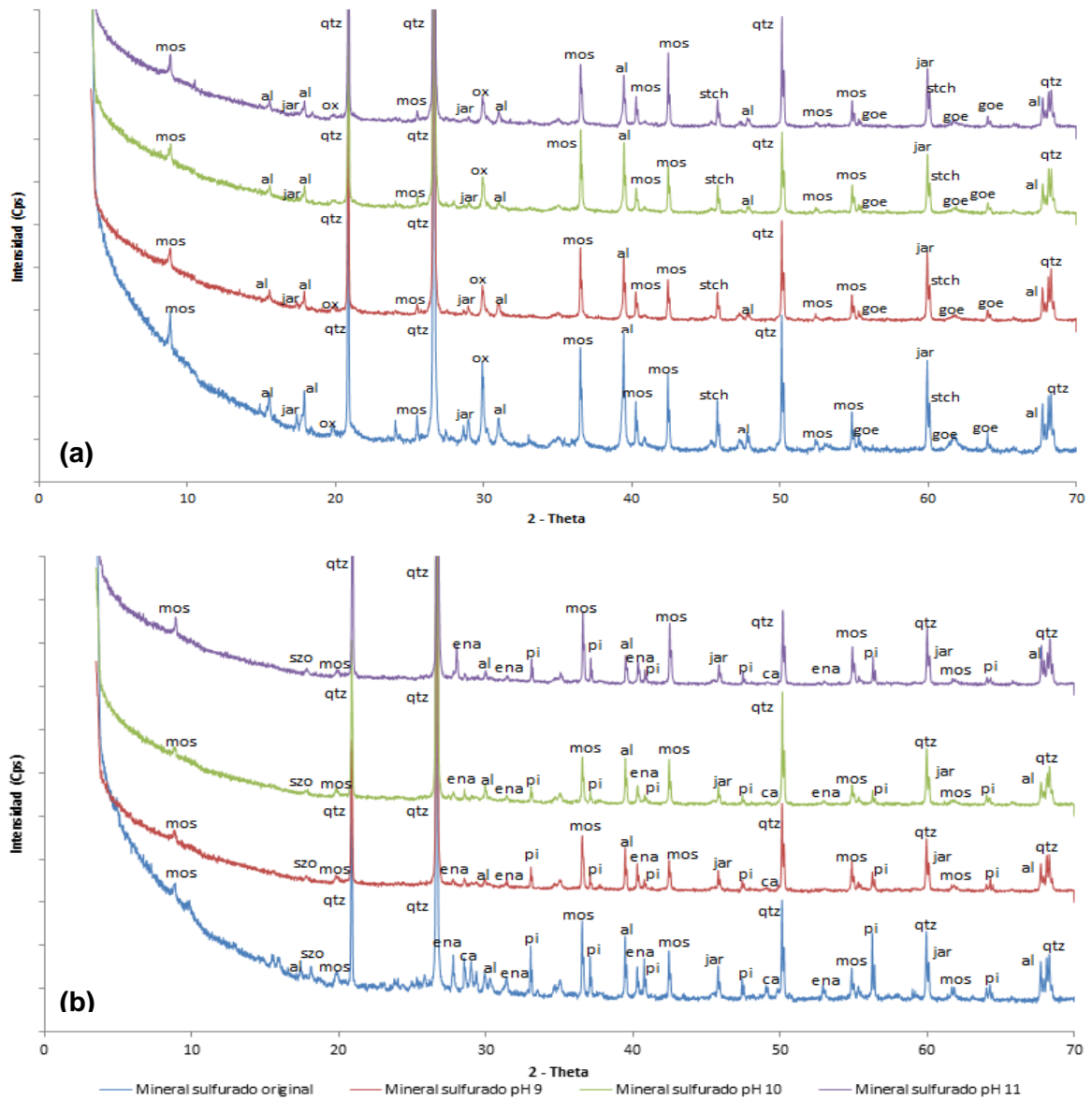
**Fuente:** Autores

Por su parte, para valores de pH 10 y 11, los diagramas Eh-pH (Véase Anexo E (d)) indican que el complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  es estable. Sin embargo, el exceso de iones  $\text{OH}^-$  es desfavorable para la reacción de regeneración de la cuprotetramina (reacción 3). Esto explicaría la mayor disolución de metales preciosos a pH 10.

En la figura 22 se comparan los difractogramas de los minerales originales con las colas de lixiviación para los ensayos llevados a cabo con diferentes valores de pH. Para el mineral oxidado (Figura 22 (a)) no es evidente la formación de nuevas fases cristalinas, lo cual concuerda con la ausencia de cambio de coloración del mineral por efecto de la lixiviación (Véase anexo C).

Por el contrario, los difractogramas para el mineral sulfurado (Figura 22 (b)) indican la disolución de los sulfuros metálicos (pirita, enargita y calcopirita). Aunque los difractogramas de las colas no evidencian formación de nuevos compuestos, es probable la precipitación de hierro en forma de óxidos amorfos [11], dado el notable cambio en la coloración del mineral, pasando de color grisáceo a café (Véase anexo C).

**Figura 22.** Difractogramas de minerales (a) oxidado y (b) sulfurado antes y después de lixiviar en pH 9, 10 y 11 (especies mos-moscovita, qtz-cuarzo, pi-pirita, ca-calcopirita, en-enargita, jar-jarosita, ox-óxido de hierro, al-alunita y goe-goethita).



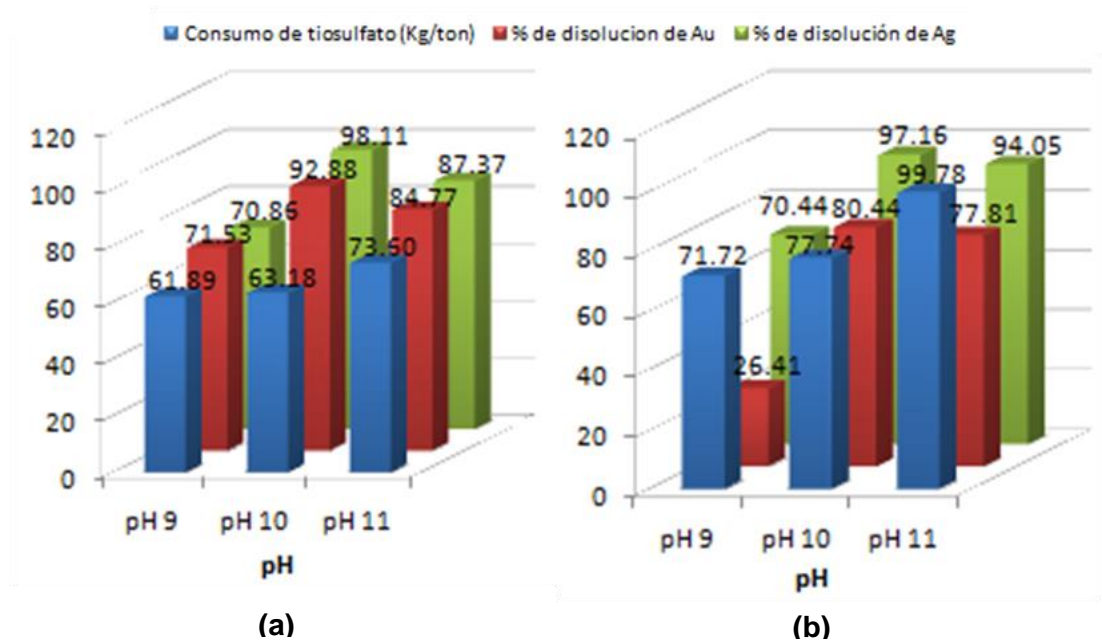
**Fuente:** Difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE

