

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA LIXIVIACIÓN DE DOS MINERALES
AUROARGENTÍFEROS (OXIDADO Y SULFURADO) CON CIANURO Y
TIOUREA**

MARTHA ISABEL CARRILLO SANDOVAL

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2013

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA LIXIVIACIÓN DE DOS MINERALES
AUROARGENTÍFEROS (OXIDADO Y SULFURADO) CON CIANURO Y
TIOUREA**

MARTHA ISABEL CARRILLO SANDOVAL

Trabajo De Grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Directora:

Elcy María Córdoba Tuta, Ph.D.

Codirector:

Jesús Armando Delgado Méndez
Ingeniero Metalúrgico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2013

A Dios por su infinita bondad y por todas y cada una de sus bendiciones.

A mis padres Reinaldo y Luz Marina, por ser mi ejemplo a seguir, su constante apoyo y amor incondicional.

A mis hermanas Luisa y Katherine, por ser mis amigas del alma, mi constante compañía y apoyo.

A Jorge Guanumen, por ser mi paz, alegría y voluntad de ganas de seguir adelante y ser la mejor.

A mis compañeros de carrera y profesores, por brindarme su compañía y apoyo en este proceso de formación.

MARTHA

AGRADECIMIENTOS

La autora Martha Isabel Carrillo Sandoval agradece a:

A la profesora Elcy María Córdoba Tuta, por su orientación y colaboración constante en la realización de este trabajo.

Al Ingeniero Jesús Armando Delgado Méndez, por su gran ayuda y orientación.

Al Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) por el apoyo económico en esta investigación.

A Yury López, miembro del GIMBA, por su instrucción en los procesos de laboratorio.

A los técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, especialmente Ambrosio Carrillo por la ayuda brindada.

CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN	16
OBJETIVOS.....	17
1. MARCO TEÓRICO.....	18
1.1 LA CIANURACIÓN COMO MÉTODO TRADICIONAL DE DISOLUCIÓN DE ORO DE SUS MINERALES.....	18
1.1.1 Fundamentos	18
1.1.2 Proceso.....	19
1.1.3 Parámetros	19
1.1.4 Desventajas	19
1.2 LIXIVIACIÓN CON TIOUREA COMO MÉTODO ALTERNATIVO EN LA EXTRACCIÓN DE ORO	20
1.2.1 Fundamentos	20
1.2.2 Proceso.....	22
1.2.3 Parámetros	22
1.2.3.1 Concentración de tiourea.	22
1.2.3.2 Concentración de agente oxidante.....	23
1.2.3.3 pH	23
1.2.3.4 Potencial redox	23
1.2.3.5 Temperatura.....	24
1.2.3.6 Velocidad de agitación	24
1.2.3.7 Porcentaje de sólidos.....	24
1.2.4 Desventajas.	24
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES.....	27

2.1.1 Muestras minerales.....	27
2.1.2 Análisis granulométrico.....	27
2.1.3 Determinación de oro y plata por fracciones granulométricas y ley calculada.....	27
2.1.4 Molienda.....	27
2.1.5 Determinación del tenor de oro y plata.....	28
2.1.6 Caracterización química y mineralógica.....	28
2.1.7 Lixiviación diagnóstico.....	29
2.1.8 Cianuración en botella.....	29
2.2 CIANURACIÓN POR AGITACIÓN DE LOS MINERALES.....	30
2.3 LIXIVIACIÓN CON TIOUREA.....	31
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES.....	33
3.1.1 Análisis granulométrico.....	33
3.1.2 Distribución de oro y plata por fracciones granulométricas.....	34
3.1.3 Caracterización química y mineralógica.....	35
3.1.3.1 Caracterización química.....	35
3.1.3.2 Caracterización mineralógica.....	36
3.1.4 Lixiviación diagnóstico.....	38
3.1.5 Cianuración en botella.....	40
3.2 CIANURACIÓN POR AGITACIÓN.....	41
3.3 LIXIVIACIÓN CON TIOUREA.....	43
3.3.1 Efecto de la relación molar $Fe_2(SO_4)_3$ /tiourea.....	44
3.3.2 Efecto de la concentración de tiourea.....	50
3.3.3 Efecto del potencial redox.....	54
3.4 COMPARACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN CON CIANURO Y TIOUREA.....	59

4. CONCLUSIONES.....	62
BIBLIOGRAFÍA.....	65
ANEXOS.....	67

LISTA DE TABLAS

pág

Tabla 1. Niveles de estudio de variables en los ensayos de lixiviación con tiourea	32
Tabla 2. Análisis químico de los concentrados minerales, sulfurado y oxidado.....	36
Tabla 3. Cantidad relativa de las fases presentes en el mineral sulfurado y oxidado	37
Tabla 4. Clasificación según grado de lixiviabilidad de minerales.....	40
Tabla 5. Consumo de agentes lixiviantes (cianuro y tiourea) por tonelada de mineral.....	61

LISTA DE FIGURAS

pág

Figura 1. Metodología experimental.....	26
Figura 2. Distribución granulométrica de los minerales (a) oxidado y (b) sulfurado tal como se recibieron.....	33
Figura 3. Fracciones granulométricas de los minerales (a) oxidado y (b) sulfurado	35
Figura 4. Distribución granulométrica del mineral sulfurado después de la molienda	35
Figura 5. Micrografías de SEM de la muestra de mineral oxidado, tomadas en puntos diferentes (a) Cuarzo (b) Hematita.....	38
Figura 6. Micrografías de SEM del mineral sulfurado, tomadas en puntos diferentes (a) Pirita (b) Cuarzo.....	38
Figura 7. Distribución de oro en especies mineralógicas del mineral oxidado	39
Figura 8. Distribución de oro en especies mineralógicas del mineral sulfurado.....	39
Figura 9. Cinéticas de lixiviación de oro y plata con cianuro de los minerales oxidado y sulfurado.....	41
Figura 10. Cinética de lixiviación de oro y plata en cianuración por agitación	42
Figura 11. Cinética de consumo de cianuro durante 35 horas de lixiviación de los minerales oxidado y sulfurado.	43
Figura 12. Curvas cinéticas del estudio de la variable relación molar $Fe_2(SO_4)_3$ /tiourea en la lixiviación con tiourea del mineral oxidado. pH = 1.5 y 4 g/L de tiourea.....	45
Figura 13. Curvas cinéticas del estudio de la variable relación molar $Fe_2(SO_4)_3$ /tiourea en la lixiviación con tiourea del mineral sulfurado. pH = 1.5 y 4 g/L de tiourea.....	48

Figura 14. Difractogramas de los minerales (a) oxidado y (b) sulfurado, antes y después de su lixiviación con relaciones molares $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Tiosulfato}$ de 1/2 y 1/1.	49
Figura 15. Curvas cinéticas del estudio de la variable concentración de tiourea en la lixiviación con tiourea del mineral oxidado. pH = 1.5 y relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea} = 1/2$	51
Figura 16. Curvas cinéticas del estudio de la variable concentración de tiourea en la lixiviación con tiourea del mineral sulfurado. pH = 1.5 y relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea} = 1/2$	53
Figura 17. Curvas cinéticas del estudio de la variable potencial redox en la lixiviación con tiourea del mineral oxidado. pH=1.5, 6 g/L tiourea y relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea} = 1/2$	56
Figura 18. Curvas cinéticas del estudio de la variable potencial redox en la lixiviación con tiourea del mineral sulfurado. pH=1.5, 6 g/L tiourea y relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea} = 1/2$	58
Figura 19. Diagrama Eh-pH para el sistema Au-CS(NH ₂) ₂ -H ₂ O. [Au] = 7.5 x 10 ⁻⁷ M; [CS(NH ₂) ₂] = 3.9 x 10 ⁻² M; [(CS(NH)(NH ₂)) ₂], (a) 4.9 x 10 ⁻³ M, (b) 8.8 x 10 ⁻³ M.	59
Figura 20. Cinética de lixiviación de oro y plata con tiourea y cianuro para (a, b) mineral oxidado y (c, d) mineral sulfurado	60

LISTA DE ANEXOS

	pág
ANEXO A. REACTIVOS UTILIZADOS	67
ANEXO B. EQUIPOS UTILIZADOS.....	68
ANEXO C. TITULACIÓN DE TIOUREA.....	69

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO COMPARATIVO DE LA LIXIVIACIÓN DE DOS MINERALES AUROARGENTÍFEROS (OXIDADO Y SULFURADO) CON CIANURO Y TIOUREA*.

AUTOR: CARRILLO SANDOVAL, Martha Isabel**.

PALABRAS CLAVE: Tiourea, cianuración, Lixiviación de oro y plata, refractariedad de los minerales.

DESCRIPCIÓN: En la actualidad los minerales de oro son comúnmente procesados mediante técnicas de lixiviación que utilizan como agente lixivante al cianuro; sin embargo en la última década el uso del cianuro, ha sido restringido, por su carácter tóxico que lo hace nocivo para el ser humano y la vida silvestre. Es por esto que se han investigado agentes lixiviantes diferentes al cianuro, con el fin de utilizarlos como alternativas en los procesos de lixiviación de oro, entre los que se destaca la tiourea. En el presente trabajo se estudiaron dos minerales de diferente naturaleza 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 tiourea con base en su composición. De igual manera, 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 tiourea (6 g/L $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ de 1/2 y potencial redox de 510 mV/SHE) fueron halladas al estudiar por separado las variables de concentración de tiourea, relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ y potencial redox. El mineral oxidado, presentó una máxima disolución de oro de 94% y de plata de 23% para un tiempo de lixiviación con tiourea de 10 horas, mientras que para un periodo de 35 horas de lixiviación con cianuro se alcanzó una disolución de 88% de oro y 87% de plata. Por su parte, el mineral sulfurado presentó una disolución de oro de 97% y de plata de 23% para la lixiviación con tiourea, mientras que para la lixiviación con cianuro se alcanzó una disolución de tan solo el 46% de oro y 12.1% de plata. Concluyéndose que el proceso de lixiviación con tiourea para extraer oro resulta factible comparada con el cianuro, pero su costo elevado de operación debido a altos consumos de tiourea limitan la aplicación del proceso a nivel industrial.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los materiales. Director: PhD. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector: Ing. Jesús Armando Delgado Méndez.

ABSTRACT

TITLE: COMPARATIVE STUDY OF THE LEACHING OF TWO AURIFEROUS MINERALS (OXIDIZED AND SULPHURATED) WITH CYANIDE AND THIOUREA*.

AUTHOR: CARRILLO SANDOVAL, Martha Isabel**.

KEYWORDS: Thiourea, cyanidation, gold and silver leaching, refractory minerals.

DESCRIPTION: Nowadays the gold mineral is processed through leaching technical that use cyanide leaching agents; however during the last decade the use of cyanide has been restricted, for its toxic character that makes it harmful to humans and wildlife. For this reason it has investigated different cyanide leaching agents, with the purpose of using it as alternative in gold leaching process, among which stand up the thiourea. In this research report two minerals have been studied of different auriferous nature Santandereanos: sulphurated and oxidized. The refractoriness was determined, chemical composition and each mineralogical with the purpose of describe the nature of them and study the response of the processes of leaching with cyanide and thiourea based in them composition. Similarly, was studied and compared the dilution efficiencies of the gold and silver for these two kin of mineral with both leaching methods. The best operate conditions of the leaching with thiourea (6 g/L $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, molar relaxation $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ of 1/2 and redox potential 510 mV/SHE) were found out when studying for separate the concentration variables of thiourea, molar relaxation $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ and redox potential. Regarding, oxidized mineral, it presented a gold dilution maxima of 94% and silver of 23% for a time of leaching with thiourea of 10 hours, while for leaching with cyanide the gold dilution reached 88% and silver 87% in 35 hours. Moreover, the gold mineral sulphurated dilution presented 97% and silver 23% for leaching with thiourea, whereas for the leaching with cyanide the dilution reached 46% of gold and 12.1% of silver. Finally Concludes, the leaching processes with thiourea for gold extraction feasible compared with cyanide, but its high cost of operation due to high consumption of thiourea, this limit the application in industrial processes.

*Research Work

**Physicochemical Engineering Faculty, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Ph.D. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector: Ing. Jesús Armando Delgado Méndez.

INTRODUCCIÓN

Los minerales de oro son comúnmente procesados mediante técnicas de lixiviación que utilizan como agente lixivante al cianuro. La cianuración ofrece altos valores de disolución de oro, además de costos de operación bajos y controles sencillos; sin embargo en la última década el uso del cianuro para la extracción de oro ha sido restringido, por su carácter tóxico que lo hace nocivo para el ser humano y la vida silvestre. Es por esto que se han investigado agentes lixiviantes diferentes al cianuro, con el fin de utilizarlos como alternativas en los procesos de lixiviación de oro, entre los que se destaca la tiourea. La lixiviación de oro con tiourea comparada con el proceso tradicional de cianuración tiene varias ventajas, tal como mayor velocidad de lixiviación y baja toxicidad.

La lixiviación de oro con soluciones de tiourea fue desarrollada por Plaskin y Kozhukhova en 1940 [1]. La tiourea no está restringida por los mismos factores de toxicidad que el cianuro y se ha reportado que es menos afectada por la presencia de iones y especies inhibitoras. La tiourea forma cationes complejos (tioureatos) con el oro y la plata por acción del disulfuro de formamidina, el cual es considerado como el oxidante activo para la disolución de los metales [2].

Teniendo en cuenta lo anterior, se planteó como alcance de este proyecto, determinar si es viable el uso de la tiourea, en lugar del cianuro, como agente lixivante de minerales auroargentíferos (oxidado y sulfurado) santandereanos. Para ello se estudió la eficiencia de disolución de oro y plata, tanto en tiourea como en cianuro, llevando a cabo previamente la preparación y caracterización química y mineralógica de los minerales. En el estudio de lixiviación con tiourea se tuvieron en cuenta las variables: concentración de agente lixivante (tiourea), relación molar oxidante (Fe^{3+})/lixivante y potencial redox.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia del proceso de lixiviación con tiourea de dos minerales auroargentíferos santandereanos (oxidado y sulfurado), como método alternativo a la cianuración.

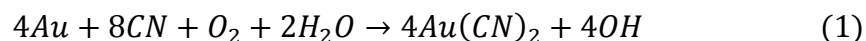
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las características mineralógicas, químicas y el carácter lixiviable de dos minerales auroargentíferos santandereanos de diferente naturaleza (oxidado y sulfurado).
- Evaluar el efecto de las variables: concentración de agente lixivante (tiourea), relación molar entre agentes lixivante y oxidante y potencial redox en la cinética de lixiviación de los minerales con tiourea.
- Determinar la eficiencia del proceso de tioureación de los minerales, en relación con el método tradicional de cianuración.

1. MARCO TEÓRICO

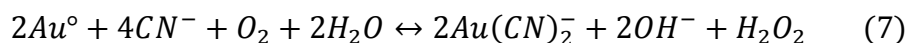
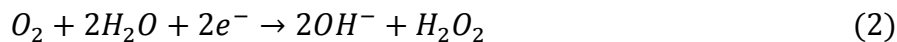
1.1 LA CIANURACIÓN COMO MÉTODO TRADICIONAL DE DISOLUCIÓN DE ORO DE SUS MINERALES

1.1.1 Fundamentos. La acción disolvente de las soluciones de cianuro sobre el oro metálico fue conocida, desde 1783, por el científico sueco Carl Wilhelm Scheele, y mencionada en sus publicaciones [7]. Sin embargo fue Elsner, en Alemania, el primero que estableció la necesidad de la presencia de oxígeno para que el cianuro disuelva el oro, planteando la reacción global [7]:



La reacción de Elsner continúa hasta que prácticamente todo el cianuro es consumido o todo el metal es disuelto [15].

El mecanismo de disolución de oro en soluciones cianuradas ocurre en la interfase sólido-líquido y es de naturaleza electroquímica, pudiendo ser representado por las siguientes reacciones [7]:



1.1.2 Proceso. En el proceso tradicional de cianuración, el oxígeno se suministra a través del aire, el cianuro se adiciona como cianuro de sodio y se utiliza cal para controlar la alcalinidad.

La adición de cal a la pulpa con cianuro es una práctica universal no solamente para evitar pérdidas de cianuro por hidrólisis sino también para neutralizar cualquier constituyente ácido del mineral, que de otra manera liberaría ácido cianhídrico [15].

