

**LIXIVIACIÓN DE MINERAL AURÍFERO CON SALES OXIDANTES EN MEDIO
ÁCIDO**

ALEXANDER BELTRÁN AGUILAR

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

2006

**LIXIVIACIÓN DE MINERAL AURÍFERO CON SALES OXIDANTES EN MEDIO
ÁCIDO**

ALEXANDER BELTRÁN AGUILAR

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

**WALTER PARDAVÉ LIVIA
MSc. Ingeniero Metalúrgico**

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

2006

AGRADECIMIENTOS

Se hace un especial agradecimiento A:

Ing. Walter Pardave Livia, por su gran colaboración y acertada dirección del presente proyecto de grado.

MSc. Julio Elías Pedraza, Incansable Educador.

A Yolanda Bertrán Aguilar, por su colaboración y apoyo.

A Johanna Salazar Ortega, por su gratificante colaboración y ayuda.

Al técnico Ambrosio Carrillo, amigo y formador.

A todos y cada uno de los profesores, compañeros y trabajadores, del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Medio Ambiente, GIMBA.

DEDICATORIA

A mis padres, quienes son el eje principal de mi vida, y los más incansables en la formación de valores para sus hijos.

A mi hermana Yolanda, por su apoyo incondicional y creer siempre en su hermano menor.

A mis hermanas Amanda y Cristina, consejeras, amigas y compañeras.

A mi hermano Jhon. Q.E.P.D.

A Joha.

Ingeniero metalúrgico, bondad de plata, candor de acero, corazón de oro, temple de hierro, corteza y dureza de diamante. En tu vida lo más importante extraer conocimientos y aplicar ingenio por esa importancia benigna. Salud ingenieros.

Anónimo.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	17
1 FUNDAMENTO TEÓRICO	18
1.1 EL ORO	19
1.2 CLASIFICACION DE LOS DEPOSITOS DE ORO	20
1.3 METALÚRGIA DEL ORO	21
1.4 GENERALIDADES HISTÓRICAS DE LOS PROCESOS DE EXTRACCIÓN DE ORO	21
1.4.1 Procesos anteriores a la cianuración	22
1.4.2 Cianuración	23
1.4.3 Desarrollo de nuevos procesos hidrometalúrgicos y nuevas tecnologías	24
1.5 LIXIVIACIÓN DE MENAS AURIFERAS EN MEDIO ÁCIDO	26
1.5.1 Disolución de oro en medios ácidos.	27
1.5.2 Nuevas aplicaciones en medio ácido para la recuperación de oro	29
1.6 REACTIVOS OXIDANTES	30
1.7 LIXIVIACIÓN DE ORO CON CLORO	32
1.8 PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON SALES OXIDANTES EN MEDIO ÁCIDO	34
1.8.1 Química de la lixiviación (semi-reacciones)	35
1.8.2 Reacción de lixiviación del oro	36
1.9. TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON SALES OXIDANTES EN MEDIO ÁCIDO	37
1.10 CINÉTICA DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON SALES OXIDANTES EN MEDIO ÁCIDO	40

1.10.1	Influencia de las sales en la cinética del proceso	42
1.11	REGENERACIÓN DE LAS SOLUCIONES EFLUENTES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON SALES OXIDANTES EN MEDIO ÁCIDO	43
1.11.1	Recuperación de oro de las disoluciones en medio cloruro	43
1.11.2	Reciclado del óxido nítrico	45
2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	47
2.1	EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS	48
2.1.1	Equipos y materiales del laboratorio.	48
2.1.2	Reactivos químicos	48
2.2	CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, QUÍMICA Y FISICOQUÍMICA	49
2.2.1	Caracterización mineralógica	50
2.2.2	Caracterización química	50
2.2.3	Caracterización fisicoquímica	50
2.3	PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN Y SELECCIÓN DE VARIABLES DEL PROCESO	51
2.3.1	Procedimiento experimental.	51
2.3.2	Definición de las variables	53
2.4	ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO E INSTRUMENTAL ELEMENTAL	57
2.5	DISEÑO ESTADÍSTICO EXPERIMENTAL	57
3	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	60
3.1	CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	60
3.2	CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA	62
3.3	CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	64
3.4	PRUEBAS PRELIMINARES DE LIXIVIACIÓN	65
3.4.1	Influencia del porcentaje de pulpa en la lixiviación de oro	67
3.4.2	Influencia de la temperatura en la lixiviación de oro	68
3.4.3	Influencia del tiempo en la lixiviación de oro	70
3.4.4	Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la lixiviación	

de oro	71
3.4.5 Influencia de la concentración de cloruro de sodio en la lixiviación de oro	72
3.4.6 Influencia de la concentración de nitrato de sodio en la lixiviación de oro	73
3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADISTICO	75
3.5.1 Variables utilizadas.	75
3.5.2 Analisis de los resultados estadísticos	77
3.6 PRUEBAS EXPERIMENTALES COMPLEMENTARIAS	85
3.6.1 Determinación del ácido consumido (curvas de titulación)	84
3.6.2 Medidas Potenciométricas	88
3.6.3 Difracción de rayos x de las colas de mineral lixiviado con sales oxidantes en medio ácido.	91
3.7 PROPUESTA ALTERNA DE LIXIVIACIÓN Y RECICLADO DE LOS EFLUENTES.	94
4 CONCLUSIONES	97
5 RECOMENDACIONES	100
BIBLIOGRAFIA	101
ANEXOS	104