En la figura 23 se comparan los valores totales de consumo de tiosulfato con los de disolución de oro y plata. Los resultados obtenidos muestran que el incremento

de pH (de 9 a 11) aumenta el consumo de tiosulfato. Esto se debe fundamentalmente a la rápida oxidación del tiosulfato con el incremento de la estabilidad termodinámica del complejo cuprotetramina en la solución lixiviante [20], lo cual está relacionado con el aumento del campo de estabilidad de dicho complejo en el diagrama Eh-pH (Véase anexo E (d)) al aumentar el pH.

Teniendo en cuenta que a pH 10 se obtienen las mayores disoluciones de oro y plata para ambos minerales, además de consumos moderados de tiosulfato, se establece dicho pH como el más adecuado para la lixiviación.

**Figura 23.** Consumo total de tiosulfato y porcentajes máximos de disolución de oro y plata para la lixivaciones de (a) mineral oxidado y (b) sulfurado a concentración de tiosulfato de 0.5 M , concentración de cobre de 1g/L y pH variable de 9, 10, 11.



**Fuente:** Autores

## 5.4 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LIXIVIACIÓN CON CIANURO Y TIOSULFATO

En la figura 24 se comparan las curvas cinéticas de lixiviación de los minerales con cianuro y tiosulfato, teniendo en cuenta los mejores resultados del estudio de lixiviación con tiosulfato, obtenidas bajo las siguientes condiciones: 0.5 M tiosulfato, 1 g/L  $\text{Cu}^{2+}$  y pH 10.

De los resultados obtenidos se puede visualizar que la cinética de disolución de oro y plata con tiosulfato superó completamente la obtenida por cianuración para ambos minerales.

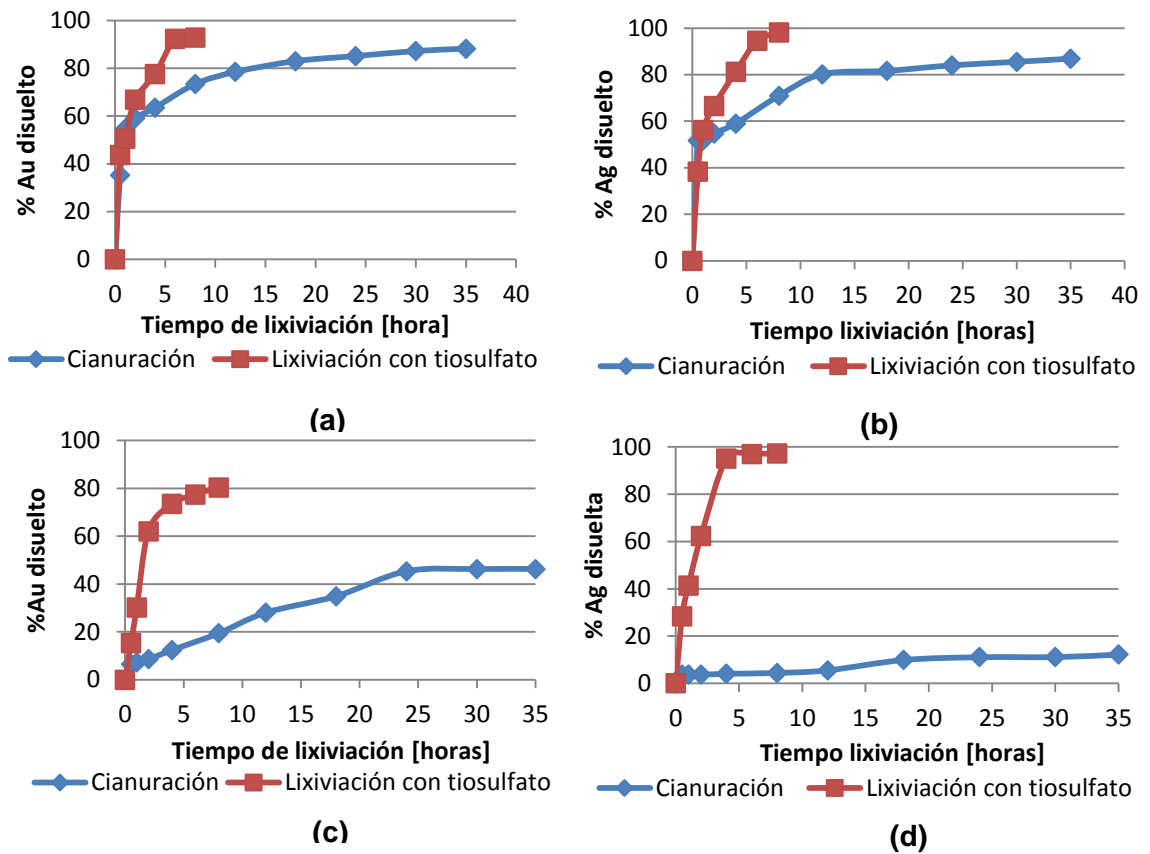
El mineral oxidado, presentó una máxima disolución de oro de 92.9% y de plata de 98.1% para un tiempo de lixiviación con tiosulfato de 8 horas, mientras que para un periodo de 35 horas de lixiviación con cianuro se alcanzó una disolución de 88.2% de oro y 86.9% de plata. Esto se debe fundamentalmente al efecto catalítico del cobre en la disolución con tiosulfato [7]. Dado que en ausencia del catalizador la cinética de lixiviación con tiosulfato hubiese sido menor a la de la cianuración.