La disolución de oro, puede verse afectada negativamente por cianicidas (minerales de cobre, sulfuros de arsénico, antimonio y de otros metales, azufre y minerales arcillosos), que no sólo disminuyen la concentración de cianuro disponible para la lixiviación sino que además pueden inhibir el proceso [8].

La disolución de oro está regida por procesos físicos de difusión con varias etapas, entre ellas: disolución de cianuro y oxígeno, transporte de estos reactivos a la superficie del mineral, adsorción del cianuro y oxígeno, formación del complejo cianurado y, al final, la desorción y transporte de este complejo a la solución [8].

1.1.3 Parámetros. Los procesos hidrometalúrgicos de extracción de metales poseen parámetros fijos con los cuales se alcanzan las mejores condiciones de operación (recuperación vs. economía). Los parámetros más importantes en la etapa de lixiviación son: concentración de las soluciones de cianuro, velocidad de agitación, tamaño de partícula, concentración de oxígeno disuelto, pH, temperatura, tiempo de operación y densidad de pulpa.

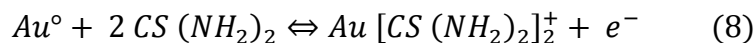
1.1.4 Desventajas. Las principales desventajas de la cianuración son: carácter tóxico del agente lixiviante (cianuro), cinética de reacción lenta y bajas recuperaciones cuando se procesan minerales refractarios tales como pirita, arsenopirita, carbonatos, minerales cupríferos, entre otros.

1.2 LIXIVIACIÓN CON TIOUREA COMO MÉTODO ALTERNATIVO EN LA EXTRACCIÓN DE ORO

1.2.1 Fundamentos. La tiourea ($CS(NH_2)_2$) tiene mayores ventajas que el cianuro sobre todo en la lixiviación de minerales refractarios, siendo el lixivante alternativo que mayor atención ha recibido por parte de los investigadores interesados en la lixiviación de oro y plata. Este interés se debe sobre todo a dos factores [6]:

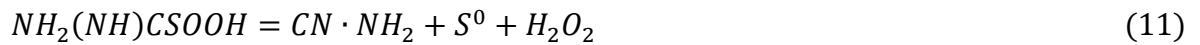
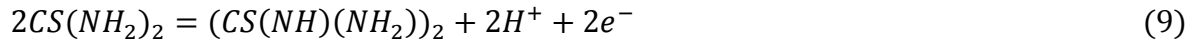
- a) Es mucho menos tóxico que el cianuro
- b) Presenta altas velocidades iniciales de disolución.

La disolución del oro con tiourea va acompañada de una acción acomplejante, ya que el catión liberado por la disolución requiere de este complejo para mantenerse estable. El complejo formado corresponde a un quelato que se forma a través de la siguiente expresión, válida en ambiente ácido [7]:



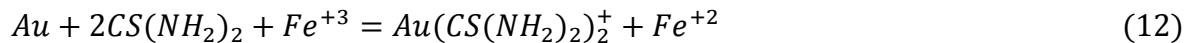
Para promover la oxidación de oro normalmente se utiliza algún agente oxidante, tal como peróxido de sodio, peróxido de hidrógeno, ion férrico, oxígeno (puro o aire), ozono, bicromato y otros, que han sido investigados en estudios previos. Las cinéticas de la lixiviación de oro usando estos oxidantes en diferentes medios mostraron que el ion férrico es el más efectivo y que la velocidad de disolución de oro en solución ácida de sulfato es mayor que en cloruro o en soluciones de nitrato. Sin embargo, la tiourea por sí misma no es estable bajo las condiciones oxidantes y puede ser oxidada. Los primeros productos de la oxidación de la tiourea dependen principalmente de los oxidantes usados y de la composición de las soluciones. Si se usan oxidantes fuertes, tal como el bicromato, el producto directo será amonio. Si se usan oxidantes moderados, tales como peróxido de hidrógeno, ion férrico u oxígeno, el primer producto puede ser disulfuro de formamidina (FDS) $(CS(NH)(NH_2))_2$ y los productos finales pueden ser azufre

elemental y urea. Sin embargo, bajo oxidación moderada se cree que generalmente la tiourea puede ser oxidada en etapas sucesivas para formar un número de productos como sigue [9]:



La primera reacción de descomposición de la tiourea es reversible entre tiourea y $(CS(NH)(NH_2))_2$. El disulfuro de formamidina se descompone para producir tiourea y un compuesto sulfínico $(NH_2(NH)CSOOH)$, que además se descompone a cianamida $(CN \cdot NH_2)$ y azufre elemental (S^0) . El azufre elemental está en un estado coloidal y es últimamente oxidado a sulfato, y la cianamida se somete a hidrólisis en medio ácido para formar urea $(CO(NH_2)_2)$. [9]

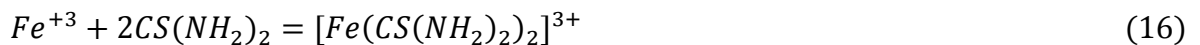
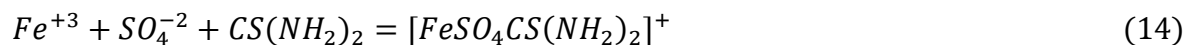
El sulfato férrico es usado como un oxidante para la lixiviación de oro en una solución ácida de tiourea, el proceso puede ser descrito por la siguiente reacción:



Donde la reacción catódica es:



Es comúnmente aceptado que la reacción redox entre la tiourea e ion férrico es bastante lenta debido a que ellos pueden formar especies complejas relativamente estables en soluciones de sulfato ácido:



Se cree generalmente que esta situación favorece la lixiviación de oro de minerales sulfurosos y concentrados con tiourea. En este caso, se mantiene una lenta velocidad de descomposición de tiourea, causando su bajo consumo; así como un alto potencial, conduciendo a altas velocidades de disolución de oro. Esta es una de las razones importantes por la cual el sulfato férrico es el oxidante preferido para el sistema ácido tiourea-oro. [9]

1.2.2 Proceso. La lixiviación con tiourea se lleva a cabo en medio ácido, lo que hace posible el empleo de agentes oxidantes fuertes. Los agentes oxidantes de utilización en este proceso de lixiviación son: ión férrico, peróxido de hidrógeno, disulfuro de formamidina (FDS), oxígeno disuelto, ozono y permanganato de potasio. Teniendo en cuenta los agentes oxidantes y la solución en general, la cinética de lixiviación depende de la concentración de la tiourea y del agente oxidante. [3]

El consumo de tiourea por complejación con los metales cianicidas es reducido, comparado con el propio cianuro. Por esa razón, cabe la posibilidad de recircular y regenerar la solución lixivante, ya que los otros metales, productos de reacciones secundarias, no la contaminan. Adicionalmente las soluciones de tiourea presentan menos toxicidad que el cianuro, ocasionando problemas mínimos de desecho y/o manejo. [10] Siendo esta alternativa más selectiva, más rápida y mucho menos contaminante que el cianuro.

1.2.3 Parámetros

1.2.3.1 Concentración de tiourea. La mayoría de las investigaciones que han analizado este parámetro muestran que existe una relación directa entre la concentración de tiourea y la recuperación de oro [3]. También se ha encontrado que la velocidad de reacción en el proceso de disolución de oro es de primer orden con respecto a la concentración de tiourea [3]. Las concentraciones de

tiourea utilizadas para los experimentos varían generalmente entre 0.5 g/L hasta aproximadamente 10 g/L, notándose que por encima de cierto valor las recuperaciones de oro no presentan un incremento notable.

1.2.3.2 Concentración de agente oxidante. Se han realizado experimentos investigando diversos tipos de oxidantes entre ellos el sulfato férrico, peróxido de hidrógeno, aire, entre otros, concluyéndose que el sulfato férrico es el reactivo que mejor actúa como oxidante, el cual podría resultar más ventajoso sobre todo si se trata de minerales piríticos [3]. En cuanto a la concentración de este agente se obtiene una relación directa entre el incremento de la concentración y la recuperación, sin embargo el consumo de tiourea debe ser evaluado para fijar un valor adecuado. El rango de concentraciones ampliamente utilizado se encuentra entre 1 y 12 g/L. [3]

1.2.3.3 pH. Diversas investigaciones han demostrado que valores de pH por encima de 4 producen una descomposición irreversible de la tiourea, [3] encontrándose que los mejores resultados obtenidos sobre minerales piríticos corresponden al rango de pH de 1 a 2 [3]; para mantener la producción de FDS en un nivel óptimo y sin obtener productos no deseados.

1.2.3.4 Potencial redox. Es uno de los parámetros que, en comparación con los otros, ha sido menos estudiado, quizás una de las causas para esto sea el hecho de la dificultad de controlarlo o mantenerlo fijo durante el proceso. Sin embargo, controlando el potencial redox se puede controlar el consumo y descomposición de tiourea, y es ahí donde radica su importancia.

Los experimentos que han tenido en cuenta este parámetro han mostrado que un potencial menor a 0.3 V/SHE dentro de las soluciones ácidas favorece la estabilidad de la tiourea, mientras que cuando es superior a dicho valor la reacción de disolución se acompaña de la oxidación del lixivante a FDS y posteriormente a

azufre elemental y sulfato férrico, lo que es desfavorable cuando se desea controlar el consumo o degradación de la tiourea en la solución [3].

1.2.3.5 Temperatura. Se ha encontrado una relación directa entre la temperatura y el consumo de tiourea, lo que hace desventajoso un incremento de la temperatura de operación, por encima de la temperatura ambiente. Por otro lado, aunque la disolución de oro es favorecida a temperaturas relativamente superiores a la ambiente, cuando la descomposición de la tiourea comienza a prevalecer se tiene un decrecimiento considerable de la recuperación de oro [3]. A pesar de presentarse ese máximo, un aumento en la temperatura de operación resultaría antieconómico, tanto por los costos energéticos generados, como por el notable inconveniente del consumo de tiourea, que es precisamente el factor crítico en el proceso de lixiviación con este agente lixivante.

1.2.3.6 Velocidad de agitación. Es quizás uno de los parámetros menos influyentes en el sistema, puesto que por encima de cierto valor, 1200 rpm, los experimentos muestran que no hay un efecto notable en la velocidad de reacción [3]. Sin embargo, los ensayos serían útiles para determinar esa mínima velocidad de operación adecuada.

1.2.3.7 Porcentaje de sólidos. Los porcentajes que se han ensayado durante los experimentos se han fijado en el rango de 10 a 60% de sólidos. Se cree que los porcentajes de sólidos adecuados para la operación dependen de la naturaleza del mineral [3]; sin embargo, no se han desarrollado estudios definitivos sobre este aspecto.

1.2.4 Desventajas. La desventaja de este método es el costo elevado del reactivo y el alto consumo de ácido en el proceso [11]. Por otro lado, aunque es más selectivo que el cianuro, disuelve algunos metales pesados además del oro y la plata. También es importante mencionar que la naturaleza ácida de la solución,

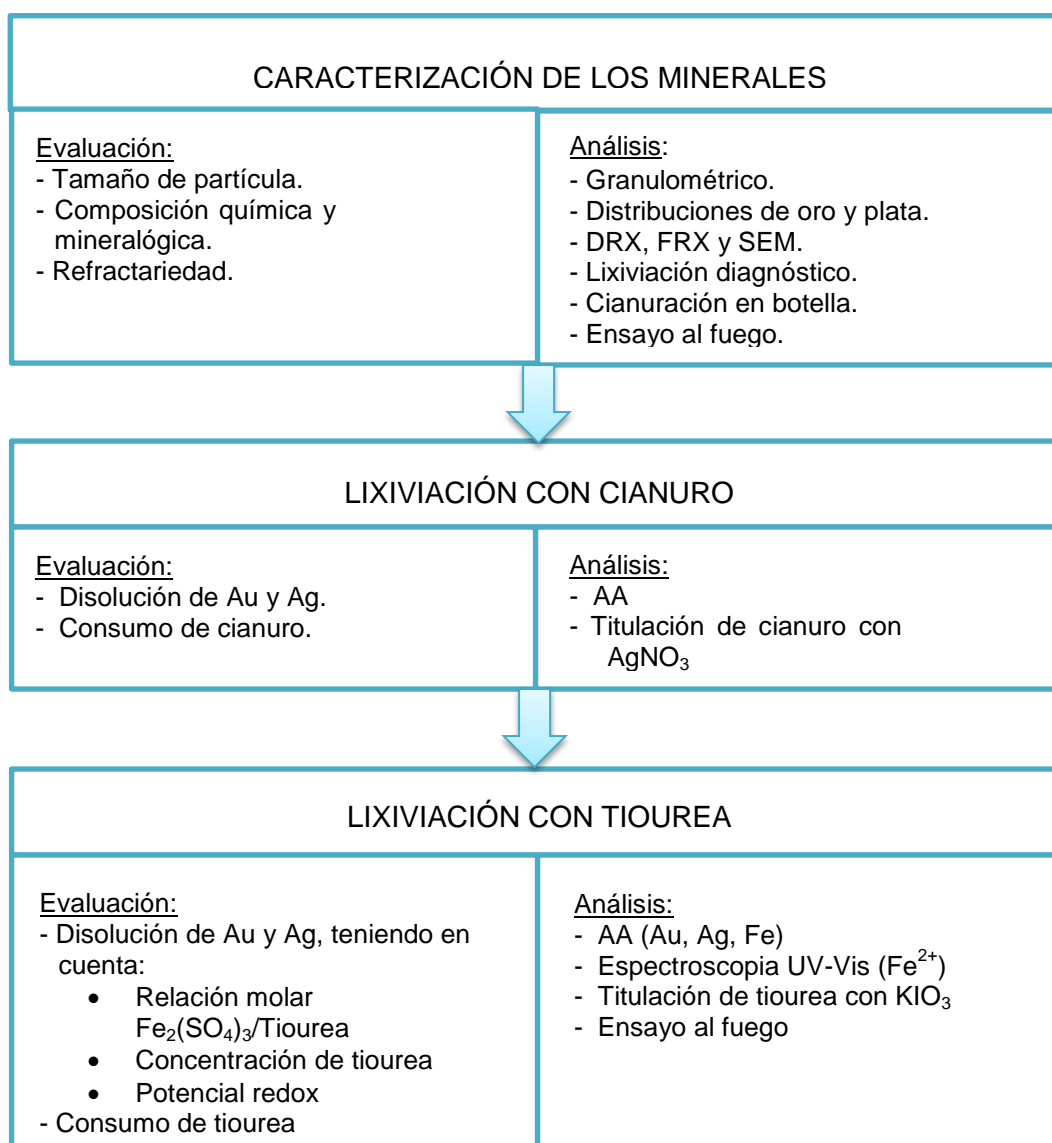
hace necesaria la utilización de instalaciones especiales que resistan su acción corrosiva.

El proceso de ácido-tiourea no ha sido utilizado comercialmente debido principalmente al alto consumo del reactivo por degradación. Sin embargo, una forma bastante conocida y postulada por Reinhold Schulze, [14] para contrarrestar la degradación del FDS consiste en la utilización del dióxido de azufre como agente reductor de dicho compuesto intermedio, sin afectar a otros oxidantes. Mediante la adición de dióxido de azufre, se obtiene la máxima conversión y se presenta la más alta velocidad de disolución de metales preciosos debido a que se convierte la mitad de la concentración inicial de tiourea a FDS.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La experimentación del presente proyecto se realizó en 3 etapas (Figura 1).

Figura 1. Metodología experimental



En los anexos A y B, se presentan los listados completos de reactivos y equipos utilizados para el desarrollo del presente proyecto.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES

2.1.1 Muestras minerales. Para esta investigación se utilizaron dos minerales concentrados de diferente naturaleza, uno oxidado y otro sulfurado, provenientes del municipio de California (Santander). Esto, con el fin de evaluar el comportamiento de los dos minerales frente al agente lixivante de estudio (tiourea).

2.1.2 Análisis granulométrico. El análisis de la distribución granulométrica de los dos minerales se realizó con base en la norma ASTM-C136. [1] Se tamizaron muestras representativas de 500 gramos de cada mineral, muestreadas por cono y cuarteo, en tamices Tyler de 30, 35, 60, 80, 100, 120, 140, 170 y 200 mallas por un tiempo de 18 minutos en el Ro-tap. Después, cada muestra retenida en los tamices fue pesada y tomada en cuenta en los cálculos de la distribución granulométrica.