LISTA DE TABLAS

		Pág
Tabla 1	Propiedades del oro	18
Tabla 2	Potencial “redox” de algunos reactivos oxidantes Siguiendo la convención europea	31
Tabla 3	Ley de mineral de cabeza y ley de concentrado de la Empresa Minera Reina de Oro	49
Tabla 4	Diseño de experimentos codificado	59
Tabla 5	Caracterización mineralógica macroscópica y microscópica del mineral concentrado	60
Tabla 6	Caracterización mineralógica por difracción de rayos x	61
Tabla 7	Composición geoquímica del mineral concentrado	62
Tabla 8	Distribución de oro y plata en fracciones granulométricas	63
Tabla 9	Propiedades fisicoquímicas del mineral concentrado	65
Tabla 10	Efecto del porcentaje de pulpa en la disolución de oro con sales oxidantes en medio ácido	68
Tabla 11	Efecto de la temperatura en la disolución de oro con sales oxidantes en medio ácido	69
Tabla 12	Efecto del tiempo en la disolución de oro con sales oxidantes en medio ácido	70
Tabla 13	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la disolución de oro con sales oxidantes en medio ácido	71
Tabla 14	Efecto de la concentración de nitrato de sodio en la disolución de oro en medio ácido con sales oxidantes	74
Tabla 15	Valores de las variables correspondientes a los niveles investigados	77
Tabla 16	Efectos para porcentaje de oro disuelto y su error normal	78

Tabla 17	Análisis de varianza para porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido	80
Tabla 18	Coefficiente de regresión para porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido	82
Tabla 19	Valores de la respuesta optimizada de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido	85
Tabla 20	Ácido consumido para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico	86
Tabla 21	Ácido consumido para diferentes concentraciones de cloruro de sodio	87
Tabla 22	Ácido consumido para diferentes concentraciones de nitrato de sodio	88
Tabla 23	Análisis de Difracción de rayos x a las colas de lixiviación	93

LISTA DE FIGURAS

		Pág
Figura 1	Diagrama Eh/pH para el oro y el agua a 25°C	32
Figura 2	Diagrama de Pourbaix para las especies involucradas en el proceso	39
Figura 3	Diagrama de estabilidad de las especies Au(III), OH ⁻ , Cl ⁻	40
Figura 4	Esquema de la reacción sólido líquido de la disolución de oro en medio ácido con sales oxidantes	41
Figura 5	Diagrama de flujo de las actividades desarrolladas en la etapa de trabajo experimental	47
Figura 6	Esquema del montaje experimental de Lixiviación por agitación	51
Figura 7	Frascos conteniendo Soluciones ricas y equipo de espectrofotometría de absorción atómica	52
Figura 8	Mufla, crisoles y copelas requerido para el ensayo al fuego	53
Figura 9	Esquema general del procedimiento experimental realizado	54
Figura 10	Esquema de un diseño estadístico experimental central compuesto rotacional	58
Figura 11	Imagen del mineral concentrado	61
Figura 12	Efecto del porcentaje de pulpa en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido	68
Figura 13	Efecto de la temperatura en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido	69
Figura 14	Efecto del tiempo en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido	70
Figura 15	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la	

	lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido	71
Figura 16	Efecto de la concentración de cloruro de sodio en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido	73
Figura 17	Efecto de la concentración de nitrato de sodio en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido	75
Figura 18	Efectos Principales de los factores para el porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido	79
Figura 19	Efecto de las interacciones para porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido	79
Figura 20	Pareto estandarizado para % oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido	81
Figura 21	Contorno de superficie respuesta para porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido	83
Figura 22	Superficie respuesta estimada para oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido	84
Figura 23	Gráfica para ácido libre a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico	86
Figura 24	Gráfica para ácido consumido a diferentes concentraciones de cloruro de sodio	87
Figura 25	Gráfica para ácido consumido a diferentes concentraciones de nitrato de sodio	88
Figura 26	Montaje para medir potencial en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido	90
Figura 27	Curva de potencial contra concentración de nitrato de sodio	91
Figura 28	Medida de potencial contra tiempo de lixiviación	91
Figura 29	Colas de lixiviación observadas al microscopio	92

Figura 30	Jarosita presente en las colas de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido	93
Figura 31	Propuesta alterna de lixiviación de mineral aurífero y reciclado de los efluentes	96

LISTA DE ANEXOS

	Pág
ANEXO A Metodología ensayo al fuego	104
ANEXO B Análisis por absorción atómica de muestras	106
ANEXO C Determinación de ácido sulfúrico en soluciones de lixiviación	107
ANEXO D Difracción de rayos x. Para mineral concentrado	108
ANEXO E Difracción de rayos x. Para colas de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido	109

RESUMEN

TITULO: LIXIVIACIÓN DE MINERAL AURÍFERO CON SALES OXIDANTES EN MEDIO ÁCIDO*

AUTOR: BELTRÁN AGUILAR ALEXANDER**

PALABRAS CLAVES: agua regia, mineral aurífero, porcentaje de disolución.

DESCRIPCION: El trabajo de lixiviación para la extracción de oro se llevó a cabo con mineral aurífero concentrado proveniente de la Empresa Minera Reina de Oro, el cual se caracterizó para obtener la información mineralógica, geoquímica y fisicoquímica necesaria para el desarrollo del proceso. El medio lixivante utilizado se forma en la pulpa con el ácido sulfúrico concentrado adicionando sales oxidantes como el cloruro de sodio y el nitrato de sodio. La adición de sales a la pulpa ácida tiene por finalidad producir cloro y agua regia in situ, lixivante energético para recuperar elementos nobles de concentrados o mineral auríferos. Los resultados obtenidos en la investigación muestran que es posible lixiviar oro de mineral aurífero por el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido. Sin embargo los porcentajes de disolución alcanzados no superan el 20% esto es debido a la formación de jarosita fase mineralógica que actúa de forma negativa en el proceso de lixiviación.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

ABSTRAC

TITLE: AURIFEROUS MINERAL LEACHING WITH OXIDATING SALTS IN SOLUTION ACIDLIXIVIACIÓN*

AUTHOR: BELTRÁN AGUILAR ALEXANDER**

KEYWORDS: aqua regia, auriferous mineral, percentage of dissolution.