Por su parte, el mineral sulfurado presentó una máxima disolución de oro de 80.4% y de plata de 97.1% para un tiempo de lixiviación con tiosulfato de 8 horas, mientras que para un periodo de 35 horas de lixiviación con cianuro se alcanzó una disolución de tan solo el 46.3% de oro y 12.1% de plata.

Esta gran diferencia de disolución de los metales recae en la capacidad del tiosulfato de disolver el oro y la plata encapsulados en los sulfuros. La reducción de los picos de intensidad del difractograma del mineral lixiviado a pH 10 respecto al mineral original (Véase Figura 22 (b)) indica la degradación de los sulfuros [11] presentes en el mineral. Esto permitió liberar y exponer el oro y la plata para luego ser disueltos por la solución lixivante de tiosulfato. Aunque por otro lado, la degradación de los sulfuros generaron posibles capas pasivantes de compuestos

de hierro sobre las partículas de oro y plata, ralentizándose así la disolución de éstos a partir de las 2 y 4 horas de lixiviación del oro y la plata respectivamente.

**Figura 24.** Cinética de lixiviación de oro y plata con tiosulfato y cianuro para (a, b) mineral oxidado y (c, d) mineral sulfurado.



**Fuente:** Autores

Finalmente, en la tabla 6 se comparan los consumos totales de los agentes lixiviantes por tonelada de mineral.

En primera instancia se puede observar que el consumo de reactivo lixiviante en ambos casos fue mayor para el mineral sulfurado que para el oxidado, debido fundamentalmente a la presencia de sulfuros que se encargan de aumentar el consumo de tiosulfato [10], y de los elemento consumidores del cianuro (Cu, Zn y As)[6].

Por otro lado, se puede observar que el consumo de reactivo es ampliamente mayor en la lixiviación con tiosulfato que con cianuro, debido a la alta metaestabilidad y sensibilidad del tiosulfato a ser degradado por los agentes oxidantes (cuprotetramina y oxígeno) presentes en solución [18].

**Tabla 6.** Consumo de agentes lixiviantes (cianuro y tiosulfato) por tonelada de mineral.

	<b>Kg NaCN/ton mineral</b>	<b>Kg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ton mineral</b>
<b>Mineral sulfurado</b>	6.000	77.74
<b>Mineral oxidado</b>	1.634	63.18

**Fuente:** Autores

## 6 CONCLUSIONES

- ✓ Mediante las pruebas de caracterización aplicadas se pudo confirmar la naturaleza sulfurada y oxidada de los minerales. Se estableció la refractariedad del mineral sulfurado debido a la presencia de elementos consumidores de cianuro como Cu, As, Sb, Mn, Zn y Fe; y la baja lixiviabilidad de oro y plata por inclusión de estos en sulfuros tales como pirita, enargita, y calcopirita. Por su parte, el mineral oxidado resultó ser de fácil lixiviación debido a la ausencia de cianicidas y el gran porcentaje de oro y plata libres presentes en el mineral.
- ✓ Con base en las variables estudiadas de concentración de tiosulfato, concentración de cobre y pH, se observó que las mejores condiciones de lixiviación fueron 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$ , 1 g/L  $Cu^{2+}$  y pH de 10; alcanzándose disoluciones de oro y plata de 80.44% Au y 97.15% Ag para el mineral sulfurado y 92.91% Au – 98.11% Ag para el mineral oxidado.
- ✓ Para el mineral sulfurado, se obtuvo un aumento notable de la disolución de los metales preciosos en la lixiviación con tiosulfato, respecto al cianuro. Pasándose de 46.3 % Au y 12.1% Ag para la cianuración a 80.4 Au y 97.1 %Ag para lixiviación con tiosulfato. Lo cual es debido a la destrucción de los sulfuros por el tiosulfato.
- ✓ A pesar de la alta y rápida disolución de los metales preciosos mediante la lixiviación con tiosulfato, se presentó un gran consumo de tiosulfato (77.74 y 63.18 kg  $(NH_4)_2S_2O_3$ /ton mineral, para los minerales sulfurado y oxidado respectivamente) que indicó su reducida viabilidad como aplicación industrial en procesos de lixiviación de oro y plata desde sus minerales,

## 7 RECOMENDACIONES

- ✓ Estudiar la generación IN-SITU de tiosulfato por la adición de sulfuro elemental o sulfuro de sodio, con el fin de contrarrestar su alto consumo durante la lixiviación.
- ✓ Estudiar la adición de reactivos como sulfito o EDTA que disminuyan la degradación de tiosulfato en la solución lixivante.
- ✓ Llevar a cabo un estudio sobre el efecto del oxígeno disuelto en el proceso de lixiviación de los minerales con tiosulfato como agente lixivante, con el fin de reducir la degradación de este último.
- ✓ Estudiar el efecto catalítico de otros elementos como el níquel en la disolución de oro y plata, y degradación de tiosulfato.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Abbruzzese C. Fornari P. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. Istituto per il Tratamento dei Minerali, Roma, Italia. Hydrometallurgy, Elsevier. 1995. pp 265 – 276.
- [2] ASTM C136 - 06 Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates. 2006.
- [3] ASTM E 400-71 Standard Test Method for spectrographic analysis of ores, minerals and rocks by the fire assay perconcentration technique. 1988.
- [4] Aylmore M.G. Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper amoniactal thiosulphate leaching. CSIRO Division of Minerals. Australia. Minerals Engineering, Pergamon. 2001, pp 615 - 637.
- [5] CDMB. Corporación Autónoma Regional para la defensa de la meseta de Bucaramanga. Curso de capacitación para los laboratoristas de Vetas y California. 2008.
- [6] Cornejo F.L. Spottimood D.J, Aspectos fundamentales del proceso de cianuración de oro. Revista Minerales. Vol 41.1984.
- [7] Delgado, E.D., Michel, D., 2010. Lixiviación de minerales de oro con el uso de tiosulfato: Tecnología alterna a la cianuración de minerales de oro. Rev. Del Instituto de Investigación (RIIGEO), FIGMMG-UNMSM, Perú. 2010. Vol. 13, N° 26, p 67.
- [8] Domic Mihovilovic, E. M. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. Santiago de Chile. 2001.
- [9] Dunne. R. Flotation of gold and gold-bearing ores. Newmont, Australia. Elsevier. 2005.