2.1.3 Determinación de oro y plata por fracciones granulométricas y ley calculada. Con el fin de determinar la distribución del oro y la plata en ambos minerales, se tamizaron muestras de 1000 gramos de cada mineral, muestreadas por cono y cuarteo, en tamices Tyler de 60, 80 y 100 mallas por un tiempo de 6 minutos en el Ro-tap. Luego se pesaron y muestrearon los retenidos hasta obtener 20 gramos, cantidad que fue utilizada en la realización del ensayo al fuego para la determinación del tenor de oro y plata [2].

Los tenores de oro y plata de los minerales se determinaron mediante la cuantificación y suma de estos metales en cada fracción granulométrica sobre una base de cálculo de 1000 gramos de mineral.

2.1.4 Molienda. Teniendo en cuenta los resultados de las dos actividades previas y con el fin de liberar las partículas de oro y plata, los minerales se sometieron a molienda, si fue necesario; de tal forma que se ajustara la distribución

granulométrica a un D80 correspondiente a la malla 100, granulometría usada para los ensayos de lixiviación posteriores.

2.1.5 Determinación del tenor de oro y plata. El tenor de oro y plata de los minerales se determinó estadísticamente con el promedio de las leyes de cada una de las muestras de mineral usadas en las pruebas de distribución de oro y plata por fracciones granulométricas, lixiviación diagnóstico, cianuración en botella, cianuración por agitación y pruebas de lixiviación con tiourea, y la obtenida del ensayo al fuego de los minerales base.

2.1.6 Caracterización química y mineralógica. Los minerales se caracterizaron química y mineralógicamente mediante las siguientes técnicas:

- **Fluorescencia de Rayos X (FRX)**
Permitió determinar la composición elemental de los dos minerales. Los análisis fueron realizados en el espectrómetro Shimadzu EDX-800HS de energía dispersa del Centro de Desarrollo Productivo de Joyería-CDPJ de Bucaramanga.
- **Difracción de rayos X (DRX)**
Con esta técnica se determinaron las especies cristalinas presentes en los minerales. Se obtuvieron análisis cuantitativos por refinamiento Rietveld. Los análisis fueron realizados en el difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci del Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga).
- **Microscopia electrónica de barrido (SEM)**
La observación microscópica por SEM se hizo con el fin de identificar la morfología de las fases de interés en las muestras de mineral. Dicho

análisis fue realizado en el Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga), empleando un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM) marca QUANTA FEG 650 y JSM 7600f.

2.1.7 Lixiviación diagnóstica. El carácter refractario de los minerales se determinó del estudio de las asociaciones de oro y plata en las diversas fases presentes en cada mineral.

La metodología que se trabajó para la destrucción de las especies mineralógicas en las cuales se encontraba el oro y la plata asociado, se determinó con ayuda de la caracterización mineralógica de los minerales (véase la Tabla 5) como pirita, enargita y calcopirita en el mineral sulfurado, y hematita y goethita en el mineral oxidado. De acuerdo a ésto, se realizaron lixivitaciones secuenciales con ácido sulfúrico y ácido nítrico para el mineral sulfurado, y con ácido clorhídrico y cloruro férrico para el mineral oxidado; con cianuración inicial e intermedia entre lixivitaciones para extraer el oro y la plata libres y liberados en las etapas de destrucción de las especies mineralógicas, en las cuales se encontraban asociados. Luego se filtró, se calcinó y se aplicó ensayo al fuego a ambos minerales, con el fin de establecer las cantidades de oro y plata presentes en el material carbonaceo y silíceo.

2.1.8 Cianuración en botella. La cianuración en botella se realizó para evaluar el grado de lixivabilidad de los minerales. Este proceso consistió en agitar las pulpas cianuradas, depositadas en botellas de ámbar, sobre rodillos durante 96 horas, usando las siguientes condiciones operacionales:

- Cantidad de mineral = 500 g
- Granulometría = D80 (149 μ m)
- Concentración de cianuro = 1 g/L

- Volumen de solución = 1 L
- pH = 10-11 (ajustado con cal)
- Tiempo = 96 horas

La cinética de lixiviación fue estudiada tomando alícuotas líquidas de 30mL a tiempos de lixiviación de 0, 2, 4, 8, 24, 48, 72, 96 horas. La concentración de metales preciosos disueltos fue determinada por espectroscopia de absorción atómica (Espectrofotómetro de absorción atómica modelo 210 VGP, Buck Scientific), mientras que el consumo de cianuro fue determinado mediante titulación con nitrato de plata (AgNO_3) y utilizando yoduro de potasio (KI) como indicador.

2.2 CIANURACIÓN POR AGITACIÓN DE LOS MINERALES

Los ensayos de cianuración por agitación mecánica se realizaron como marco de referencia para evaluar la eficiencia del proceso de lixiviación con tiourea. Los parámetros operacionales utilizados fueron los siguientes:

- Cantidad de mineral = 200 g
- Granulometría = D80 (149 μm)
- Concentración de cianuro = 0.5 g/L
- pH = 10 (ajustado con cal)
- Densidad de pulpa = 35% sólidos
- Velocidad de agitación = 800 rpm
- Tiempo = 35 horas

La cinética de lixiviación fue estudiada tomando alícuotas líquidas de 20mL a tiempos de lixiviación de 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 18, 24, 30, 35 horas. La concentración de metales preciosos disueltos fue determinada por espectroscopia de absorción atómica (Espectrofotómetro de absorción atómica modelo 210 VGP,

Buck Scientific), mientras que el consumo de cianuro fue determinado mediante titulación con nitrato de plata (AgNO_3) y utilizando yoduro de potasio (KI) como indicador.

2.3 LIXIVIACIÓN CON TIOUREA

Los ensayos de lixiviación con tiourea se realizaron por agitación mecánica con agitadores de vidrio, usando las siguientes condiciones operacionales:

- Cantidad de mineral = 200 g
- Granulometría = D80 (149 μm)
- pH = 1.5 (ajustado con H_2SO_4)
- Densidad de pulpa = 30% sólidos
- Velocidad de agitación = 700 rpm
- Tiempo de lixiviación: 10 horas

La cinética de lixiviación fue estudiada tomando alícuotas líquidas de 15mL a tiempos de lixiviación de 0, 0.5, 1, 3, 6 y 10 horas. La concentración de metales preciosos disueltos fue determinada por espectroscopia de absorción atómica (Espectrofotómetro de absorción atómica modelo 210 VGP, Buck Scientific), mientras que el consumo de tiourea fue determinado mediante titulación con yodato de potasio KIO_3 , y utilizando almidón como indicador.

Las variables evaluadas fueron: relación molar oxidante/lixivante ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), concentración de agente lixivante y potencial redox. En la Tabla 1 se presentan los niveles de estudio de cada variable.

Tabla 1. Niveles de estudio de variables en los ensayos de lixiviación con tiourea

VARIABLES	NIVELES DE ESTUDIO
Relación molar ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)	1/2, 1/1 y 3/2
Concentración de ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)	2, 4 y 6 [g/L]
Potencial redox	391.2, 474.5 y 509.7 (mV/SHE)

Fuente: (Autora del Proyecto)

Con el fin de determinar si hubo formación de productos de lixiviación, algunas de las colas de lixiviación fueron caracterizadas mineralógicamente por Difracción de Rayos X y microscopía electrónica de barrido.

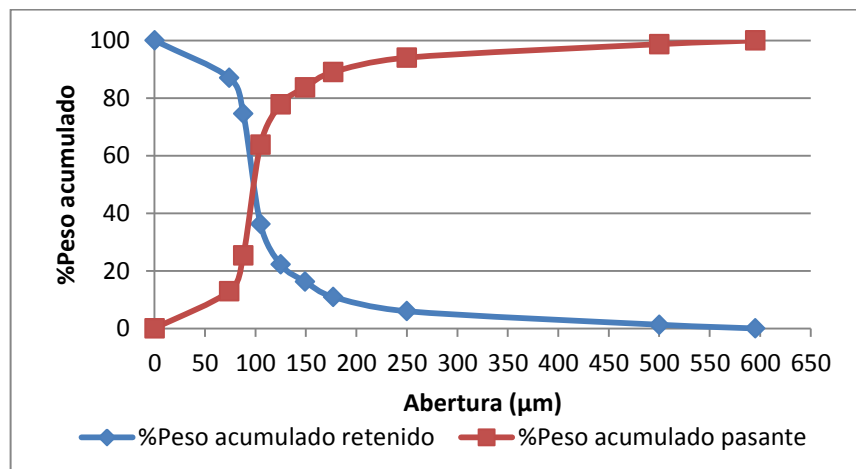
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el proyecto siguiendo la secuencia de actividades descritas en la metodología.

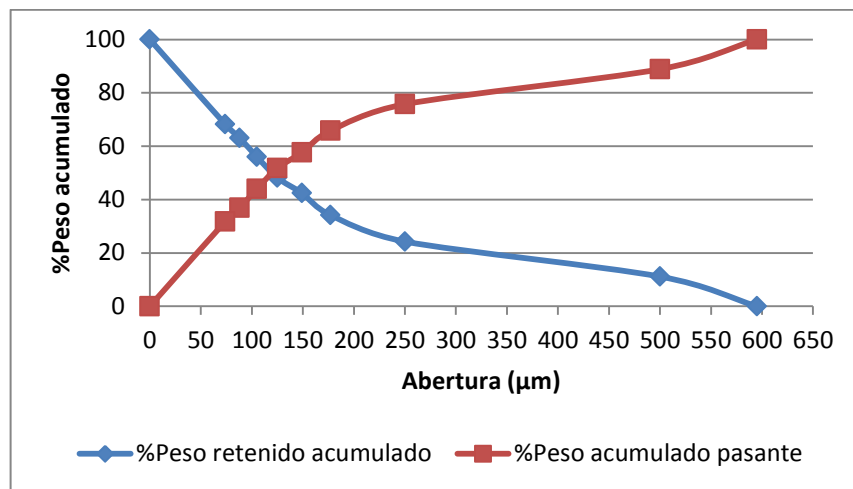
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES

3.1.1 Análisis granulométrico. La distribución granulométrica de los minerales oxidado y sulfurado tal como fueron recibidos se muestra en la Figura 2. Se puede observar que el mineral oxidado (Figura 2(a)) es de granulometría más fina, con el 83,7% de mineral inferior a 149 μm (D80 aproximadamente), mientras que en el mineral sulfurado tan sólo el 57,6% de las partículas tiene un tamaño inferior a 149 μm . Siendo los tamaños medios de partícula de 100 μm y 125 μm aproximadamente, para los minerales oxidado y sulfurado respectivamente.

Figura 2. Distribución granulométrica de los minerales (a) oxidado y (b) sulfurado tal como se recibieron.



(a) Mineral oxidado



(b) Mineral sulfurado

3.1.2 Distribución de oro y plata por fracciones granulométricas. La Figura 3 muestra la distribución de oro y plata por fracciones granulométricas de los minerales oxidado y sulfurado.

La Figura 3 (a) indica que en el mineral oxidado aproximadamente el 90% del oro y la plata se encuentran en las granulometrías más finas (tamaño menor a 177 µm o malla 80). Teniendo en cuenta ésto y el hecho de que la distribución granulométrica de este mineral ya está ajustada a cerca de un D80=149 µm, se decidió que no es necesaria otra etapa de molienda.

En la Figura 3(b), se puede observar que para el mineral sulfurado, aproximadamente el 61% de oro y el 64% de plata se encuentran en la fracción más fina (149 µm), y se encuentra una porción importante de oro (22%) y plata (24%) en los gruesos del mineral (con tamaño mayor a 250 µm o malla 60). De acuerdo a lo anterior, fue necesaria la molienda en molino de bolas, para alcanzar una granulometría fina aproximada del 80% de mineral inferior a 149 µm (D80), con el fin de liberar la mayoría de oro y plata presentes en el mineral grueso. Luego de realizar la molienda se obtuvo la distribución granulométrica mostrada en la Figura 4, donde se observa que se alcanzó el D80 requerido.

Figura 3. Fracciones granulométricas de los minerales (a) oxidado y (b) sulfurado

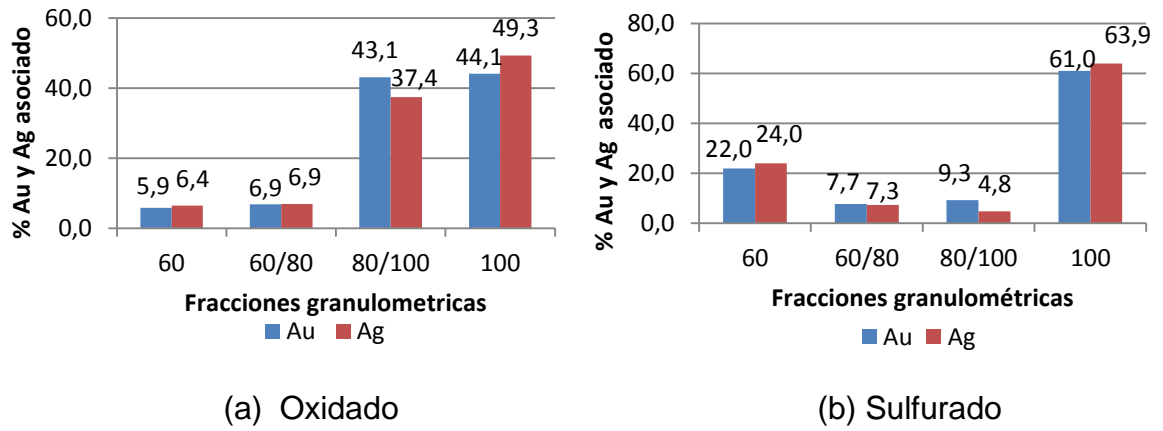
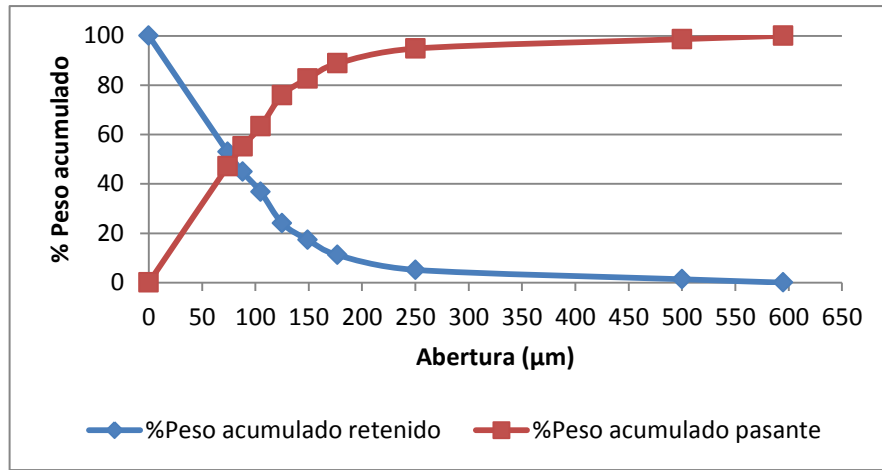


Figura 4. Distribución granulométrica del mineral sulfurado después de la molienda



3.1.3 Caracterización química y mineralógica

3.1.3.1 Caracterización química. Los resultados del análisis químico de los minerales oxidado y sulfurado, se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis químico de los concentrados minerales, sulfurado y oxidado.

Mineral	Au* g/ton	Ag* g/ton	Si %	S %	Fe %	Cu %	As %	Zn %	Sb %	Pb %	Te %	Mn %
Oxidado	12.7	122.3	32.1	2.64	5.94	0.03	0.05	0.01	0.02	0.22	-	0.06
Sulfurado	12.2	184.2	25.7	7.88	7.68	1.08	0.25	0.12	0.08	0.06	0.05	0.03

* Las leyes de Au y Ag de los minerales fueron obtenidas por ensayo al fuego.

Fuente: (Autora del proyecto)

Para ambos minerales se observa la presencia de elementos cianicidas, cobre, zinc, arsénico, azufre, telurio y antimonio, los cuales no solo disminuirían la concentración de cianuro disponible para la lixiviación, sino que además podrían inhibir el proceso [8]. La presencia de estos elementos en gran proporción en el mineral sulfurado, indican la posible tendencia refractaria del mineral.

Estos elementos cianicidas también son consumidores de tiourea, por lo que el proceso de tioureación también se vería afectado.

3.1.3.2 Caracterización mineralógica. Los resultados obtenidos (Tabla 3) por la técnica de Difracción de Rayos X, confirman la naturaleza oxidada y sulfurada de los minerales en estudio.