DESCRIPTION: The leaching work for the gold was carried out with a auriferous mineral concentrated of the Mineral Company Reina de Oro, which was characterized to obtain the mineralogy, geochemistry and physicochemistry data necessary for the development of the process. The leacher solution is obtain in the slurry for chemistry reaction of the sulphuric acid concentrated with oxidating salts like the sodium chloride and sodium nitrate. The addition of salts to the acid slurry has by purpose to produce chlorure and aqua regia in situ, energetic leacher to recover noble elements of concentrated or auriferous mineral by the leaching process with oxidating salts in the acid solution. Nevertheless the reached percentage of dissolution do not surpass 20%, this is due to the formation of mineralogy jarosite phase that acts of negative form in the leaching process.

MSc. Walter Pardave Livia

* Graduation project

** Faculty of Physics – Chemistry Engineering's. School of Metallurgy Engineering.
MSc. Walter Pardave Livia

INTRODUCCIÓN

En la mayoría de complejos mineros de metales preciosos que existen en nuestro país, como en la zona minera de Vetas (Santander), el cianuro es el medio lixiviante utilizado por excelencia, debido a su alta extracción, fácil obtención y bajo costo. Sin embargo, en las últimas décadas se han realizado una serie de investigaciones con las cuales se buscan nuevos procesos de lixiviación, que sean capaces de competir con la cianuración, utilizando reactivos menos contaminantes y que a su vez sean regenerables.

Una de las mayores preocupaciones en los procesos hidrometalúrgicos, es el control ambiental, debido a la utilización de reactivos que en algunos casos no son reutilizables y son difícilmente reciclables. Este problema ha dado lugar al desarrollo de técnicas ecológicas que en muchos casos aumentan los costos de producción en una cantidad apreciable.

Una adecuada explotación de metales preciosos conlleva al mejoramiento continuo de los procesos y a un apropiado desarrollo tecnológico, que para el caso del departamento de Santander, constituye un campo de fortalecimiento económico, industrial y social. Por tal motivo, la presente investigación plantea un proceso innovador para la recuperación de oro de minerales auríferos provenientes de la Empresa Minera Reina de Oro.

El proceso con sales oxidantes en medio ácido, conocido como el proceso SEVERO, tiene como objetivo lixiviar mineral aurífero usando como medio lixiviante el ácido sulfúrico concentrado y adicionando sales oxidantes como el cloruro y el nitrato de sodio en distintas proporciones; logrando de esta forma que se produzca cloro y agua regia *in-situ*, lixiviantes enérgicos para recuperar metales nobles como el oro.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 EL ORO

El oro ha sido en todos los tiempos el signo representativo de la riqueza y su historia es casi paralela a la del hombre, debido a que es un metal conocido desde el paleolítico (40.000 años antes de J.C.) donde ya se le daba utilidad al precioso metal.

El oro se conoce desde la antigüedad, se encuentra citado en la Biblia, en donde aparece más de 400 ocasiones, los romanos lo llamaron metal amarillo “aurum”. Sin embargo, no se le dio la importancia adecuada a su extracción hasta que empezó a adquirir cierto valor comercial como consecuencia de sus propiedades tanto físicas como químicas que lo convierten en un elemento único, tanto por su apariencia como por su escasez.

Tabla 1. Propiedades del oro^[1]

Símbolo	Au
Numero atómico	79
Electronegatividad	2.54 escala pauling
Densidad (Kg.m ³)	19.300
Dureza Mohs	2.5
Masa Atómica (uma)	196.97
Punto de fusión (°C)	1610.48
Punto de ebullición (°C)	3402
Entalpía de Fusión (KJ/mol)	12.55
Capacidad calorífica especifica (J/Kg.°K)	128
Conductividad eléctrica	45.210 ⁶ /mΩ
Conductividad Térmica W/Mk	317

El oro y sus aleaciones se emplean en joyería y orfebrería por su excelente apariencia y mínimo deterioro. Además, por su buena conductividad térmica y eléctrica, y alta resistencia a la corrosión encuentra su uso en la industria electrónica, médica y mecánica; debido a que ejerce funciones críticas en ordenadores, comunicaciones, naves espaciales, motores de aviones a reacción, también se emplea como pintura dorada en cerámica. El oro coloidal (nanopartículas de oro) se ha desarrollado con fines médicos y biológicos, así como su aplicación en empastes dentales. En la tabla 1 se observan algunas propiedades del oro.

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS DEPÓSITOS DE ORO

El oro se encuentra ampliamente disperso en la naturaleza, aunque en muy pequeñas cantidades. Las características de los depósitos de oro determinan en la mayoría de los casos los procesos a seguir para su recuperación, por lo tanto es importante una buena clasificación.

a) Clasificación según el tipo de depósito.

- Vetas
- Placeres

b) Clasificación geológica

- Vetas de oro-cuarzo.
- Depósitos epitermales.
- Placeres fósiles.
- Depósitos con oro diseminado.
- Menas de metales férricos que contienen oro y agua de mar.

c) Clasificación según la extracción de oro

- Menas de oro nativo.
- Oro asociado con sulfuros.
- Teluros de oro.
- Oro en otros minerales, con arsénico y/o antimonio, minerales de plomo y cinc y minerales carbonáceos.