- [10] Feng D. y Van Deventer J.S.J. Effect of Sulfides on Gold Dissolution in Ammoniacal Thiosulfate Medium. The University of Melbourne. Metallurgical and materials transactions B. Australia. Volume 34, Number 1. 2003. pp 1 – 9.
- [11] Feng D., Van Deventer J.S.J. Amoniactal thiosulphate leaching of gold in the presence of pyrite. Department of chemical engineering, University of Melbourne, Australia. Hidrometallurgy, Elsevier. 2006.
- [12] Internet, consultores metalúrgicos. Capitulo 2: Minerales oxidados. 2010 [internet]. Disponible en: <http://teomallqui.com/Cap2.1mineoxi.pdf>. Último acceso: 20 de febrero de 2013.
- [13] Internet, consultores metalúrgicos. Capitulo 6: Lixiviación industrial con cianuro y con tiosulfato. 2010. [internet] Disponible en: <http://teomallqui.com/Cap6.oroindu.pdf>. Último acceso: 20 de febrero de 2013.
- [14] Jeffrey M.I., Breuer P.L. Copper catalyzed oxidation of thiosulphate by oxygen in gold leach solutions. Monash University, Australia. Minerals engineering, Pergamon. pp 21 – 30.
- [15] Jeffrey M.I., Breuer P.L., and W.L. Choo. A Kinetic Study That Compares the Leaching of Gold in the Cyanide Thiosulfate, and Chloride Systems. 2001.
- [16] La Brooy S.R, Linge H.G y Walker G.S. Review of gold extraction from ores. Minerals engineering, Australia. Elsevier science Ltda. 1994, pp. 1213-1241.
- [17] Lorenzen L. Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment. University of Stellenbosch. Minerals engineering, 1995. Vol 8, No 3, pp. 247-256.
- [18] Mendoza B.A, Pinzón P.M. Lixiviación de minerales auroargentíferos mediante la utilización de tiosulfato de amonio. Bucaramanga, Proyecto de grado UIS, Departamento de ingeniería Metalúrgica, 1993

- [19] Muir, D. M. Aylmore M.G., 2005. Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores. Parker, A.J CRC for hydrometallurgy, CSIRO Minerals, Perth, Australia. Elsevier-2005, pp. 541- 556.
- [20] Muir, D. M., Aylmore, M.G. Thiosulphate leaching of gold - a review. CSIRO Division of Minerals. Australia. Minerals Engineering, Elsevier-2001, pp. 135 - 174.
- [21] Navarro, D., Villareal, A. Lixiviación de oro con tiosulfato de amonio catalizado con ion cúprico desde un concentrado polimetálico. Universidad de Santiago de Chile y del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España. 2001.
- [22] Nicol M.J; Zangh S. An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions; Alkaline solutions. Kluwer Academic Publishers, Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 767–775, pp 1 - 9.
- [23] Patiño Pallares, C.A. Mejoramiento del control químico analítico en la extracción metalúrgica del oro y de la plata en los laboratorios del grupo de investigaciones en minerales, biohidrometalurgia y ambiente de la UIS. – Bucaramanga. Proyecto de grado UIS Escuela de química. 2004.
- [24] Rath R.K, Hiroyoshi M. Amoniocal thiosulphate leaching of gold ore. School of engineering, Hokkaido University, Japon. EJMP&EP. Vol 3, No 3. 2003. pp 344-352.
- [25] Senanayake, G. The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold. A.J. Parker Cooperative Research Centre for Hydrometallurgy. Department of Mineral Science and Extractive Metallurgy. 2005. Volume 38, Number 4. WA-6150, Australia, pp. 5 – 8.
- [26] Welcher F.J., Howell F.N. Standard methods of chemical analysis. New York: Robert Krieger, 1975

[27] Zipperian, D., Raghavan and Wilson J.P. Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulphate leaching from a rhyolite ore. *Hidrometallurgy*. 1998. pp. 361 – 375.

## ANEXOS

### ANEXO A. REACTIVOS Y EQUIPOS

#### Reactivos empleados

Reactivo	Formula química	Especificaciones
Litargirio amarillo	PbO	Suquin-99.95%
Carbonato de sodio	NaCO <sub>3</sub>	Alco-grado comercial
Bórax	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	20mule-team- grado comercial
Harina de trigo	-	-
Arena silíceo	SiO <sub>2</sub>	Lab fundición UIS
Cianuro de sodio	NaCN	Merck/ 97%
Cal hidratada	Ca(OH)	Grado comercial
Nitrato de plata	Ag(NO <sub>3</sub> )	Merck-
Yoduro de potasio	KI	Merck-99.5
Cloruro férrico	FeCl <sub>3</sub>	Merck-98%
Óxido de manganeso	MnO <sub>2</sub>	Merck-90-95%
Ácido clorhídrico	HCl	Merck/ 37%
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Merck/65%
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck/ 98%
Ácido oxálico	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	J.T Baker /99.9%
Tiosulfato de amonio	NH <sub>4</sub> (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Merck / 98%
Sulfato de cobre	CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	Merck /99%
Yodo bisublimado	I <sub>2</sub>	Carlo-erba- 99.9%
Solución de amoníaco	NH <sub>4</sub> (OH)	Merck / 25%
Almidón	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Merck
Acido salicílico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	J.T Baker-99.7%
Óxido arsenioso	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich-99%
Hidróxido de sodio	Na(OH)	Merck-99%

## Equipo y materiales

Equipo / Material	Aplicación
Balanza analítica. Metter Toledo, AB204 ( 0.1 mg )	Pesar reactivos y muestras sólidas
Hornos mufla	Tostación, fundición y copelación
Estufa eléctrica Heraeus –T 5050	Secado de colas de lixiviación.
Plancha de calentamiento y agitación eléctrica SCHOTT – D-55122	Calentar y agitar soluciones durante lixiviación diagnóstico y digestión de los doré.
Agitador RO-TAP	Tamizado de minerales
Agitadores mecánicos (vidrio y acero)	Agitación de soluciones lixiviantes.
Motores de agitación Janke & kunnel RE 16.	Fuerza impulsora para agitar las soluciones
Espectrofotómetro de absorción atómica modelo 210 VGP, buck scientific.	Análisis de oro, plata y cobre disueltos en soluciones lixiviantes.
Plancha de agitación magnética Metrohm 728.	Preparación de soluciones para yodimetría en el cual se ajusta el pH durante la determinación de tiosulfato libre.
pH-metro Lab 850 – electrodo blue line	Medir el pH de las soluciones lixiviantes.
Potenciómetro Lab 850 Ag/AgCl <sub>2</sub>	Medir potencial de la soluciones lixiviantes
Maquina de rodillos	Agitación de pulpa de cianuración en botella
Molino de bolas	Conminución de minerales
Serie de tamices Tyler	Análisis granulométrico de los minerales
Agitadores magnéticos FM-008	Agitación de solución lixivante inicial y neutralización para titulación.