La presencia en el mineral sulfurado de pirita (Fe_2S), enargita ($\text{Cu}_3(\text{AsS}_4)$) y calcopirita (CuFeS_2) predice su comportamiento refractario, debido a la posible asociación de oro y plata en sus matrices mineralógicas. Por su parte, la ausencia de estos sulfuros en el mineral oxidado, y la presencia de hematita y goethita permiten definir su naturaleza oxidada.

Tabla 3. Cantidad relativa de las fases presentes en el mineral sulfurado y oxidado

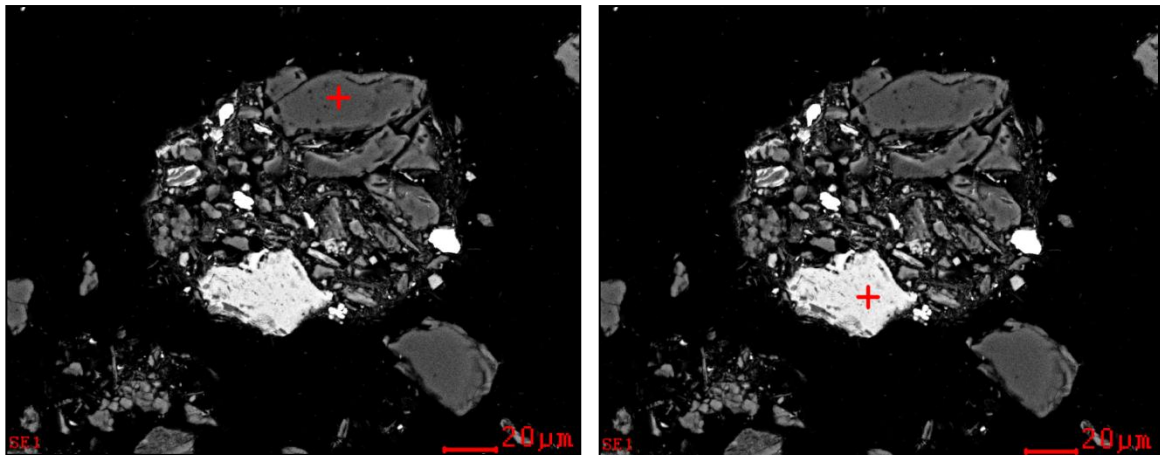
	Especie	Mineral oxidado (%)	Mineral sulfurado (%)
Óxidos	Cuarzo	63.1	52.1
	Magnetita	N.C	N.C
	Hematita	1.8	-
	Goethita	N.C	-
Sulfuros	Pirita	-	6.2
	Enargita	-	1.5
	Calcopirita	-	0.7
Sulfatos	Alunita	9.8	1.8
	Jarosita	2.7	2.3
	Ferricopiapita	-	7.7
	Szomolnokita	-	3.5
Silicatos	Moscovita	14.5	-
	Moscovita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

Fuente: (Autora del proyecto)

Con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudieron identificar algunas especies mineralógicas presentes en los minerales. En las Figuras 5 y 6 se presentan algunas micrografías SEM, a 1500 aumentos, de los minerales oxidado y sulfurado. En las micrografías SEM, las partículas blancas corresponden principalmente a óxidos y sulfuros metálicos y las oscuras a silicatos, sulfatos, etc.

Los resultados obtenidos de las micrografías y con el detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) concuerdan con los análisis de difracción de rayos X presentados en la Tabla 3, donde se observa la presencia de cuarzo y pirita para el mineral sulfurado, y de cuarzo y hematita para el mineral oxidado.

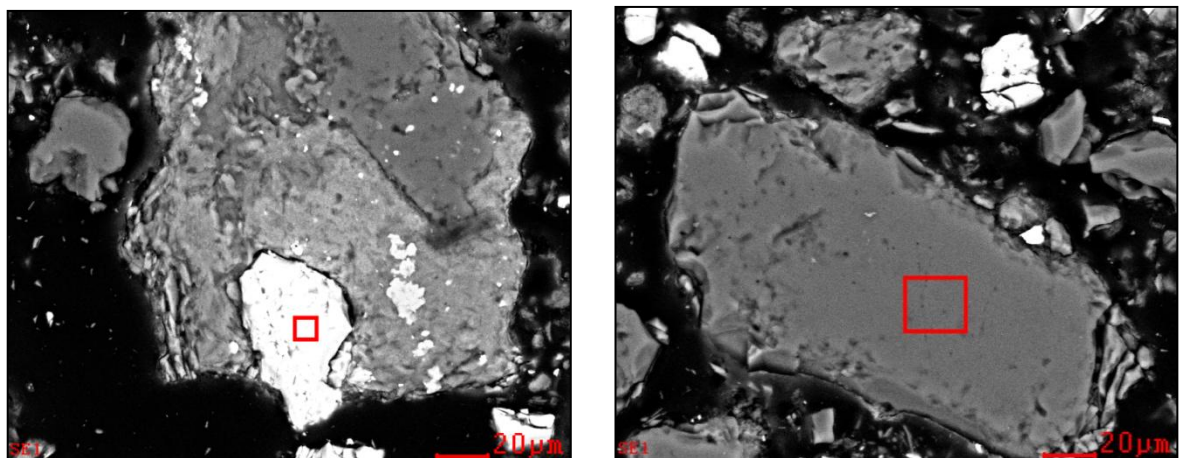
Figura 5. Micrografía de SEM de la muestra de mineral oxidado, tomadas en puntos diferentes (a) Cuarzo (b) Hematita



(a)

(b)

Figura 6. Micrografías de SEM del mineral sulfurado, tomadas en puntos diferentes (a) Pirita (b) Cuarzo.



(a)

(b)

3.1.4 Lixiviación diagnóstico. Con el propósito de corroborar la información de los estudios mineralógicos sobre la forma en que el oro se encuentra asociado a las diversas fases cristalinas presentes en cada mineral, se procedió a realizar las pruebas de lixiviación diagnóstico. Los resultados de estas pruebas se presentan en las Figuras 7 y 8 para los minerales oxidado y sulfurado, respectivamente.

Figura 7. Distribución de oro en especies mineralógicas del mineral oxidado

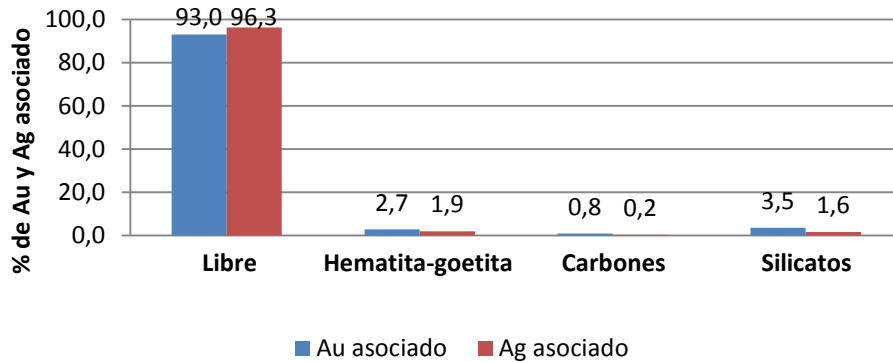
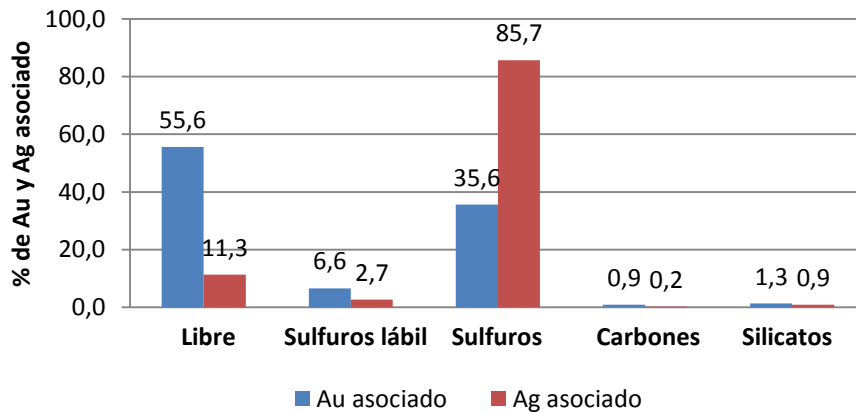


Figura 8. Distribución de oro en especies mineralógicas del mineral sulfurado



En el mineral oxidado (Figura 7), casi todo el oro (93%) y la plata (96%) presentes se encuentran de forma libre, es decir que los metales preciosos asociados a las diferentes especies mineralógicas sólo corresponden al 7 y 4% para el oro y la plata respectivamente, lo que confirma que este mineral es de fácil lixiviación.

Por su parte, en el mineral sulfurado (Figura 8) sólo el 56% del oro está libre, mientras que el resto está básicamente asociado a los sulfuros. En este mineral la plata se encuentra principalmente asociada a sulfuros y tan sólo un 11.3% está libre. De esta manera se ratifica el carácter refractario del mineral debido principalmente al encapsulamiento de los metales preciosos en las matrices sulfuradas de enargita, calcopirita y pirita, dificultando su disolución. [5]

3.1.5 Cianuración en botella. El análisis de los resultados obtenidos en la prueba de cianuración en botella, aplicada a cada mineral, se hace teniendo en cuenta el siguiente postulado:

- Los minerales de oro pueden clasificarse según el grado de lixiviabilidad respecto al oro disuelto de ellos, tal como se indica en la Tabla 4 [13].

Tabla 4. Clasificación según grado de lixiviabilidad de minerales

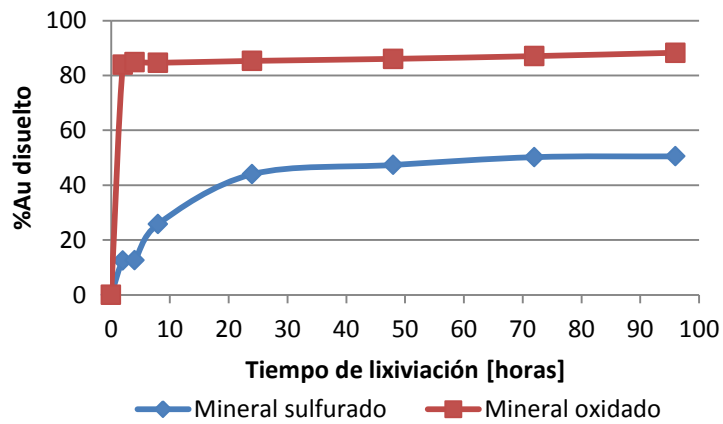
Porcentaje de disolución	Clasificación según grado de lixiviabilidad
< 65%	Difícilmente lixiviable
65 – 85 %	Medianamente lixiviable
>85%	Altamente lixiviable

Fuente: (S.R La Brooy, 1994)

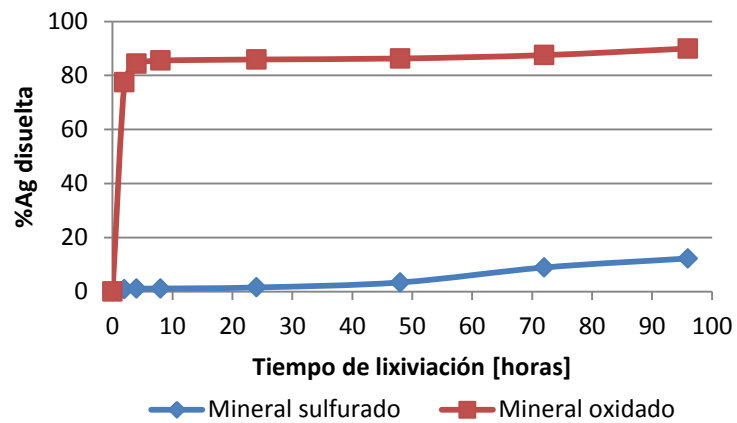
En la figura 9 se presentan las curvas cinéticas de cianuración en botella para los dos minerales. Teniendo en cuenta que la disolución máxima de oro y plata para el mineral sulfurado es de 50.5% y 12.3% respectivamente, este mineral se clasifica como “difícilmente lixiviable”; esto es debido al efecto de atrapamiento de las partículas de oro y plata por especies sulfuradas de pirita, enargita y calcopirita, y por la presencia de cianicidas como el cobre, zinc, arsénico, azufre, telurio y antimonio que afecta la disolución de los metales.

Por su parte, el mineral oxidado se clasifica como “altamente lixiviable”, debido a que las disoluciones de oro y plata fueron de alrededor del 85%. Este comportamiento obedece a que el 93% del oro y el 96% de la plata se encontraban de forma libre en el mineral, tal como lo demostraron los resultados de lixiviación diagnóstico.

Figura 9. Cinéticas de lixiviación de oro y plata con cianuro de los minerales oxidado y sulfurado.



(a) Disolución de oro



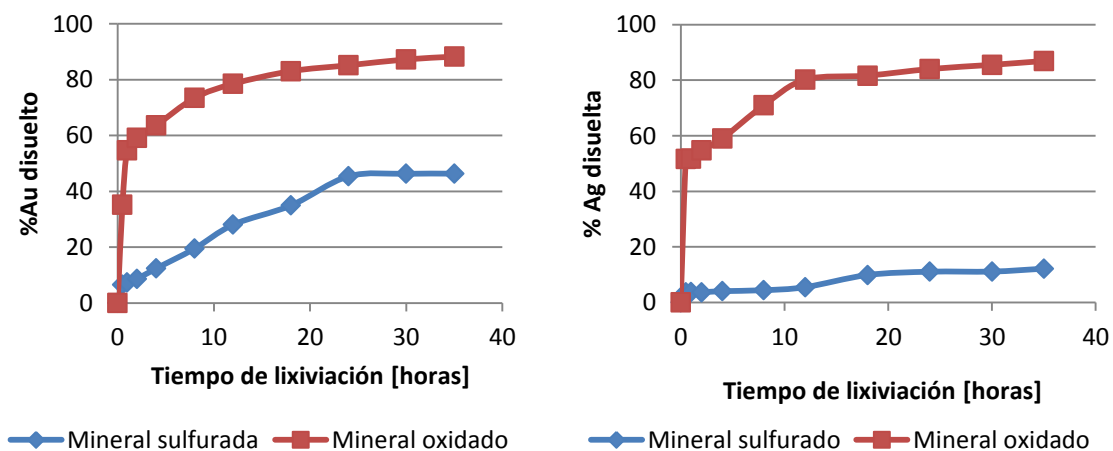
(b) Disolución de plata

3.2 CIANURACIÓN POR AGITACIÓN

A continuación se presentan los resultados de los estudios de cianuración por agitación de los dos minerales, que servirán como marco de referencia para evaluar la eficiencia del proceso de lixiviación con tiourea.

Como se observa en la Figura 10, el mineral sulfurado ha tenido un comportamiento en cianuración plenamente esperado y acorde con la información mineralógica y la información que se ha obtenido de las pruebas de lixiviación diagnóstico. La disolución fue de 46.31% de oro y 12.15% de plata. Este comportamiento puede ser explicado por la influencia de las especies sulfuradas pirita, enargita y calcopirita en la cinética de la cianuración, presentando un alto consumo de cianuro y una lenta disolución del oro y la plata asociados a estas especies mineralógicas. [5]

Figura 10. Cinética de lixiviación de oro y plata en cianuración por agitación



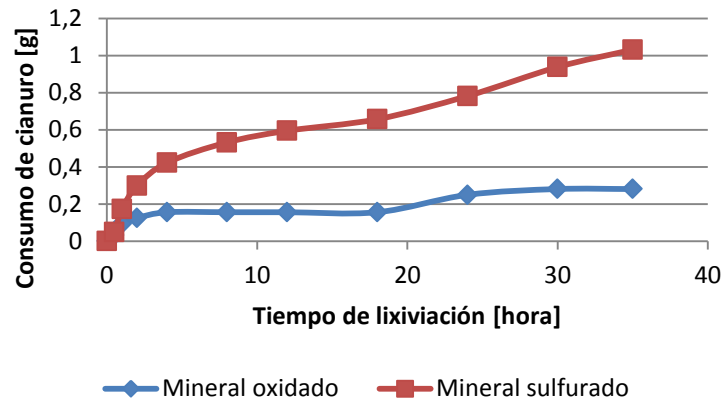
(a) Disolución de oro

(b) Disolución de plata

Por su parte, el mineral oxidado presentó un mejor comportamiento en cianuración, con una disolución de 88.24% de oro y 86.91% de plata a las 35 horas de lixiviación, Figura 10, y se observa que a las 12 horas se alcanza un 80% de disolución de los metales preciosos. Este comportamiento obedece a que el oro y la plata presentes en el mineral se encontraban libres en la matriz mineralógica, como lo mostró la lixiviación diagnóstico.