La última clasificación mencionada es la más empleada en términos metalúrgicos, debido a que contiene los minerales de oro de mayor importancia económica en la actualidad. Otro tipo de clasificación más general, que de la misma manera clasifica a los minerales de oro desde el punto de vista de la extracción, es la que los divide en refractarios y no refractarios. Estos minerales refractarios consisten en menas oxidadas o que lo están parcialmente y que contienen mayor cantidad de minerales carbonáceos, sulfuros y teluros.

1.3 METALÚRGIA DEL ORO

En los procesos de extracción de minerales preciosos por vía hidrometalúrgica, se tienen en cuenta tres etapas principales las cuales están dispuestas en el siguiente orden: una primera etapa de disolución selectiva, una segunda etapa de procesamiento y transformación y finalmente una tercera etapa de recuperación selectiva (precipitación). En las tres etapas mencionadas anteriormente, la química del oro en medio acuoso tiene un papel importante en la interpretación de los principios de extracción por vía hidrometalúrgica.

La base de estos principios de extracción de oro se fundamenta en que este solo se disolverá en una solución acuosa que contenga el ligante apropiado, siempre y cuando exista un agente oxidante poderoso.

Desde el punto de vista químico, el oro no se oxida a temperatura ambiente y tampoco a temperaturas cercanas al rojo vivo, es insoluble en ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl), pero se disuelve en soluciones que contienen cloro o bromo libre “agua regia” (mezcla de HNO_3 y HCl en proporción 3:1) y en soluciones de tiocianato (SCN^-), tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) y tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Los cianuros de potasio, sodio y calcio, en medio alcalino, disuelven el oro formando complejos de cianuro. Por ejemplo, el cianuro de potasio (KCN) en solución disuelve el oro como aurocianuro de potasio $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Es en esta capacidad de disolver el oro y la plata en la que se basa el proceso de cianuración. ^[2]

1.4 GENERALIDADES HISTÓRICAS DE LOS PROCESOS DE EXTRACCIÓN DE ORO

La mayoría de los métodos utilizados en la actualidad para la extracción del oro están basados en técnicas que han sido conocidas o se han establecido durante siglos. Entre estas técnicas se puede citar la concentración gravimétrica, la amalgamación, la lixiviación cianurada, la clorinación o cloruración, la cementación con cinc y la adsorción con carbón activo, siendo la combinación de estas la base de los diagramas de los procesos de recuperación del oro. ^[3]

Desde finales el siglo XIX la Cianuración es la principal técnica utilizada en el mundo para la extracción de oro, por esta razón la historia de la recuperación de este metal esta dividida en tres periodos relacionados con el proceso de cianuración:

1. Procesos anteriores a la cianuración.
2. Cianuración.
3. Desarrollo de nuevos procesos hidrometalúgicos y nuevas tecnologías.

1.4.1 Procesos anteriores a la cianuración

La concentración gravimétrica y la amalgamación fueron principalmente los métodos utilizados para la obtención del oro hasta la primera mitad del siglo XIX, sin embargo estos métodos eran inapropiados para la recuperación del oro asociado con minerales sulfurados, lo que dio lugar a la búsqueda de un proceso hidrometalúgico efectivo para el tratamiento de estos materiales.

El cloro gaseoso fue descubierto en 1774 y pronto se volvió un producto comercial. En 1848 Plattner propuso un proceso, para el tratamiento de menas de oro, que consistía en pasar gas cloro por la mena molida para producir un cloruro de oro soluble que podía ser disuelto en agua. El oro era entonces precipitado de la disolución con sulfato de hierro (II), ácido sulfhídrico o carbón vegetal. La clorinación se uso comercialmente por primera vez para el tratamiento de las menas provenientes de Deecken (California) en 1858. ^[4]

La clorinación se aplicaba muy raramente de forma directa a menas enteras, debido principalmente al alto grado de aislamiento del oro, lo que producía un aumento en los costos del tratamiento. Además, las menas que contenían arseniuros, antimoniuros y grandes cantidades de sulfuros tenían que ser oxidadas con anterioridad a la clorinación, lo que también ocurriría para el caso de la cianuración en el siguiente siglo. ^[4]

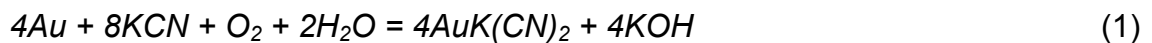
Un proceso efectivo, aunque de alto costo y peligroso, fue el propuesto por Molesworth en 1891 y que consistía en que el oro podía ser extraído de la piritita por tostación a una temperatura relativamente baja con inyección de oxígeno,

pudiendo amalgamar el calcinado a continuación, sin embargo se recomendaba utilizar agua regia si se quería recuperar el oro con carbón activo. [3].

1.4.2 Cianuración

En 1783, Scheele reconoce la solubilidad del oro en disoluciones de cianuro y es estudiada por Elkington, Bogration, Elsner y Faraday en los años 1840 y 1850. Además Elkington obtuvo una patente para el uso de disoluciones de cianuro potásico para el electro-platinado de plata y oro [5].