## **ANEXO B. DETERMINACIÓN DEL TIOSULFATO LIBRE.**

### **Preparación de la solución titulante 0.1 N I<sub>2</sub>.**

- ✓ Pesar 40 gr de yoduro de potasio (grado analítico) e introducirlo en un erlenmeyer de 500 ml con 25 ml de agua destilada.
- ✓ Pesar 12.7 g de I<sub>2</sub> (grado analítico). Transferir al matraz erlenmeyer y agitar hasta que el yodo se disuelva completamente.
- ✓ Disolver completamente el yodo bisublimado agregando aproximadamente 300 ml de agua destilada.
- ✓ Aforar la solución preparada a 1 litro con agua destilada.

### **Preparación de la solución indicadora de almidón soluble.**

- ✓ Pesar 2 gr de almidón soluble (grado analítico) y 0.2 g de ácido salicílico.
- ✓ Disolver el almidón y ácido salicílico en aproximadamente 50 ml de agua destilada hirviendo.
- ✓ Dejar enfriar la solución preparada y aforar en 100 ml con agua destilada. .

### **Procedimiento experimental: titulación de tiosulfato**

- ✓ Tomar una alícuota de 5 ml.
- ✓ Añadir de manera controlada solución de ácido acético al 10% hasta que el pH se disminuya a un valor de 8 (hasta que el color azul de la alícuota desaparezca en su totalidad).
- ✓ Medir el volumen final obtenido (alícuota + solución de ácido acético al 10%).
- ✓ Aforar la solución obtenida a 25 ml con agua destilada.
- ✓ Depositar 10ml de la solución diluida en un Erlenmeyer de 250 ml y añadir 15 gotas de solución indicadora (almidón).
- ✓ Llenar una bureta de 25 ml con la solución titulante (Yodo bisublimado)
- ✓ Dejar caer gota a gota la solución titulante sobre la solución diluida hasta que esta cambie de un color translucido a un color violeta oscuro y logre mantenerse por 30 segundos.

- ✓ Medir el volumen consumido de solución titulante de 0.1 N de yodo.
- ✓ Realizar los cálculos de tiosulfato libre de la siguiente manera,

$$C_{S_2O_3^{-2}} = \frac{2C_{I_2} * V_{I_2}}{V_{S_2O_3^{-2}}} * \left[ \frac{V_{f1}}{V_{i1}} \right] * \left[ \frac{V_{f2}}{V_{i2}} \right]$$

$C_{S_2O_3}$ : Concentración de tiosulfato libre [M].

$C_{I_2}$ : Concentración de solución titulante. [0.05 M].

$V_{I_2}$ : Volumen de solución titulante (yodo bisublimado) consumida [ml].

$V_{S_2O_3}$ : Volumen de la alícuota diluida de [10 ml].

$V_{f1}$ : Volumen de la solución diluida en solución de ácido acético al 10% [ml]

$V_{i1}$ : Volumen alícuota extraída de la solución lixiviante [5 ml].

$V_{f2}$ : Volumen de solución diluida en 25 ml [2 ml de  $V_{f1}$ ].

$V_{i2}$ : Volumen de solución extraída de  $V_{f1}$  [2 ml].

### ANEXO C. MINERALES SULFURADO Y OXIDADO.



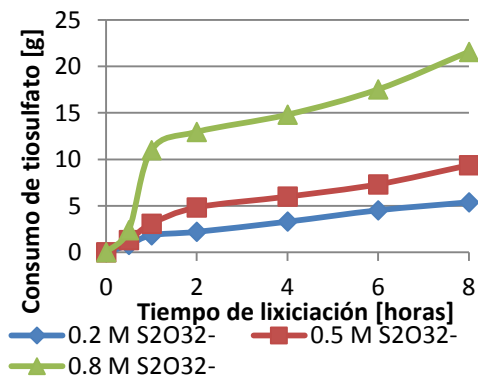
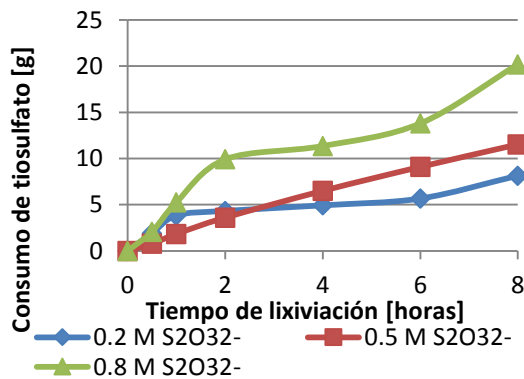
Fuente: Autores

### ANEXO D. CINÉTICAS DE CONSUMO DE TIOSULFATO

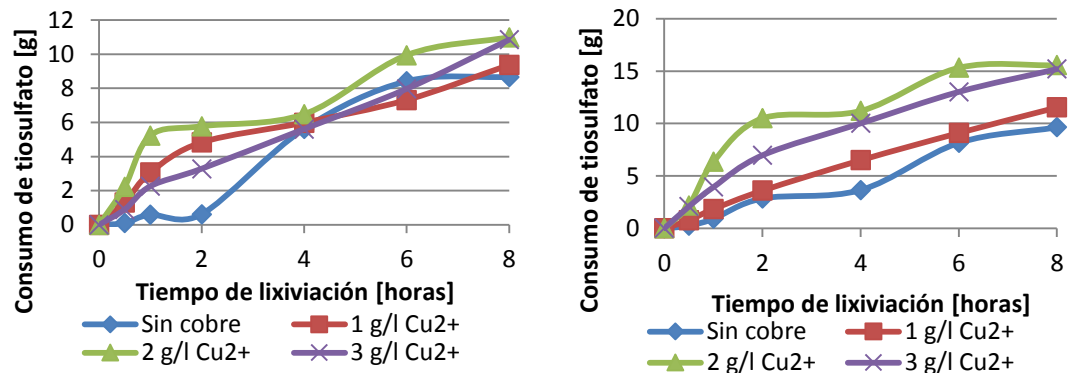
Mineral oxidado

Mineral sulfurado

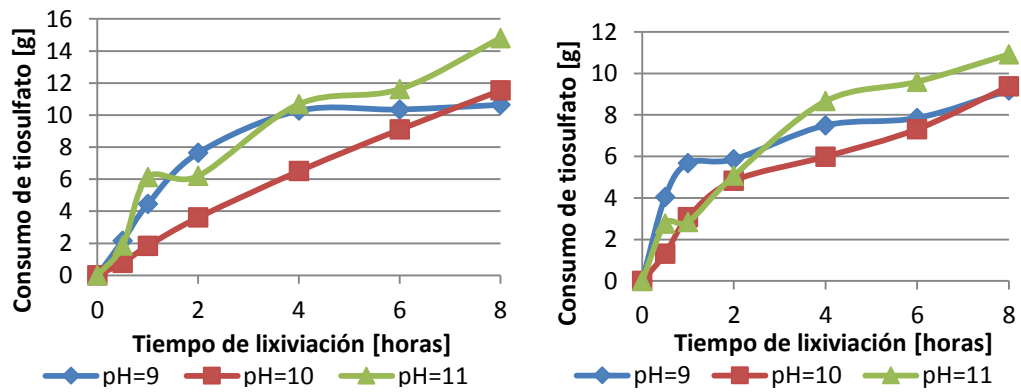
Condiciones: 1g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , pH 10 y concentración tiosulfato  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , variable.