Las curvas cinéticas de consumo de cianuro (Figura 11) señalan que el mineral sulfurado consume mucho más cianuro que el mineral oxidado (casi 5 veces más), lo cual se explica por su mayor contenido en especies cianicidas, especialmente sulfuros, como pirita, enargita y calcopirita, que degradan el cianuro durante la lixiviación. [5] Además, el negativo efecto de los cianicidas se traduce en que el consumo de cianuro se mantiene, aunque se hayan detenido las reacciones de disolución de los metales preciosos.

Figura 11. Cinética de consumo de cianuro durante 35 horas de lixiviación de los minerales oxidado y sulfurado.



3.3 LIXIVIACIÓN CON TIOUREA

A continuación se presentan los resultados del estudio de variables en el proceso de lixiviación de los minerales con tiourea.

En estos ensayos se controló la concentración de tiourea y el pH durante todo el tiempo de lixiviación, reponiendo la cantidad de tiourea consumida a los diferentes tiempos de muestreo y ajustando el pH, aproximadamente a su valor original, con ácido sulfúrico.

3.3.1 Efecto de la relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /tiourea. Las condiciones para este primer estudio fueron 4 g/L de tiourea, pH 1.5, 10 horas de lixiviación y relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /tiourea variable de 1/2, 1/1 y 3/2. El tiempo de lixiviación se seleccionó teniendo en cuenta resultados de ensayos preliminares.

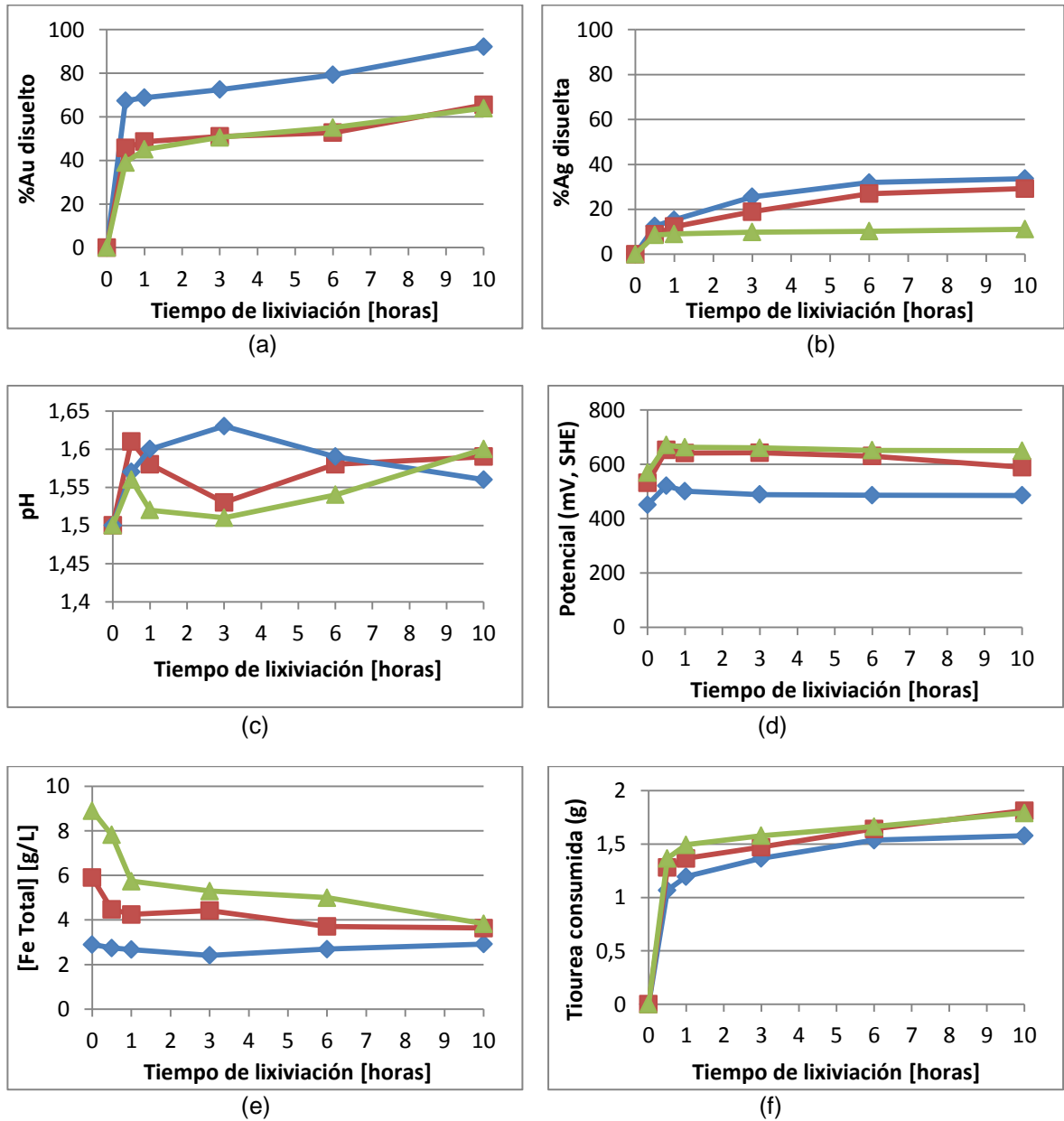
En las Figuras 12 y 13, se presentan las curvas cinéticas de lixiviación de los minerales oxidado y sulfurado, respectivamente. Las curvas del mineral oxidado (Figuras 12 (a) y (b)) muestran una cinética de disolución rápida durante la primera media hora de lixiviación; a partir de dicho momento las cinéticas tienden a disminuir notablemente, lo que indicaría el consumo de reactivos o formación de una barrera difusional o capa pasivante.

La cinética de disolución de oro para las pruebas con relación molar 1/1 y 3/2 de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /tiourea presentaron comportamientos similares, alcanzándose aproximadamente 65% de oro disuelto. La cinética más rápida se obtuvo con la relación molar 1/2, alcanzándose para este ensayo una disolución de 92.17% al cabo de las 10 horas de lixiviación (Figura 12 (a)). En el caso de la plata, la disolución no fue tan significativa comparada con la disolución de oro, la máxima disolución de Ag (34%) se obtuvo con la relación molar 1/2; mientras que al aumentar la relación a 3/2, la disolución decae a tan sólo 11% Ag.

Teniendo en cuenta que la concentración de tiourea y el pH se mantuvieron aproximadamente constantes en los ensayos, las diferencias en las curvas cinéticas de disolución deben estar relacionadas con el efecto que tienen el ion férrico en el sistema. En este sentido, al aumentar la relación molar sulfato férrico/tiourea, se incrementa la concentración del Fe^{3+} , lo cual se traduce en un aumento del carácter oxidante de la solución o del potencial redox (ver Figura 12(d)). Se observa que el potencial inicial de la solución pasa de 450 a 570 mV vs. SHE al aumentar la relación sulfato férrico/tiourea de 1/2 a 3/2. El exceso de Fe^{3+} acelera la descomposición de tiourea y del disulfuro de formamidina a azufre (ver

Reacción 11) y otros productos secundarios [12]; es conocido que el azufre es causante de la pasivación de la superficie de los metales preciosos [12].

Figura 12. Curvas cinéticas del estudio de la variable relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea}$ en la lixiviación con tiourea del mineral oxidado. pH = 1.5 y 4 g/L de tiourea.

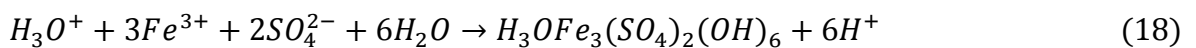


◆ 1/2 ■ 1/1 ▲ 3/2

Fuente: (Autora del proyecto)

Los precipitados de hierro, como óxidos y jarositas, también pueden participar en la pasivación de las partículas de oro y plata; en este sentido, evidencia de la precipitación de hierro se tiene en la Figura 12(e), donde se observa disminución con el tiempo de la concentración de hierro disuelto, para las relaciones sulfato férrico/tiourea de 1/1 y 3/2, mientras que para la relación menor (1/2) se registra un ligero aumento en la concentración de hierro. La tendencia de estas curvas parecen indicar que la concentración de saturación del hierro, para las condiciones del sistema, está alrededor de 3.8 g/L; por tal motivo, en el ensayo con relación molar 3/2 se produce la precipitación del 56% del hierro inicialmente agregado.

Es probable la formación de goetita y jarositas por hidrólisis del ion férrico, de acuerdo a las siguientes reacciones [4]:



Finalmente, el aumento de la relación sulfato férrico/tiourea también se traduce en el aumento del consumo de tiourea (ver Figura 12(f)), tanto por la descomposición de la tiourea a disulfuro de formamidina, como por el acomplejamiento de la tiourea con el sulfato férrico ($FeCS(NH_2)_2^{3+}$), lo cual se evidencia por el color rojizo que adquiere la solución durante su preparación. [12]

En lo concerniente al mineral sulfurado (Figura13), éste presentó cinéticas de disolución de oro y plata relativamente rápidas en la primera media hora de lixiviación, luego de este tiempo la disolución se ralentizó, de tal forma que incluso se podría decir que las reacciones se paralizaron en las pruebas con relaciones molares $Fe_2(SO_4)_3$ /tiourea de 1/1 y 3/2. Es evidente que el aumento de la concentración de Fe^{3+} tiene un efecto desfavorable en la lixiviación del mineral, pues las disoluciones de oro obtenidas fueron de 63%, 30% y 20% para las

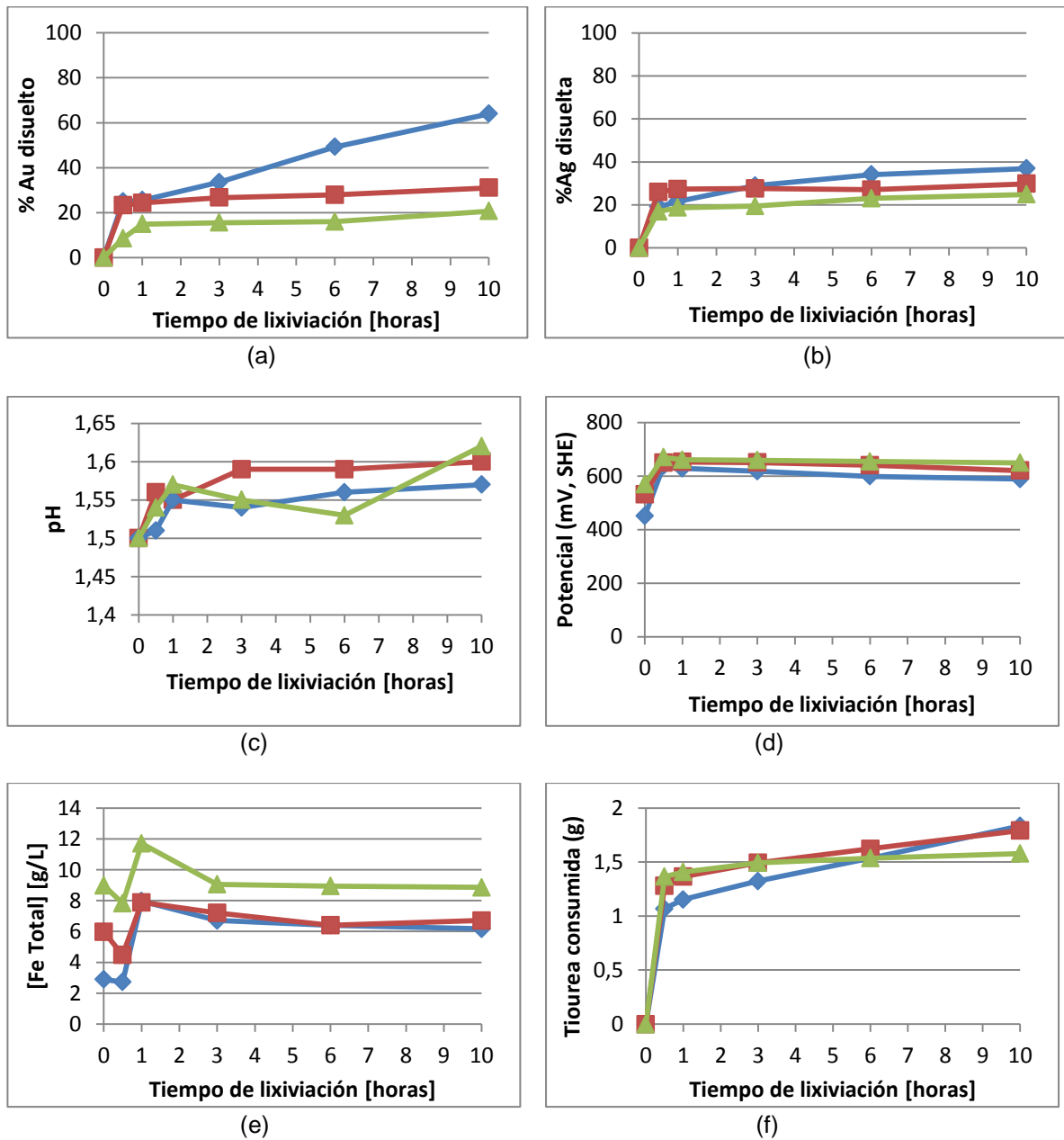
relaciones sulfato férrico/tiourea de 1/2, 1/1 y 3/2 respectivamente. Esta tendencia se observó también para la disolución de plata aunque la disolución de ésta para la relación 1/2 (37% Ag) fue menor al oro (63% Au).

La explicación a la evolución de las curvas cinéticas de disolución es similar a la expuesta anteriormente para el mineral oxidado, en el sentido de que el aumento de la concentración de sulfato férrico, incrementa el potencial redox de la solución lixiviante (ver Figura 13(d)), con lo cual se favorece la descomposición de tiourea y del disulfuro de formamidina a azufre. Así mismo, se promueve el consumo de tiourea (Figura 13(f)) por la formación del complejo $\text{FeCS}(\text{NH}_2)_2^{3+}$. Para la lixiviación de este mineral toma gran relevancia la precipitación de hierro, dado que durante la lixiviación del mineral se disuelve hierro desde las especies sulfuradas (pirita y calcopirita) a las cuales está asociada buena parte de los metales preciosos. En este sentido, en la Figura 13(e) se aprecia que para el caso de la relación molar sulfato férrico/tiourea de 1/2, se aumenta 2.7 veces la concentración de hierro durante la primera hora de lixiviación, pasándose de 3 a 8 g/L; además para la relación 3/2 la concentración de hierro llegó hasta un valor de 11.5 g/L. Estas altas concentraciones de hierro desestabilizan la solución al favorecer la precipitación de especies de hierro como goetita y jarositas, las cuales también son responsables de la pasivación del mineral.

En la Figura 14 se comparan los difractogramas de los minerales originales con las colas de lixiviación para los ensayos llevados a cabo con relaciones molares $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /tiourea de 1/2 y 1/1. Para el mineral oxidado (Figura 14 (a)) es evidente la disolución de Alunita, Moscovita y Hematita. Por su parte, los difractogramas para el mineral sulfurado (Figura 14 (b)) indican la disolución de Pirita, Calcopirita, Enargita, Alunita y Moscovita Férrica. Aunque los difractogramas de las colas no evidencian formación de nuevos compuestos, es probable la precipitación de hierro en forma de hidróxidos amorfos. También es posible que los difractogramas

no evidencien la formación de goetita y/o jarositas por la baja proporción de tales especies en comparación con los componentes principales del mineral.