Tanto la disolución de oro de disoluciones de cianuro aireadas, como el papel del oxígeno en el mecanismo, fue investigado por Elsner en 1846 y la reacción propuesta fue la siguiente [5]



McArthur y los Hermanos Forrest patentan en 1887 y 1888 el proceso de cianuración, como se conoce en la actualidad. Cuando se incorporó la cianuración al proceso de cementación con cinc, se aumentó la recuperación de oro de un 70 al 95%. Los métodos iniciales de recuperación incluían cementación con cinc (proceso McArthur) y las celdas electrolíticas (proceso Siemens-Halske y Tainto). [3]

En 1950 se desarrolló una técnica que consistía en la recuperación del oro del carbón activo mediante una elución; se consiguió así una disolución concentrada de oro que podría ser tratada posteriormente mediante electro-obtención. Entre las disoluciones usadas para la elución se utilizaron sulfuro sódico cáustico, el cual no conseguía recuperar la plata y posteriormente una disolución de cianuro sódico e hidróxido sódico. De esta forma mediante la combinación de los procesos de adsorción con carbón activo y posterior elución se conseguía un proceso más efectivo. [3]

El cianuro ha sido el reactivo utilizado por excelencia en la lixiviación de oro, por su alta aplicación a gran variedad de menas y su bajo costo. Además el oxidante utilizado en la cianuración es el oxígeno, que es suministrado por el propio aire lo que hace a este proceso más atractivo.

En contraste con estas ventajas el cianuro es tóxico para el ambiente, no es selectivo, forma complejos con una gran variedad de iones metálicos, su cinética es relativamente lenta y no puede ser aplicado en medios ácidos. Por lo tanto en los últimos tiempos se ha empezado a trabajar con otros agentes lixiviantes y de igual forma se han desarrollado nuevos procesos hidrometalúrgicos, en especial para conseguir que los procesos sean más eficientes y los efluentes sean menos contaminantes.

1.4.3 Desarrollo de nuevos procesos hidrometalúrgicos y nuevas tecnologías.

En los años 70, el gran interés por los metales preciosos y en especial el oro llevaron al desarrollo de nuevos procesos de extracción de este metal. Durante esta época se utilizaban procesos industriales a gran escala como: CIP (carbón in pulp), lixiviación en montones de residuos de menas de baja ley, electro-obtención y platinado, oxidación a presión de sulfuros y cianuración.

En este periodo se dieron a conocer sistemas de lixiviación de minerales de oro utilizando reactivos para la disolución como el tiosulfato y la tiourea que se utilizaban desde el siglo XIX, pero sin aplicaciones industriales importantes. Por otra parte se estudiaron nuevos reactivos lixiviantes como el sulfocianuro que presenta menos toxicidad que el cianuro y la tiourea.

La tiourea es un reactivo orgánico de fórmula (NH_2CSNH_2). El proceso con tiourea fue patentado por dos investigadores rusos I.N. Palskin y M.A. Kozukhova en los

años 40, quienes posteriormente en la década de los 60, avanzaron en el uso de la tiourea en la disolución del oro.^[6]

El tiosulfato se ha utilizado desde 1880 y actualmente ha tenido mejoras en el proceso tales como la adición de iones cobre y la estabilización del tiosulfato por la adición de SO_2 o H_2SO_3 . El empleo de Iodo y bromo se han propuesto como alternativa a la cianuración con buenos resultados.^[7,8]

Entre 1980-1990, se conoció como el periodo de desarrollo químico, gran cantidad de investigaciones se dirigieron al tratamiento de menas refractarias, que no conseguía por cianuración directa una buena eficiencia en la recuperación del oro (menor al 80%).

La mayoría de las menas refractarias y los concentrados, como materiales sulfurados, carbonatados y telurios, se trataban con procesos de tostación hasta la oxidación completa de la parte refractaria de la mena, pudiendo a continuación lixiviar el oro.

Después del periodo de desarrollo químico se pudieron aplicar tratamientos de clorinación, oxidación a presión, oxidación mediante bacterias de las menas refractarias, que aumentaron la eficiencia de la disolución de este tipo de menas mejorando los rendimientos de las siguientes etapas.

La investigación metalúrgica y los trabajos de desarrollo en relación con oro, ha ido proliferando desde los años 90 y en el nuevo siglo se busca consolidar la mayoría de estos trabajos, con muchos procesos alternativos perfeccionando los existentes. Entre las áreas que están recibiendo una atención especial se encuentran:

1. Procesos de biooxidación a escalas comerciales de menas de oro, especialmente sulfuradas.

2. Mejoras en el tratamiento hidrometalúrgico de las menas sulfuradas.
3. Reemplazo de los procesos CIP (carbon in pulp) por los procesos RIP (resin in pulp).
4. Estudio de procesos más eficientes y menos contaminantes.
5. Regeneración y control de efluentes de lixiviación.
6. Electro-obtención selectiva y directa de las disoluciones diluidas.

1.5 LIXIVIACIÓN DE MENAS AURIFERAS EN MEDIO ÁCIDO

La lixiviación de minerales auríferos en medio ácido no ha tenido un desarrollo importante, comparado con procesos aplicados a metales como el cobre, hierro, níquel, zinc y minerales oxidados de estos metales, además la lixiviación ácida se aplica a otros minerales como los óxidos de uranio, donde los procesos requieren la presencia de agentes oxidantes.

Considerando menas que pueden ser tratadas por métodos alcalinos y ácidos, los procesos en medio ácido ofrecen algún tipo de ventajas en comparación con los procesos alcalinos, donde se deben utilizar moliendas más finas que conllevan a un mayor consumo del agente lixivante, de forma directa éste consumo implica eficiencias más bajas en la etapa de lixiviación, como en el caso de la cianuración.

Otra aplicación del medio ácido, son los pretratamientos utilizados con el fin de oxidar los sulfuros, telurios y los materiales carbonáceos, presentes en menas de oro refractarias, antes de someter el mineral al proceso de lixiviación. Estos pretratamientos, así como las disoluciones acuosas de cloruro, la oxidación a presión y la oxidación biológica (bacterias sulfatoredutoras que liberan el oro facilitando la lixiviación) han sido aplicados con gran éxito para tratar minerales auríferos refractarios y no refractarios.^[2]

De igual forma en el tratamiento de menas refractarias se ha encontrado que la lixiviación en medio ácido es mucho más energética que la lixiviación alcalina y en algunos casos, omitiendo la etapa de pretratamiento de estos tipos de menas.