Condiciones: 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$ , pH 10 y concentración de cobre variable.



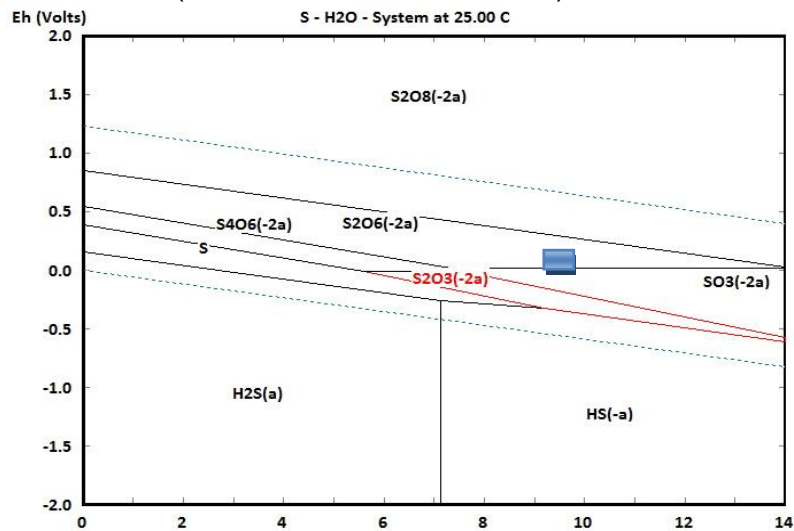
Condiciones: 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$ , 1g/L  $Cu^{2+}$ , pH variable.



Fuente: Autores

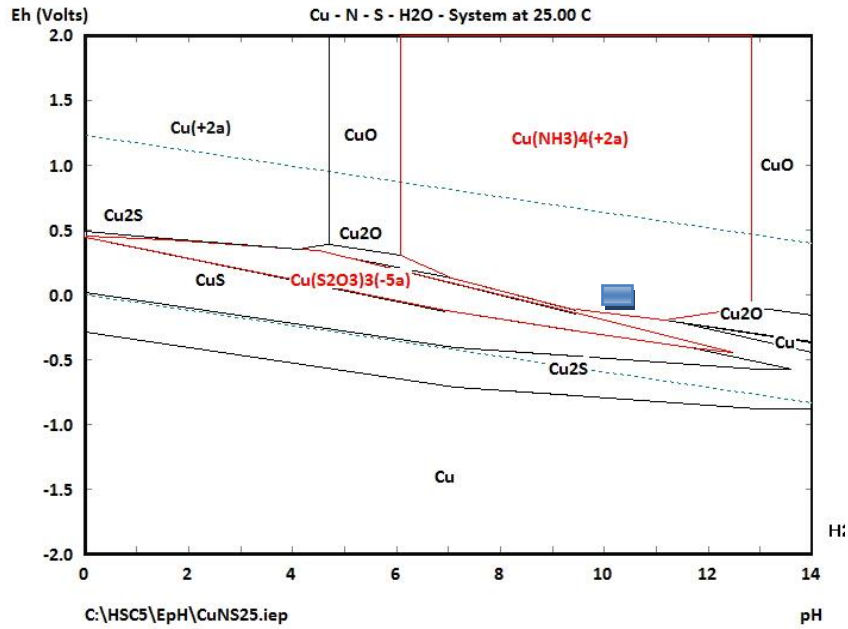
## ANEXO E. DIAGRAMAS Eh-pH

a) Sistema S-H<sub>2</sub>O (Condiciones: 0.5 M  $S_2O_3^{2-}$ )



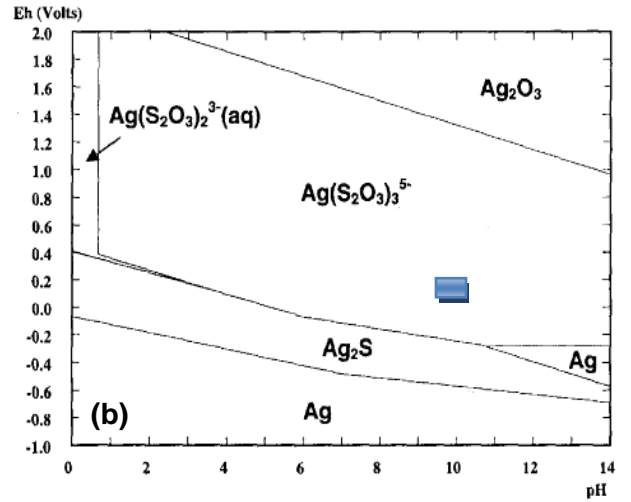
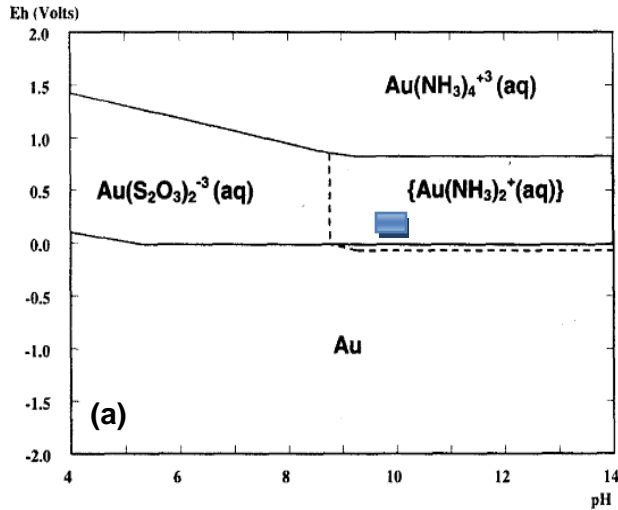
Fuente: Software HSC Chemistry 5.11. Outokumpu

b) Sistema Cu-N-S-H<sub>2</sub>O (Condiciones: 0.5M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 0.57M Cu<sup>2+</sup>, y 6 M NH<sub>3</sub>)