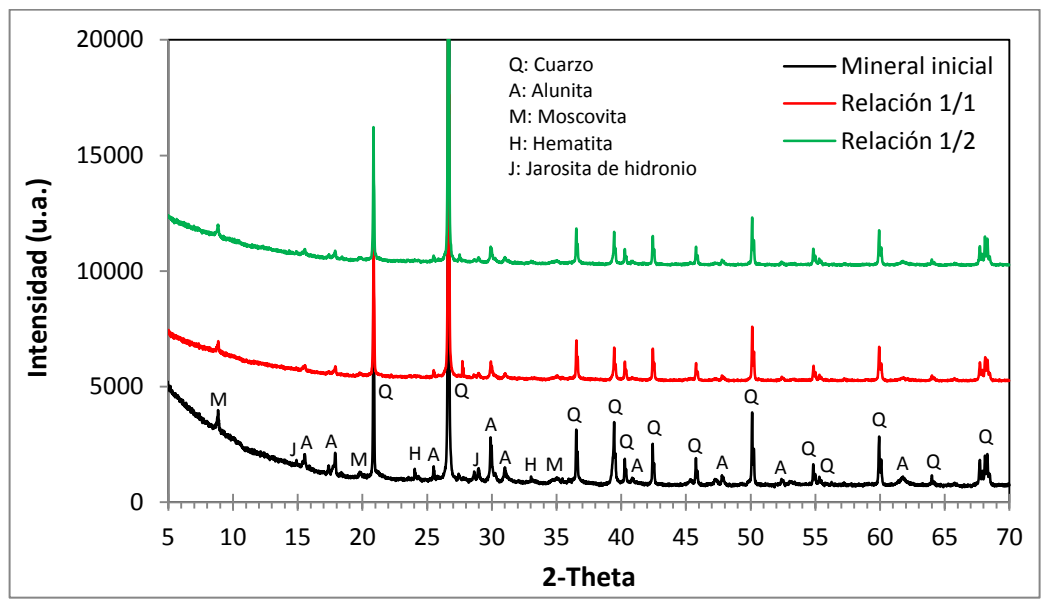
Figura 13. Curvas cinéticas del estudio de la variable relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea}$ en la lixiviación con tiourea del mineral sulfurado. pH = 1.5 y 4 g/L de tiourea.



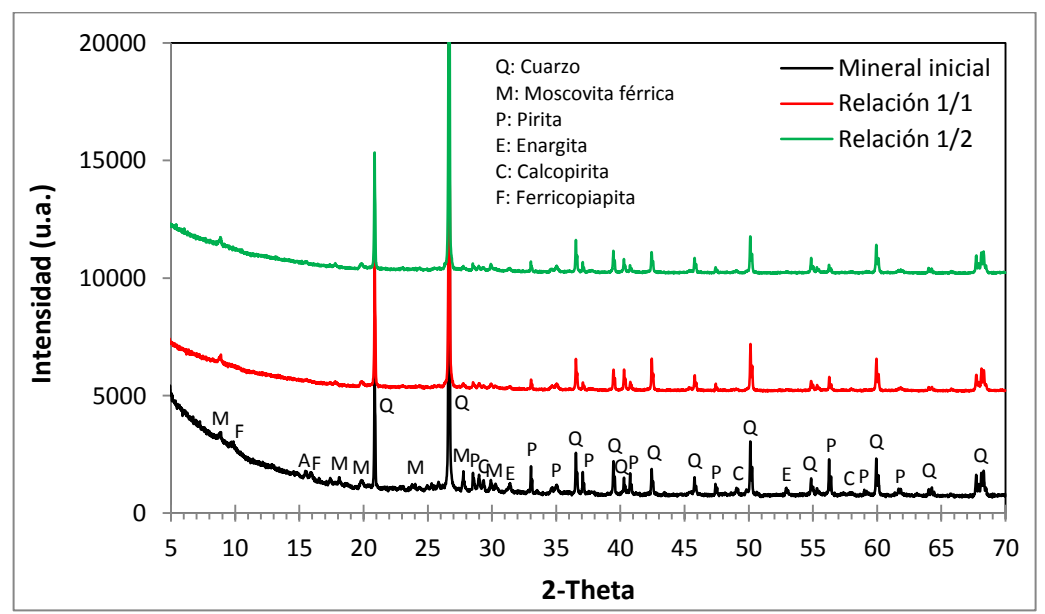
—◆— 1/2 —■— 1/1 —▲— 3/2

Fuente: (Autora del proyecto)

Figura 14. Difractogramas de los minerales (a) oxidado y (b) sulfurado, antes y después de su lixiviación con relaciones molares $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /Tiosulfato de 1/2 y 1/1.



(a) Mineral Oxidado



(b) Mineral Sulfurado

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se establece que la relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea}$ más adecuada para la lixiviación de los minerales es 1/2. Por tanto, este nivel de la variable estudiada será el utilizado para los siguientes estudios.

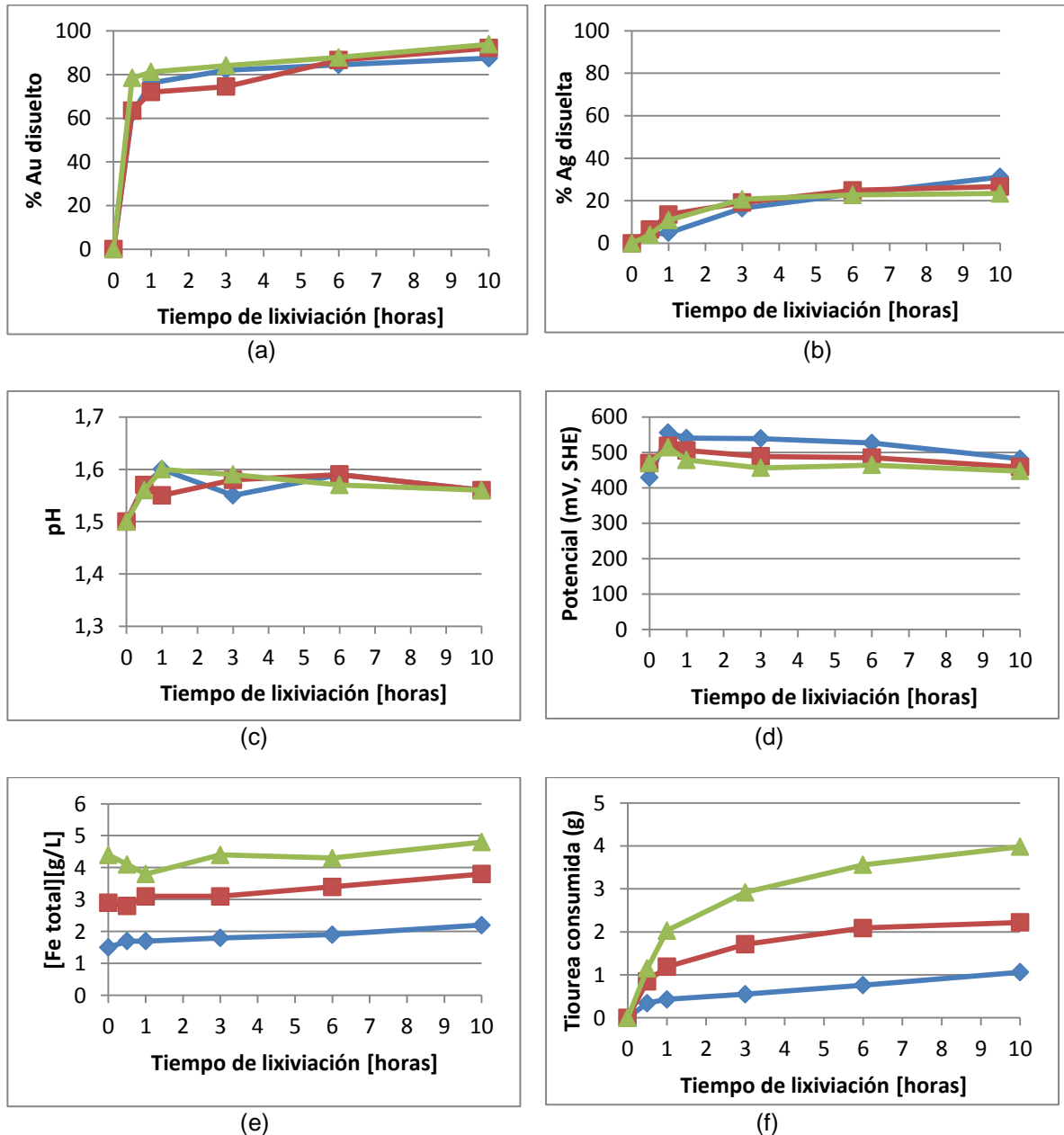
3.3.2 Efecto de la concentración de tiourea. Las condiciones para este segundo estudio fueron relación molar 1/2 de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea}$, pH 1.5, 10 horas de lixiviación y concentración de tiourea variable de 2, 4 y 6 g/L.

En las Figuras 15 y 16 se presentan las curvas cinéticas de lixiviación de los minerales oxidado y sulfurado, respectivamente. Para el mineral oxidado se observa claramente que las cinéticas de disolución de oro (Figura 15(a)) son muy rápidas durante la primera media hora de lixiviación, independientemente de la concentración de tiourea, alcanzándose a dicho tiempo valores de disolución de oro de 63%, 63% y 78% para concentraciones de tiourea de 2, 4 y 6 g/L. Luego de la primera media hora, la cinética decae notablemente obteniéndose finalmente disoluciones máximas de oro de 83%, 90% y 95% al cabo de las 10 horas de lixiviación. Por su parte, la cinética de lixiviación de plata fue mucho más lenta (ver Figura 15(b)), alcanzándose valores máximos de disolución cercanos al 30%. No obstante, hay que tener en cuenta que la cantidad de plata en el mineral es alrededor de 10 veces la de oro (ver Tabla 2), por tanto la cantidad de plata disuelta es mayor a la de oro.

Se observa en la Figura 15 (d) que durante el periodo de la cinética más rápida (primera media hora), el potencial redox o el carácter oxidante de la solución aumenta, lo que acelera el consumo de tiourea (Figura 15(f)) para formar disulfuro de formamidina, así como la oxidación de este último para formar azufre. A partir de la primera media hora el potencial redox cae ligeramente, lo cual concuerda con un menor consumo de tiourea a partir de tal tiempo. Teniendo en cuenta esto, nuevamente se podría inferir que la ralentización de las cinéticas de disolución de

los metales preciosos se debe a la formación de productos pasivantes, como azufre, generado por la oxidación de la tiourea.

Figura 15. Curvas cinéticas del estudio de la variable concentración de tiourea en la lixiviación con tiourea del mineral oxidado. pH = 1.5 y relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea} = 1/2$.



◆ 2 Tu ■ 4 Tu ▲ 6 Tu

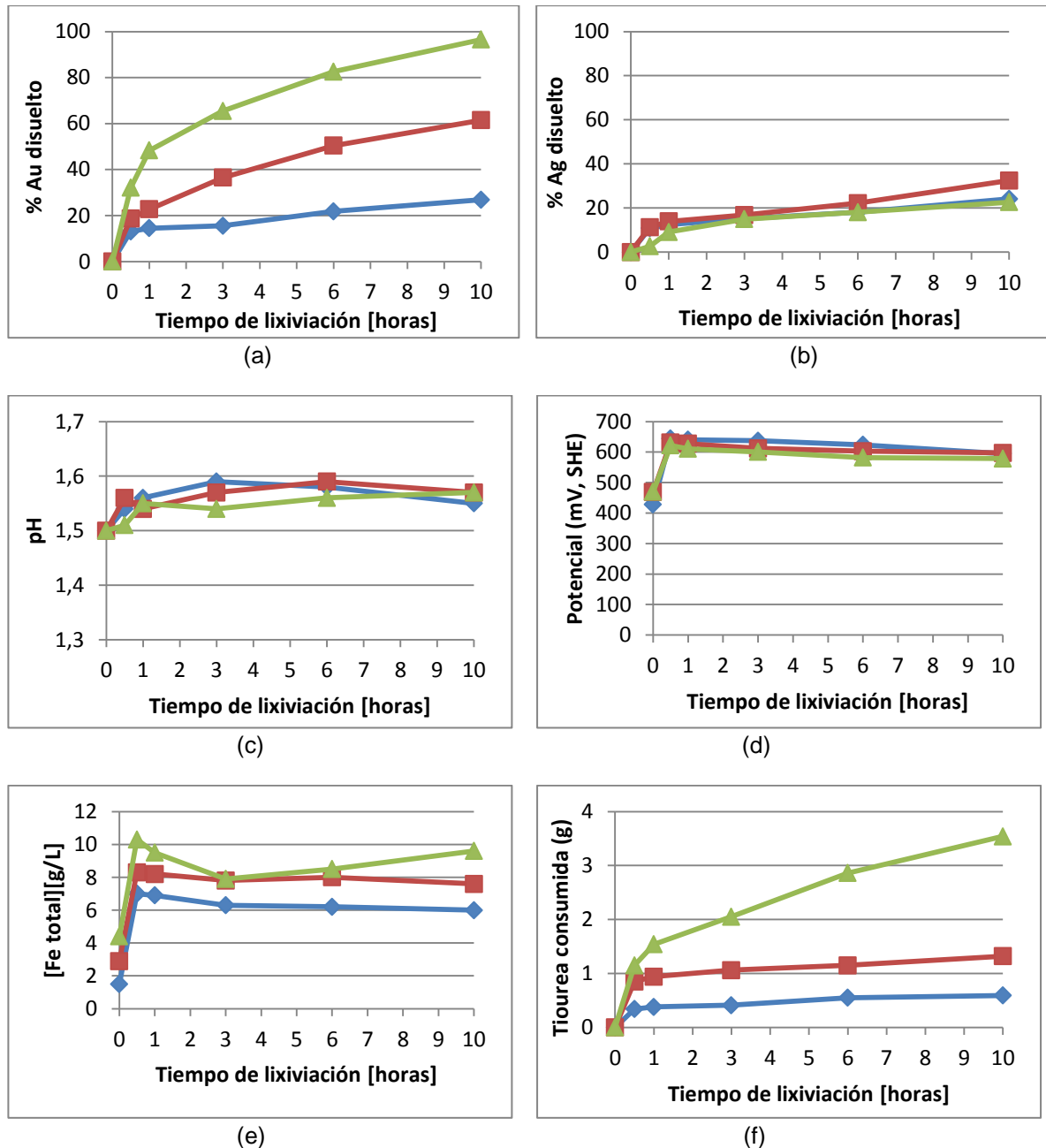
Fuente: (Autora del proyecto)

Aunque las cinéticas de disolución de oro y plata no difieren mucho al variar la concentración de tiourea, esta variable sí influye notablemente en el consumo del agente lixivante. En este sentido, al aumentar la concentración de tiourea de 2 a 4 g/L se aumenta el consumo de tiourea de 1 a 2.2 g; al seguir aumentando la concentración de tiourea hasta 6 g/L su consumo se incrementa hasta 4 g. Este aumento del consumo de tiourea está relacionado con la mayor concentración de hierro (ver Figura 15(e)) en la solución al aumentar la concentración de tiourea, dado que para cada ensayo se mantuvo constante la relación molar sulfato férrico/tiourea. De la Figura 15(e) también se infiere que independientemente de la concentración de tiourea, al mantener constante la relación molar sulfato férrico/tiourea en un valor de 1/2 se controla la desestabilización de la solución lixivante, manteniéndose el hierro disuelto, aún a concentraciones de hierro superiores a 4 g/L.

A diferencia de lo observado en los resultados de la lixiviación del mineral oxidado, para el sulfurado (Figura 16) sí se evidencian importantes diferencias en las cinéticas de disolución de oro. Las disoluciones máximas de oro alcanzadas fueron 27%, 60% y 96% para los ensayos realizados con concentraciones de tiourea de 2, 4 y 6 g/L, respectivamente (ver figura 16(a)); es decir que el aumento de la concentración de tiourea favorece notablemente la disolución del oro asociado a los minerales sulfurados. Huyhua [14] sugiere que la presencia de una concentración apropiada de tiourea libre retarda la formación de azufre y mantiene velocidades de disolución favorables.

No obstante, para la disolución de plata (Figura 16(b)) no se observó tal efecto de la concentración de tiourea, lo que indica que el mecanismo controlante de la disolución de la plata es diferente al de disolución del oro o simplemente que la tiourea es un agente lixivante selectivo para el oro con respecto a la plata. En este sentido, varios autores apoyan la hipótesis de que los productos de la oxidación irreversible de la tiourea forman compuestos poco solubles con la plata. [10]

Figura 16. Curvas cinéticas del estudio de la variable concentración de tiourea en la lixiviación con tiourea del mineral sulfurado. pH = 1.5 y relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea} = 1/2$.