Azañero; Núñez; Guillén; En el año 2001 recuperaron plata de relaves de flotación provenientes de menas refractarias, utilizando como agente lixivante una solución ácido clorurante, que se obtenía con la mezcla de ácido sulfúrico concentrado y cloruro de sodio, alcanzando recuperaciones del 32%.^[9]

1.5.1 Disolución de oro en medios ácidos.

El agua regia descubierta en el siglo VIII por parte de Jabir Ibn Hayyan (720-813), fue la primera solución capaz de disolver el oro, y de igual forma fue el primer medio ácido utilizado para extraer dicho metal.^[2]

Esta solución altamente corrosiva y de color amarillo, está compuesta por la mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido clorhídrico concentrado, generalmente en la proporción de uno a tres. El agua regia no es muy estable, por lo que debe ser preparada antes de ser utilizada.

Aunque el agua regia disuelve el oro, ninguno de sus ácidos constituyentes puede hacerlo por sí solo. El ácido nítrico es un potente oxidante, que puede disolver una cantidad minúscula (prácticamente indetectable) de oro, formando iones de oro. El ácido clorhídrico, por su parte, proporciona iones cloruro, que reaccionan con los iones de oro, sacándolo de la disolución. Esto permite que el oro siga oxidándose, hasta que acaba disolviéndose.

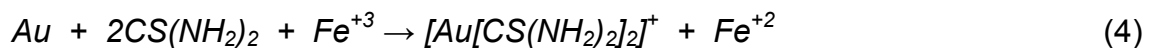
Hasta hoy el agua regia es usada para la refinación del oro, aprovechando su alta capacidad disolvente basada en el cloro libre producido. La ecuación química que representa la disolución de oro en agua regia es la siguiente:



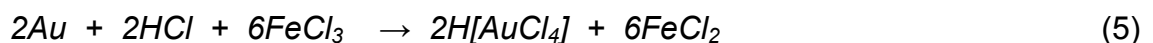
Otro de los lixiviantes de oro en medio ácido, es el que se produce con la mezcla de ácido clorhídrico y gas cloro (Cl₂), en el que este último elemento provee el poder oxidante que se requiere. En el caso del agua regia como en este, el oro se disuelve formando el ácido auro-tetraclorhídrico (HAuCl₄).^[10]



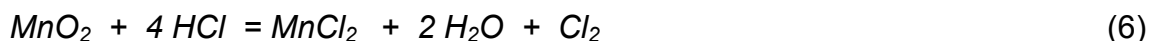
Uno de los medios ácidos mas utilizados para la lixiviación del oro es la tiourea, reactivo orgánico que requiere la presencia de agentes oxidantes diferentes al oxígeno para lograr acomplejar el oro. El oxidante mas recomendado para obtener una buena disolución es el ion férrico. La reacción de este oxidante con tiourea se muestra a continuación.^[6]



En forma similar el oro se disuelve en ácido clorhídrico en presencia de hipoclorito o de iones férricos que actúan como oxidantes, como se demuestra en la siguiente ecuación.



El cloro puede ser generado en los lodos y en las disoluciones de electrólisis por disoluciones de NaCl o por adición de MnO₂ a HCl.^[10]



Otra reacción utilizada para la lixiviación de oro en medio ácido se presentan de la siguiente forma:



Esta última reacción describe el proceso SEVERO ^[11] (estudiado en el presente trabajo de grado). Este proceso busca la disolución del oro con la adición de sales como (NaCl y NaNO₃) en una pulpa acida (H₂SO₄). Para lograr obtener in situ agua regia y cloro libre que se acompleje con el oro, obteniendo así soluciones ricas de este metal precioso.

1.5.2 Nuevas aplicaciones en medio ácido para la recuperación de oro.

En las últimas dos décadas el estudio de la lixiviación de oro en medio ácido, se ha concentrado en investigaciones enfocadas a la recuperación y disolución de oro de desechos de joyería y material reciclado de equipos electrónicos, logrando resultados importantes que se describen a continuación:

John S. Niederkorn en 1988, describió un proceso para la recuperación de oro de contactores eléctricos usados. Los contactores eléctricos fueron tratados con 40-50% HNO₃ de solución. El metal básico fue disuelto totalmente. El residuo sin disolver contenía oro 99.6 % como una película muy fina. ^[12]

Loebel y Meissner, patentaron en Alemania un proceso de recuperación de oro, cobre, plata, paladio, estaño, proveniente de chatarra electrónica que también incluye plásticos (por ejemplo, Conectores y circuitos impresos). La chatarra es lixiviada con 30-50% HNO₃ a 35°C, para producir nitratos de metal en solución, oro sólido, y SnO₂. ^[13]

En 1995 Kang Rhel, investigador Coreano, lixivió oro de chatarra electrónica en una solución de agua regia del 50 %. La lixiviación alcanzó una eficiencia del 100% en un tiempo de dos horas y a una temperatura de 60°C. ^[13]

R.K.K. Mbaya, en el 2004 utilizó agua regia para recuperar oro de residuos de joyería con eficiencia en el proceso de lixiviación del 98%, aplicando un pretratamiento con ácido nítrico para extraer la plata. ^[15]