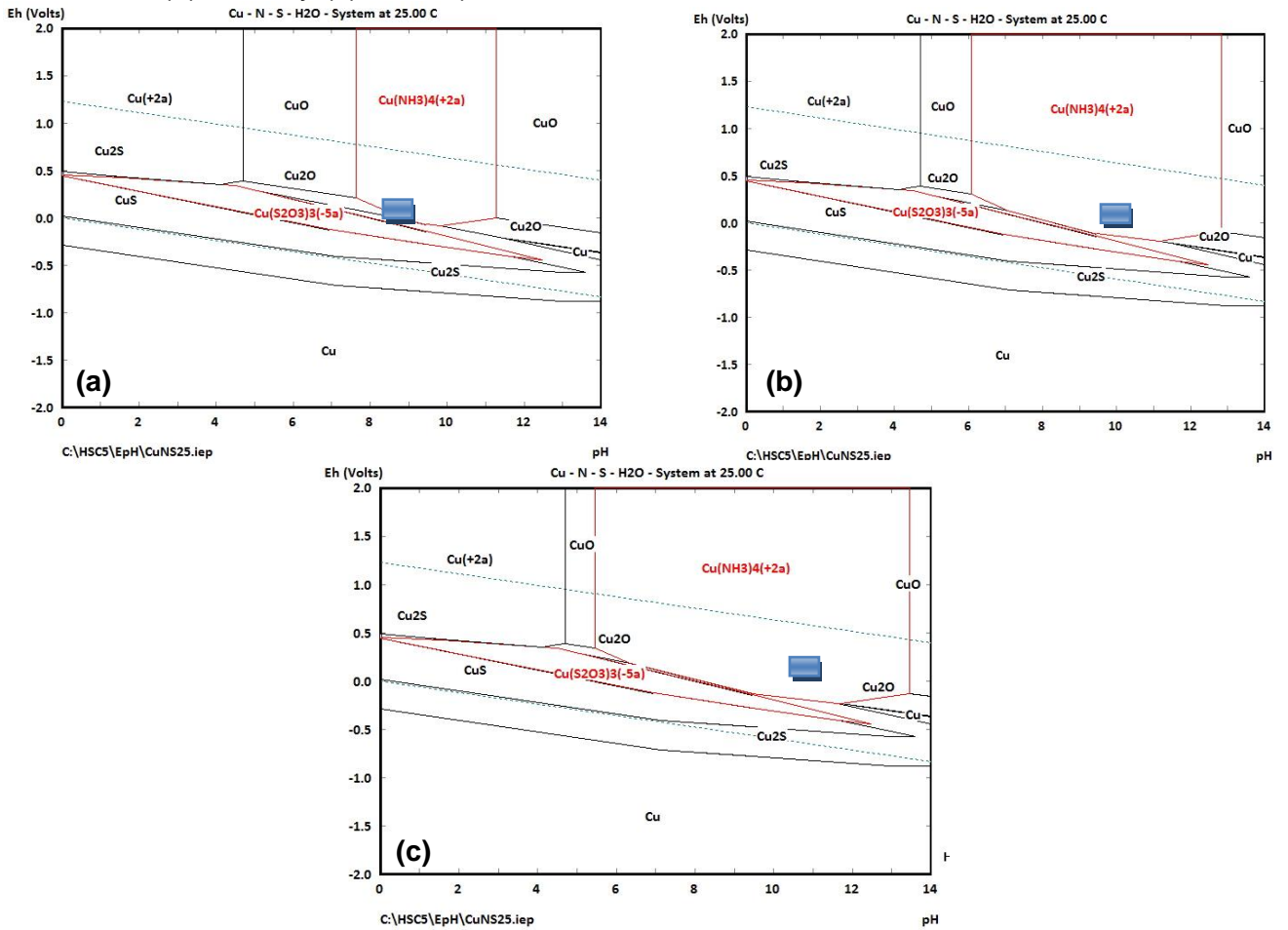
Fuente: Software HSC Chemistry 5.11. Outokumpu

c) Sistema (a) Au-N-S-H<sub>2</sub>O y (b) Ag-N-S-H<sub>2</sub>O: 0.0005M Au, 1 M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 1 M NH<sub>3</sub>, 0.05 M Cu<sup>2+</sup>



Fuente: M.G. Aylmore and D.M. Muir. Thiosulfate leaching of gold- a review. 2001.

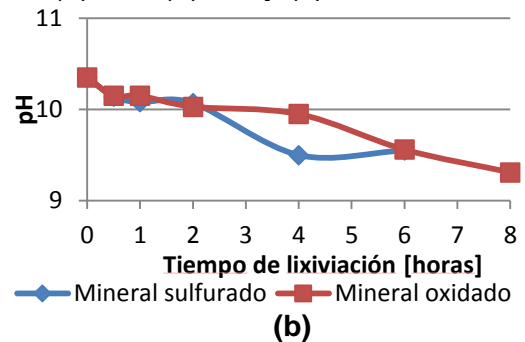
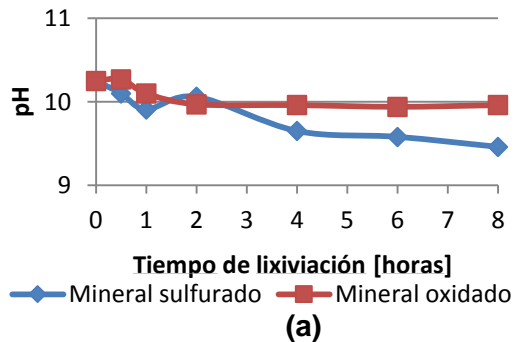
d) Sistema Cu-S-N-H<sub>2</sub>O (Condiciones: 0.5 M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 0.157 Cu<sup>2+</sup> y (a) 1 M NH<sub>3</sub>, (b) 6 NH<sub>3</sub> y (c) 12NH<sub>3</sub>).