—◆— 2 Tu —■— 4 Tu —▲— 6 Tu

Fuente: (Autora del proyecto)

Las curvas de potencial redox (Figura 16(d)) señalan que para todos los ensayos se mantuvo un alto poder oxidante en la solución, alcanzándose valores de potencial superiores a 600 mV vs. SHE; lo cual está relacionado con las altas concentraciones de hierro en la solución (Figura 16(e)), por efecto de la disolución de los sulfuros ricos en hierro (pirita y calcopirita), se observa que con 6 g/L de tiourea la concentración de hierro disuelto incluso superó los 10 g/L. No obstante al alcanzarse valores tan altos de hierro, la solución empieza a desestabilizarse, lo que se evidencia en la precipitación de hierro. Nuevamente se observa que el consumo de tiourea se aumenta al incrementarse su concentración por efecto de la mayor presencia de hierro, dado que la relación sulfato férrico/tiourea se mantuvo constante en 1/2.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se seleccionó 6 g/L de tiourea como mejor condición de operación para ambos minerales, debido a la elevada disolución de metales preciosos obtenida.

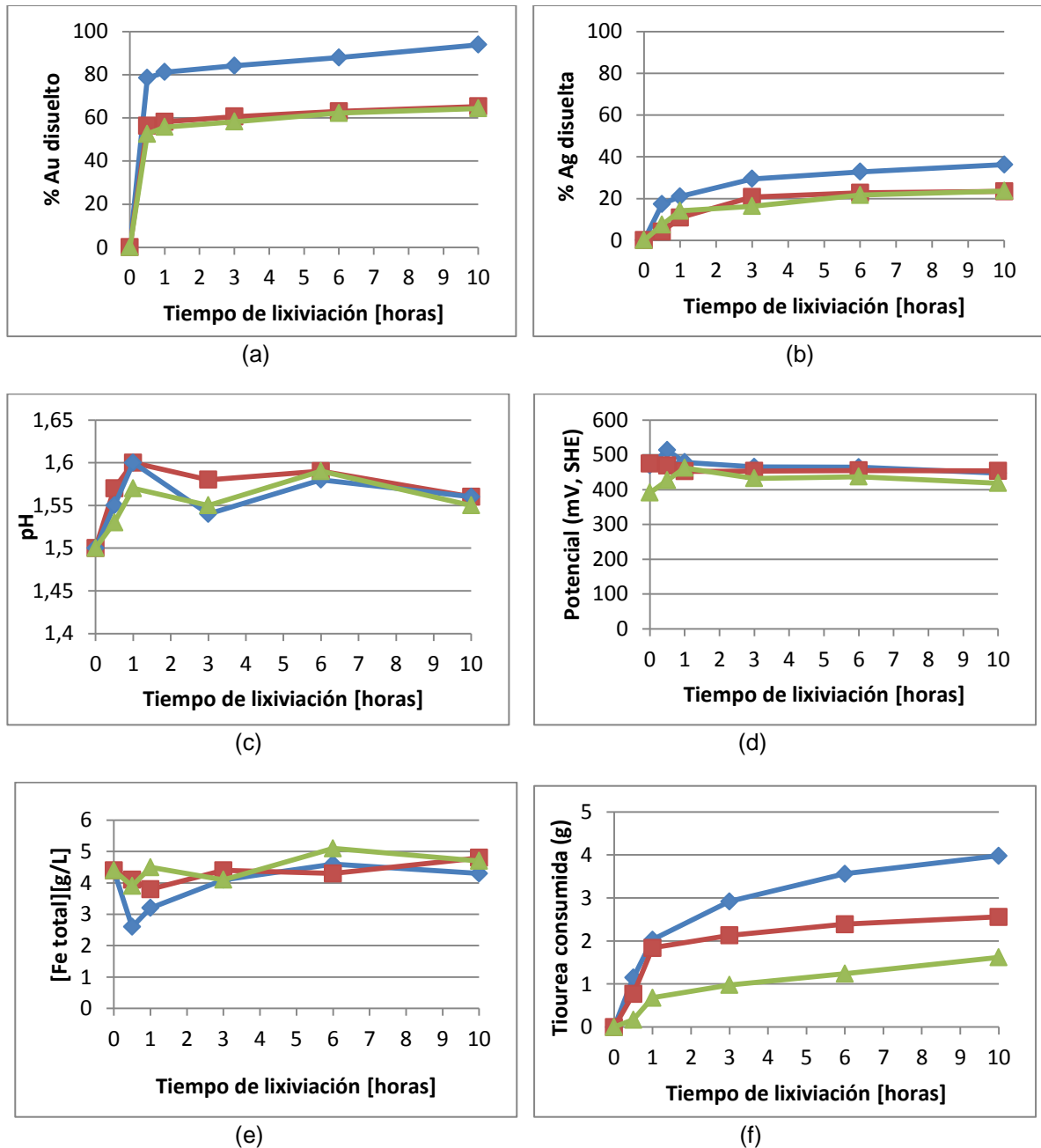
3.3.3 Efecto del potencial redox. Las condiciones para este tercer estudio fueron pH 1.5, 6 g/L de tiourea, 4.5 g/L de Fe total y potencial redox variable de 391.2, 474.5 y 509.7 mV vs. SHE. Para obtener tales potenciales se reemplazó parte o la totalidad del sulfato férrico por sulfato ferroso, pero manteniendo en todos los casos la concentración de hierro total constante en 4.5 g/L, que es la concentración de ion férrico con la que se tiene una relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /tiourea de 1/2. El potencial de 391.2 mV se alcanzó con una solución con 4.5 g/L de Fe^{2+} , 474.5 mV con una solución con 2.5 g/L Fe^{3+} y 2 g/L Fe^{2+} , mientras que el potencial de 509.7mV corresponde a la solución con 4.5 g/L de Fe^{3+} .

En las Figuras 17 y 18, se presentan las curvas cinéticas de lixiviación de los minerales oxidado y sulfurado, respectivamente. Para el mineral oxidado, las cinéticas de disolución de oro (Figura 17(a)) son rápidas durante la primera media

hora de lixiviación, alcanzándose un valor de disolución del 80% para el ensayo con la solución con potencial redox de 509.7 mV vs. SHE; para las soluciones con los otros potenciales la disolución de oro estuvo alrededor del 55%. Igual que en los ensayos de lixiviación anteriores, la segunda etapa cinética fue lenta, obteniéndose una disolución de oro del 95% para la solución con potencial de 509.7 mV vs. SHE al cabo de 10 horas de lixiviación; mientras que con las otras soluciones sólo se alcanzó un 64%. En cuanto a la disolución de plata (Figura 17(b)), las disoluciones fueron mucho menores que las de oro, no obstante la mayor disolución (37%) también se obtuvo con la solución con el mayor potencial redox (509.7 mv vs. SHE).

En la curva de potencial (Figura 17(d)) se observa que los valores de potencial para los tres ensayos permanecieron entre 400 y 500 mV vs. SHE, sin embargo la solución con el potencial redox inicial más bajo (391.2 mV vs. SHE), siguió manteniendo un carácter menos oxidante que las otras soluciones, es decir mantuvo los menores valores de potencial (alrededor de 430 mV vs. SHE). De la Figura 17(f) es evidente que al controlar el potencial oxidante de la solución, con la adición de ion ferroso, se consiguió controlar el consumo de tiourea, disminuyéndose de 4 a 1.6 g al disminuir el potencial redox inicial de la solución de 509.7 a 391.2 mV vs. SHE. No obstante a tal efecto benéfico, la disminución del potencial redox también implicó una notable disminución de las disoluciones de los metales preciosos (figuras 17(a) y (b)). Estos resultados son contundentes en cuanto a la importancia del papel que juega el ion férrico en el proceso de lixiviación de oro y plata con tiourea; dado que es el responsable de la oxidación de la tiourea para formar el disulfuro de formamidina, el cual es considerado como el oxidante activo en la disolución de los metales preciosos. [11]

Figura 17. Curvas cinéticas del estudio de la variable potencial redox en la lixiviación con tiourea del mineral oxidado. pH=1.5, 6 g/L tiourea y relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea} = 1/2$.



◆ 509.7 mV/SHE ■ 474.5 mV/SHE ▲ 391.2 mV/SHE

Fuente: (Autora del proyecto)

Para el mineral sulfurado (Figura 18) también se encontró que la cinética de disolución de oro más rápida (Figura 18(a)) se obtuvo con la solución con mayor potencial redox (509.7 mV vs. SHE), alcanzándose un 98% de oro disuelto. No obstante con la solución con menor carácter oxidante (391.2 mV vs. SHE) se obtuvo una disolución de oro ligeramente superior a la alcanzada con la solución con poder oxidante medio (474.5 mV vs. SHE), es decir 75% y 70%, respectivamente. Este comportamiento se explica por el hecho de que la solución con potencial intermedio se desestabilizó, precipitándose mayor cantidad de hierro que en el ensayo con la solución con 391.2 mV vs. SHE (ver Figura 18(e)). En estos ensayos los potenciales redox (Figura 18(d)) permanecieron más altos que en las pruebas con el mineral oxidado, lo cual es debido a que las concentraciones de hierro durante todo el tiempo de lixiviación fueron mayores, por su disolución desde los minerales sulfurados. El consumo de tiourea fue el esperado, es decir aumentó al incrementarse el poder oxidante de la solución (Figura 18(f)).

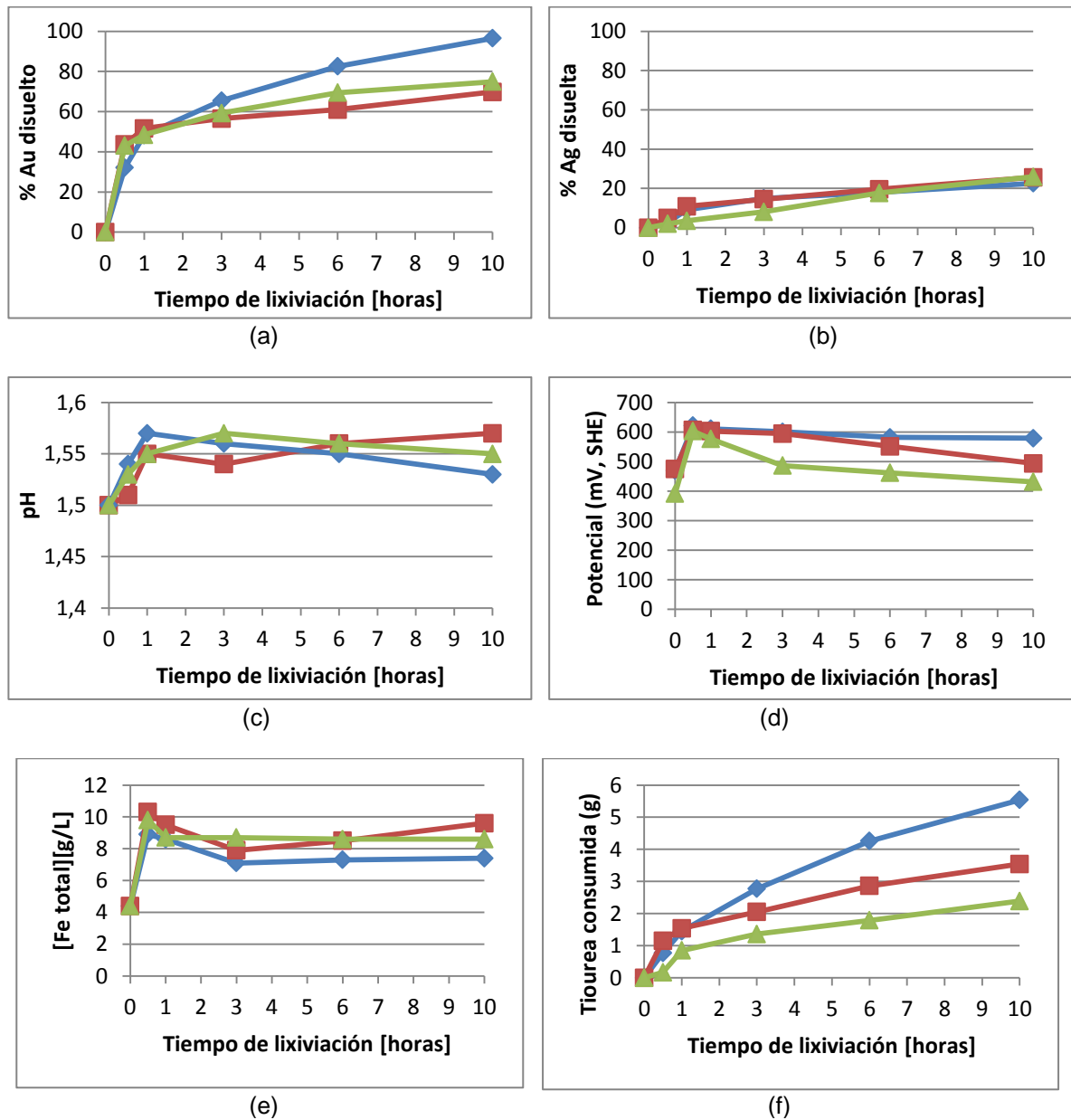
En cuanto a la disolución de plata (ver Figura 18(b)), nuevamente las disoluciones fueron bajas, menores al 30%, lo que indica que la lixiviación con tiourea es más favorable para el oro que para la plata.

Finalmente, en cuanto al efecto del potencial redox sobre la disolución de oro, se podría decir que los potenciales más oxidantes favorecen la disolución del metal, teniendo en cuenta que la reacción de disolución requiere de la previa oxidación de la tiourea a disulfuro de formamidina (FDS), el cual es el oxidante activo del oro.

En la Figura 19 se presenta el diagrama Eh-pH para el sistema Au-SC(NH₂)₂-H₂O, en el cual se aprecia que el complejo Au(CS(NH₂)₂)₂⁺ es estable a valores de pH ácidos (menores a 4.5) y a potenciales entre 185 y 700 mV vs. SHE, no obstante por debajo de un cierto valor de potencial (340 mV vs. SHE para pH 1.5), se estabiliza la tiourea, lo cual es favorable si se desea controlar su consumo; sin embargo, a tales condiciones la cinética de disolución es baja [14] por la ausencia del FDS. Por el contrario a potenciales superiores al mencionado, se favorece la oxidación de la

tiourea a FDS, lo cual conlleva a mayores consumos del lixiviante, pero se acelera la disolución de oro.

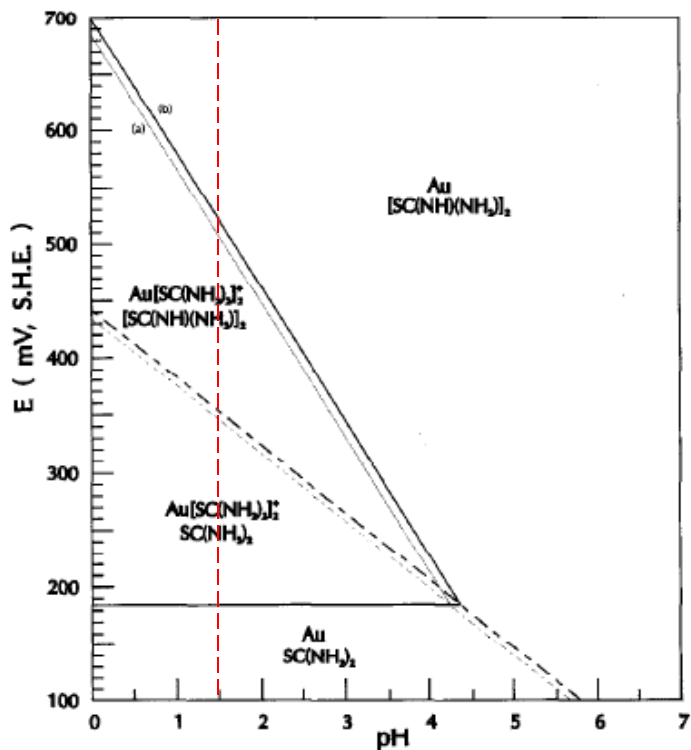
Figura 18. Curvas cinéticas del estudio de la variable potencial redox en la lixiviación con tiourea del mineral sulfurado. pH=1.5, 6 g/L tiourea y relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{tiourea} = 1/2$.



◆ 509.7 mV/SHE ■ 474.5 mV/SHE ▲ 391.2 mV/SHE

Fuente: (Autora del proyecto)

Figura 19. Diagrama Eh-pH para el sistema Au-CS(NH₂)₂-H₂O. [Au] = 7.5 x 10⁻⁷ M; [CS(NH₂)₂] = 3.9 x 10⁻² M; [(CS(NH)(NH₂))₂], (a) 4.9 x 10⁻³ M, (b) 8.8 x 10⁻³ M.