En el año 2005 N. Geoffroy y F. Carderelli, investigaron la capacidad para disolver oro de minerales y desechos electrónicos, con una mezcla caliente de ácido clorhídrico y óxido de manganeso bajo condiciones atmosféricas o presurizadas. El mejor resultado fue obtenido a una presión de 639 KPa y una temperatura de 90°C con una tasa de disolución de 0.250 g.cm-2h-1. ^[16]

1.6 REACTIVOS OXIDANTES

El mantenimiento de las condiciones adecuadas de oxidación durante la lixiviación es uno de los parámetros que se deben tener en cuenta en Muchos de los procesos hidrometalúrgicos modernos. Estos procesos requieren para lograr sus objetivos, de la modificación de su potencial de oxido reducción “redox”, lo cual se consigue con la adición de reactivos externos cuya dosificación dependerá del control instantáneo que se realice de dicho potencial. Para realizar el control del potencial “redox” se utilizan los electrodos de referencia. ^[14]

Para la selección de los reactivos de oxidación se debe tener en cuenta como medida primordial, el costo del reactivo a utilizar para la modificación del potencial “redox” frente a los beneficios económicos que proporciona el uso de este reactivo en la lixiviación.

Tabla 2. Potencial “redox” de algunos reactivos oxidantes siguiendo la convención europea.^[2]

Reactivo	Reacción	Potencial
Ozono. O ₃	$O_2 + H_2O \leftrightarrow O_3 + 2H^+ + 2e^-$	Eh: -2.07Volts
Agua oxigenada. H ₂ O ₂	$2H_2O \leftrightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	Eh: -1.77Volts
Permanganato. MnO ₄ ⁻	$Mn^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	Eh: -1.51Volts
Gas cloro. Cl ₂	$2Cl^- \leftrightarrow Cl_2 + 2e^-$	Eh: -1.36Volts
Pirolusita. MnO ₂	$Mn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	Eh: -1.23Volts
Nitrato. NO ₃ ⁻	$NO_2 + H_2O \leftrightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$	Eh: -0.80Volts
Ion Férrico. Fe ³⁺	$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	Eh: -0.77Volts

Como segunda medida, se debe considerar la calidad del reactivo y el grado de pureza que este presenta, para evitar las interferencias por la adición de algún ion extraño en el balance general del circuito metalúrgico. En la tabla 2, se señalan las características del potencial “redox” de algunos de los reactivos oxidantes que se emplean en la lixiviación.

En el caso especial del oro, se puede observar que las formas oxidadas de este solo se producirán a potenciales mayores de la línea de estabilidad del agua. Como se puede apreciar en la figura 1.

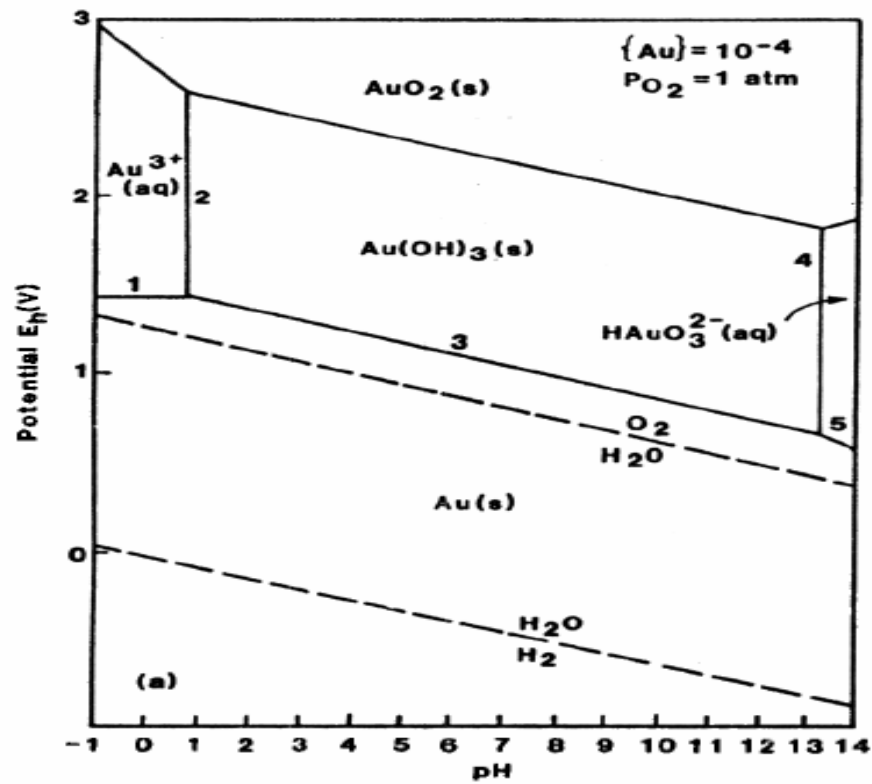
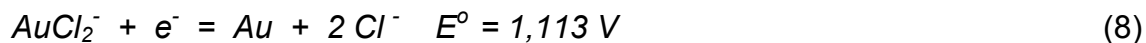


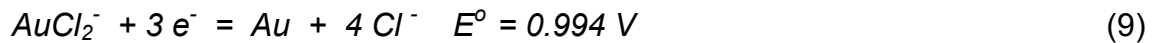
Figura 1. Diagrama Eh/pH para el oro y el agua a 25°C^[2]

A potenciales mayores, no existe la estabilidad del agua, se oxida a oxígeno y pasan reducir cada una de las formas oxidadas de oro a oro metálico. Por lo tanto se concluye que a ún, con la presencia de ácidos fuertes o álcalis fuerte, el oro no será oxidado, y solo se disolverá en una solución acuosa que contenga elementos ligantes adecuados y cuando exista un agente oxidante poderoso.