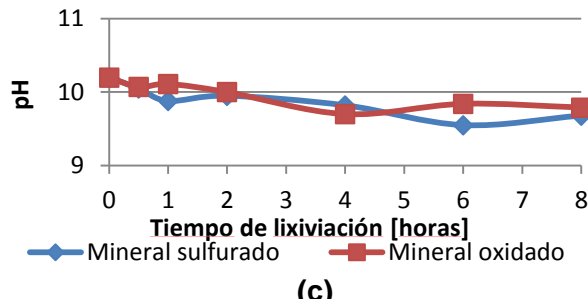


Fuente: Software HSC Chemistry 5.11 Outokumpu

### ANEXO F. VARIACIÓN DE pH

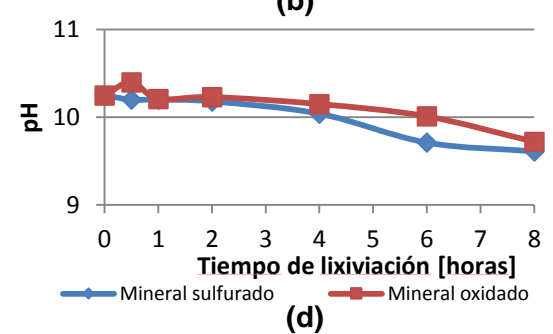
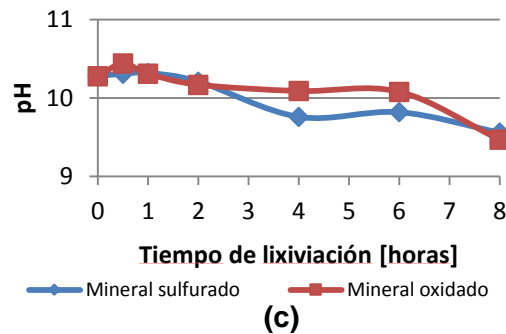
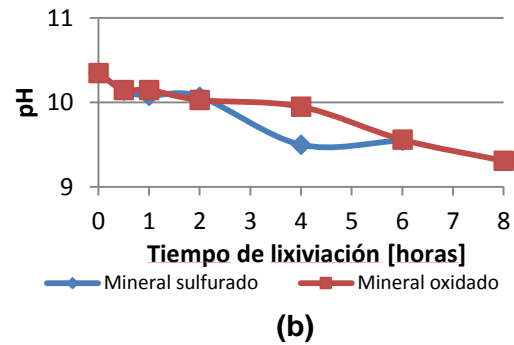
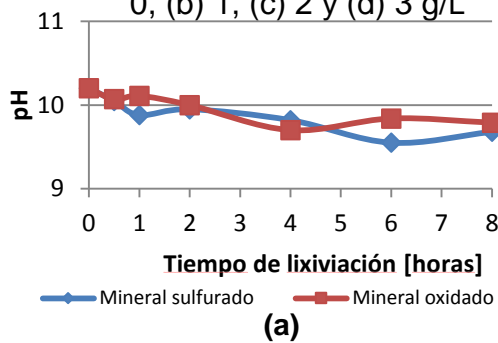
a) Variación de pH bajo condiciones de operación de 1g/L Cu<sup>2+</sup>, pH = 10 y concentración de tiosulfato variable de (a) 0.2, (b) 0.5 y (c) 0.8 M.





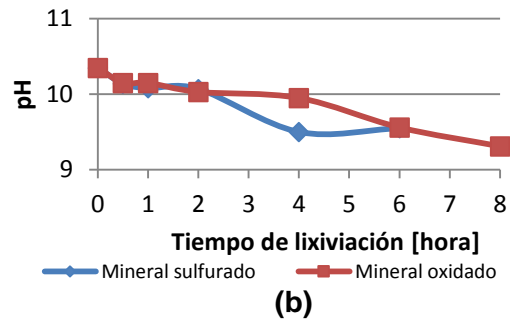
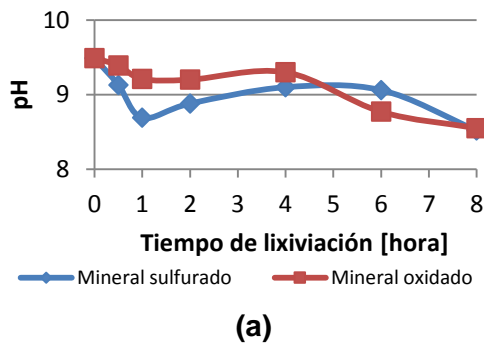
Fuente: Autores

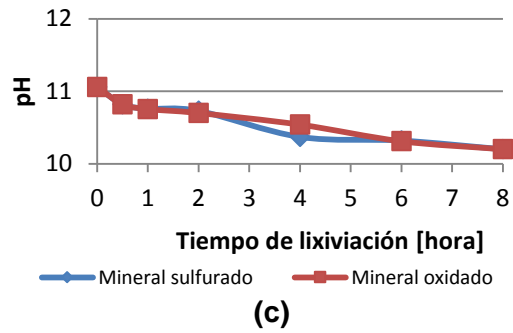
b) Variación de pH bajo condiciones de operación de pH = 10, concentración de tiosulfato 0.5 M y concentración de cobre variable (a) 0, (b) 1, (c) 2 y (d) 3 g/L



Fuente: Autores

c) Variación de pH bajo condiciones de operación de concentración de tiosulfato 0.5 M, concentración de cobre de 1 g/L y pH variable (a) 9, (b) 10 y (c) 11.

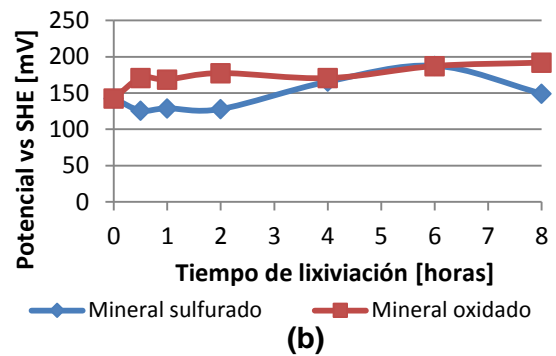
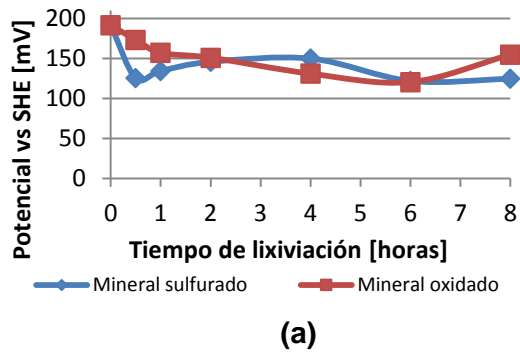




Fuente: Autores

### ANEXO G. VARIACIÓN DE POTENCIAL

Variación de potencial durante la lixiviación de los minerales, bajo condiciones de operación de concentración de tiosulfato 0.5 M, concentración de cobre de 1 g/L y pH variable (a) 9 y (b) 10



Fuente: Autores