Fuente: (ÖRGÜL, S., ATALAY, Ü., 2000)

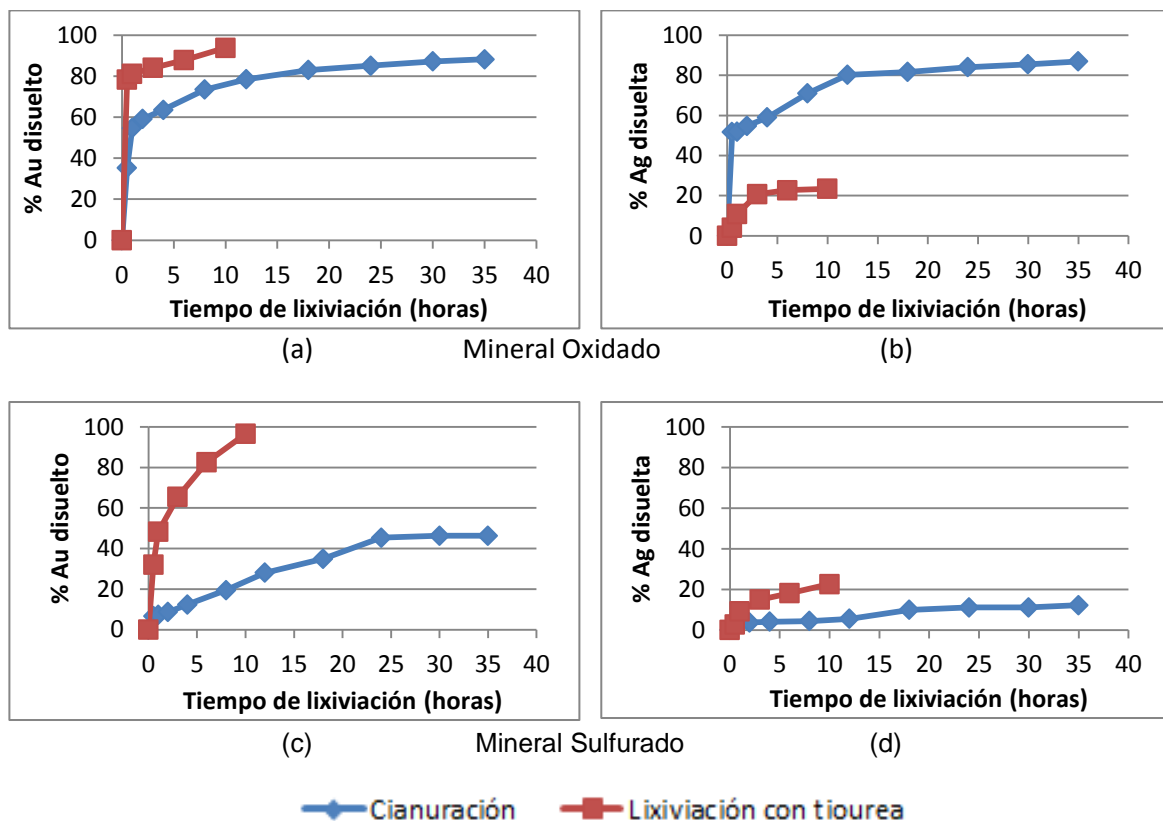
3.4 COMPARACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN CON CIANURO Y TIOUREA

En la figura 20 se comparan las curvas cinéticas de lixiviación de los minerales con cianuro y tiourea, teniendo en cuenta los mejores resultados del estudio de lixiviación con tiourea, obtenidas bajo las siguientes condiciones: 6 g/L de tiourea, relación molar 1/2 de Fe₂(SO₄)₃/tiourea y pH 1.5.

De tales resultados se puede concluir que la tiourea es un agente lixivante alternativo al cianuro para la lixiviación de minerales auríferos, ya sean oxidados o sulfurados, pudiéndose alcanzar con su uso mayores porcentajes de disolución de oro. Para el mineral oxidado (Figura 20(a)) se aumentó la disolución de oro en un 6.3%, pasándose de 88% (cianuración) a 94% (lixiviación con tiourea) de oro disuelto. Si bien es cierto que este aumento no es tan significativo, dado que el

mineral no es refractario; si es importante la disminución del tiempo de lixiviación que se disminuyó de 35 a 10 horas. Para el caso del mineral sulfurado (Figura 20(c)), las diferencias en la disolución son bastante importantes, dado que la disolución de oro se aumentó en un 108%, pasándose de 46% (cianuración) a 97% (lixiviación con tiourea) de oro disuelto; además de la disminución del tiempo de lixiviación de 35 a 10 horas. Estos resultados no dejan lugar a dudas sobre el futuro que puede tener la tiourea en el tratamiento de los minerales auríferos refractarios, que son los más abundantes en la actualidad y para los cuales la cianuración no ofrece buen rendimiento.

Figura 20. Cinética de lixiviación de oro y plata con tiourea y cianuro para (a, b) mineral oxidado y (c, d) mineral sulfurado



No obstante a lo anterior, los resultados también son concluyentes en lo que tiene que ver con la efectividad de la tiourea para la disolución de la plata. En este

sentido, la disolución de plata del mineral oxidado (Figura 20(b)) disminuyó con el reemplazo del cianuro por la tiourea, pasándose de 87% (cianuración) a 23% (lixiviación con tiourea), lo cual equivale a una disminución del 73% de disolución de plata. Por su parte, para el mineral sulfurado (Figura 20(d)), se logró un aumento del 15%, pasándose de 12% (cianuración) a 23% (lixiviación con tiourea). Esto resultados permiten concluir que la tiourea no es un eficiente agente lixivante de la plata, siendo selectivo para el oro. Lo cual es una gran limitación para los procesos de lixiviación de minerales auroargentíferos, en los que interesa la recuperación tanto del oro como de la plata.

Finalmente, en la Tabla 5 se comparan los consumos totales de los agentes lixiviantes por tonelada de mineral. Se puede observar que el consumo de reactivo lixivante, ya sea cianuro o tiourea, fue mayor para el mineral sulfurado que el oxidado, debido fundamentalmente a la presencia de sulfuros que se encargan de aumentar el consumo de tiourea y cianicidas, tales como Cu, Zn, Fe, As, etc., que provocan el consumo acelerado del cianuro. Por otro lado, se puede observar que el consumo de reactivo es ampliamente mayor en la lixiviación con tiourea que con cianuro, siendo incluso mayor esta diferencia para el mineral oxidado, dado que independientemente de la naturaleza del mineral, en la lixiviación con tiourea se requiere de grandes cantidades de éste para estabilizar el sistema, y en particular el complejo oro-tiourea [12].

Tabla 5. Consumo de agentes lixiviantes (cianuro y tiourea) por tonelada de mineral.

Mineral	Kg NaCN/ton mineral	Kg CS(NH ₂) ₂ /ton mineral
Sulfurado	6.000	22.6
Oxidado	1.634	21.4

Además, es importante mencionar que el carácter ácido de la solución de tiourea, hace necesaria la utilización de instalaciones especiales que resistan la acción corrosiva del ácido utilizado.

4. CONCLUSIONES

- Se determinó que el origen de la refractariedad del mineral sulfurado obedece al efecto de atrapamiento de las partículas del metal por especies sulfuradas de pirita, enargita y calcopirita, y por la presencia de cianidas como el Cu, Zn, As, S, Te y Sb. Por su parte, el mineral oxidado se clasificó como “fácilmente lixiviable”, dado que la mayor parte del oro y la plata se encontraba libre en la matriz mineralógica.
- De las pruebas de lixiviación con tiourea se concluye que las condiciones operacionales adecuadas para obtener la mayor disolución de oro en ambos minerales son: 6 g/L de tiourea, relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Tu}$ de 1/2, potencial redox = 510 mV/SHE y pH 1.5.
- Valores de la relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Tu}$ superiores a 1/2, además de acelerar la degradación de la tiourea, generan la pasivación de la superficie de las partículas de los metales preciosos, posiblemente con azufre y productos de la hidrólisis del hierro.
- Los altos requerimientos de tiourea (6 g/L) para la lixiviación de los minerales son debidos a la necesidad de estabilizar en el medio el disulfuro de formamidina, el cual es el principal responsable de la disolución de los metales preciosos.
- Se concluye también, que se requieren potenciales redox altos (mayores a 500 mV vs SHE) para favorecer la estabilización tanto del complejo $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)^+$ como del disulfuro de formamidina. Potenciales bajos son favorables para la disminución del consumo de tiourea, sin embargo

conlleven también a la disminución de la disolución de los metales preciosos.

- Finalmente, se concluye que el proceso de lixiviación con tiourea para extraer oro resulta factible comparada con el cianuro, pero su costo elevado de operación debido a altos consumos de tiourea limitan la aplicación del proceso a nivel industrial.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda completar el estudio del proceso de lixiviación de oro y plata con tiourea teniendo en cuenta otras variables importantes en el proceso, tales como: pH, temperatura, velocidad de agitación y porcentaje de sólidos.
- Se recomienda efectuar estudios enfocados en la disminución del consumo de tiourea que podrían estar dirigidos tanto en el aumento de la estabilidad de la tiourea como en el aumento en la selectividad de disolución de oro y plata.
- Se recomienda el estudio del efecto de otros oxidantes diferentes al sulfato férrico, tales como O_2 , H_2O_2 y ozono.
- Teniendo en cuenta que la lixiviación con tiourea depende en gran medida del poder oxidante del medio y de la relación tiourea libre/disulfuro de formamidina, se recomienda llevar a cabo un estudio electroquímico para encontrar el valor adecuado de dicha relación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASTM C136 - 06 Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates.
- [2] ASTM E 400-71 Standard Test Method for spectrographic analysis of ores, minerals and rocks by the fire assay perconcentration technique. 1988.
- [3] CAPITULO III TIOUREACIÓN. Firmado digitalmente por Rudyard Torres. Disponible en la web: <http://dspace.universia.net/bitstream/2024/549/1/>. Fecha de consulta: 08/04/2013
- [4] CÓRDOBA, E.M., MUÑOZ, J.A., BLÁZQUEZ, M.L, BALLESTER, A. Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. Madrid, Spain, 2008, journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydromet
- [5] CORNEJO F.L. SPOTTIMOOD D.J, Aspectos fundamentales del proceso de cianuración de oro. Revista Minerale. Vol 41.1984.
- [6] DELGADO M. JESÚS A. Mejoramiento de la lixiviabilidad de una mena refractaria de oro mediante activación mecanoquímica. Bucaramanga: 2012. Pág.12
- [7] DOMIC M., Esteban M. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones; 1ª Edición, Agosto 2001. p. 200-202 y 213-217.
- [8] LEAL G. CLAUDIA. Aplicación del carbón activado en el proceso de extracción de oro y plata de la empresa minera “La Baja” en el municipio de California-Santander. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga: 2010. Pág 23
- [9] LI, J., MILLER, J. A Review of gold leaching in acid thiourea solutions. USA, University of Utah, 2006, available online at www.sciencedirect.com.
- [10] LÓPEZ E. MARÍA C. Lixiviación de plata a partir de concentrados sulfurados con tiourea electro-oxidada. Universidad Autónoma Metropolitana. Pág.7

Disponible en la web: <http://148.206.53.231/UAMI10569.PDF>. Fecha de consulta: 08/04/2013

[11] ORDOÑEZ R; REYES G. Estudio teórico-práctico del proceso de pulimiento químico de oro amarillo de 18 quilates y plata de 925 milésimas con soluciones de tiourea. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga: 2004. Pág. 13

[12] ÖRGÜL, S., ATALAY, Ü. Gold extraction from kaimaz gold ore by thiourea leaching. Turkey, Middle East Technical University, 2000, available online at www.sciencedirect.com.

[13] PEÑATE, Y.A. (2004) Desarrollo de correlaciones entre mineralogía y extracción de oro en minerales auríferos mediante datos de lixiviación diagnóstico. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Pág. 152-154.

[14] TREMBLAY, L., DESCHENES, G., GHALI, E., MAGMULEN, J., LANOQUETTE, M. Gold recovery from a sulphide bearing gold ore by percolation leaching with thiourea. Canadá, Laval University, 1996, available online at www.sciencedirect.com.

[15] VESGA R. DIEGO. Evaluación de la disolución de oro del mineral de la mina San Pablo, ubicada en el municipio de Remedios Antioquia, mediante cianuración con agitación mecánica. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga: 2010. Pág. 24-25

ANEXOS

ANEXO A. REACTIVOS UTILIZADOS

REACTIVO	FORMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES
Litargirio	PbO	Suquin/99.95%
Carbonato de sodio	NaCO ₃	Alco/grado comercial
Bórax	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	20mule-team/grado comercial
Harina de trigo		Haz de oro
Arena silícea	SiO ₂	Lab. Fundición UIS
Cianuro de sodio	NaCN	Merck/ 97%
Cal apagada	Ca(OH) ₂	Grado comercial
Agua destilada	H ₂ O	Lab GIMBA Guatiguará
Nitrato de plata	Ag(NO ₃)	Merck
Yoduro de potasio	KI	Merck/99.5%
Cloruro férrico	FeCl ₃	Merck/98%
Ácido clorhídrico	HCl	Merck/ 37%
Ácido nítrico	HNO ₃	Merck/65%
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merck/ 98%
Ácido oxálico	H ₂ C ₂ O ₄	J.T Baker/99.9%
Tiourea	CS(NH ₂) ₂	AnalaR/99.5%
Sulfato férrico	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	Fluka-Garantie/98%
Sulfato ferroso	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Carlo Erba/99.5%
Yodato de potasio	KIO ₃	Merck/99.5%
Almidón	C ₆ H ₁₀ O ₅	Merck

ANEXO B. EQUIPOS UTILIZADOS

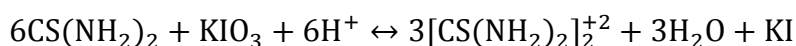
Equipo / Material	Aplicación
Balanza analítica.	Pesar reactivos y muestras sólidas
Hornos mufla	Tostación, fundición y copelación
Extractor de gases	Extracción de gases de ensayo al fuego, lixiviaciones ácidas, cianuración, lixiviación con tiosulfato y digestión del dore.
Estufa eléctrica	Secado de colas de lixiviación.
Plancha de calentamiento y agitación eléctrica	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	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.
Destiladora de agua	Lixiviaciones y lectura de metales por A.A
Plancha de agitación magnética	Preparación de soluciones para yodimetría y ajuste de pH durante determinación de tiosulfato libre.
pH-metro	Medir el pH de las soluciones lixiviantes.
Potenciómetro	Medir potencial de la soluciones lixiviantes
Máquina 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 lixiviante inicial y neutralización para titulación.

ANEXO C. TITULACIÓN DE TIOUREA

- Procedimiento analítico para la determinación cuantitativa de tiourea en solución

Método de titulación de yodato de potasio (KIO_3)

Principio: La tiourea es oxidada por el yodato de potasio en solución ácida para producir disulfuro de formamidina de acuerdo a la siguiente reacción:



El punto final de la titulación es indicado visualmente por el color violeta del complejo almidón-yoduro.

Reactivos: KIO_3 (0.1 - 0.5 N); 1 M H_2SO_4 ; Solución de almidón (2% P)

Procedimiento:

1. Pipetear 5- 20 mL de solución filtrada en un beaker de 100 mL
2. Agregar 50 mL de H_2SO_4
3. Agregar 5 mL de solución de almidón
4. Titular con KIO_3 al punto final

NOTA: Si la solución contiene menos de 2 g/L de hierro trivalente (Fe^{+3}), el H_2SO_4 podría ser sustituido por H_3PO_4 . Para concentraciones de tiourea nominales de (0.25 y 0.5 N el volumen de la alícuota varía de 5 a 25 ml).

Ecuación:

$$C_2 = \frac{6C_1V_1}{V_2} * \frac{\text{mol Tu}}{\text{L sln}} * \frac{76 \text{ g}}{\text{mol Tu}}$$

Dónde:

C_2 = Concentración de Tiourea [g/L]

C_1 = Concentración de KIO_3 [M] (en nuestro caso sería más conveniente trabajar con concentraciones de 0.01 N = 0.01 M, ya que se tienen soluciones de concentraciones bajas de tiourea).

V_1 = Volumen de KIO_3

V_2 = Volumen de Solución

NOTA: Volumen V_1 en las mismas unidades de V_2 .