1.7. LIXIVIACIÓN DE ORO CON CLORO

El oro se disuelve en disoluciones acuosas de cloruro para formar los complejos clorurados de oro (I) y oro (III).^[3]





Los complejos cianurados de oro (I) son mas estables que los complejos clorurados de oro (I) y (III), aunque éstos últimos, tienen la ventaja que se reducen mas fácil a oro metálico.^[17]

El acido nítrico es un oxidante fuerte como para disolver el oro en medio cloruro, por lo tanto, para la disolución del oro se utiliza agua regia (33 % HNO₃ y 66% HCl) según la ecuación 10. El oro es lixiviado a pH bajos.



La disolución probablemente tiene lugar en dos etapas con la formación de un cloruro de oro (I) intermedio durante la primera etapa^[17]



La teoría más utilizada para la segunda etapa sugiere que el AuCl₂⁻ se forma como un intermedio secundario, que es entonces oxidado a oro (III):



También se ha observado que la presencia de NaCl (3%) en la disolución de cloro, acelera considerablemente la reacción debido a que los iones cloruro retrasan la disociación del cloro.

Otro de los factores que pueden afectar la disolución de oro, mediante disoluciones acuosas de cloro, es la presencia de iones metálicos; la plata y el plomo reaccionan formando cloruros insolubles en las disoluciones cloro-cloruro.

Estos cloruros insolubles pueden reducir la solubilidad del oro debido a la formación de una capa de pasivación que de lugar a una baja recuperación del metal.

El cobre, el cinc y la mayoría de metales de transición forman complejos con el cloruro que son relativamente inestables. De particular importancia son las grandes diferencias que existen entre las constantes de estabilidad de los complejos de cobre en cianuro o cloruro y los complejos de oro en ambos medios; así para una mena en particular, el cobre se disolverá mucho menos en medio cloruro que en medio cianuro lo que será una ventaja en el tratamiento de estas menas oro cobre. De esta forma se puede conseguir la separación del oro de algunos de los metales mediante lixiviación con cloro en vez de con cianuro, lo cual facilita tratamientos posteriores para la recuperación del metal precioso.^[3]

1.8 PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON SALES OXIDANTES EN MEDIO ÁCIDO

El presente trabajo de grado está basado en un proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido conocido como el proceso “SEVERO”.

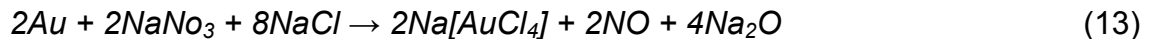
El proceso SEVERO^[11] está basado en la formación de cloro y agua regia *in situ*, lixivante energético para recuperar elementos nobles de concentrados o mineral auríferos. Usando para su formación ácido sulfúrico concentrado en la pulpa y cloruro de sodio, con la adición de sales oxidantes como lo puede ser el nitrato de sodio o el nitrato de amonio en distintas proporciones que formarán en la reacción el cloruro de nitrosilo.

La reacción con sales oxidantes utiliza como lixivante el nitrato y cloruro de sodio, formando por la reacción con el medio ácido, el cloruro de nitrosilo NOCl, este proceso es novedoso y ecológico para la recuperación de oro de menas,

concentrado y material refractario (sea por agitación, en pilas o inundación), y tiene las siguientes ventajas frente a los procesos convencionales:

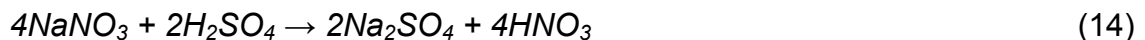
- Alta sensibilidad a elementos incrustados en las menas de Pb, Cu, Zn, Sb, etc.
- No interacciona con el azufre residual liberándolo del proceso.
- Alta recuperación del oro y elementos nobles: platino, paladio, iridio, rodio, osmio, rutenio, titanio, germanio, talio, etc. de las arsenopiritas y calcopiritas.
- Recuperación satisfactoria del oro de menas refractarias. Regeneración del lixivante adicionando sales y precipitando sales.^[11]

Las sales con el oro forman un complejo aniónico en medio ácido, siendo su mecanismo de reacción:

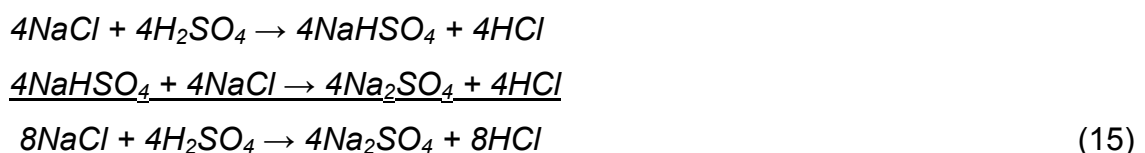


1.8.1 Química de la lixiviación (semi-reacciones).^[11]

La formación del ácido nítrico se produce con la reacción del nitrato de sodio, amonio o potasio, con el ácido sulfúrico concentrado, siendo el mecanismo de reacción:



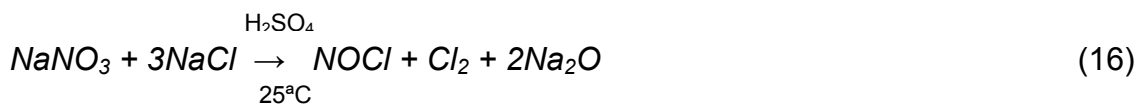
De la misma forma que con el ácido nítrico, para obtener ácido clorhídrico se hace reaccionar cloruro de sodio, cloruro cuproso, cloruro férrico o cualquier cloruro con el ácido sulfúrico concentrado, siendo el mecanismo de reacción en dos etapas:



El cloruro de sodio en reacción con el ácido sulfúrico concentrado forma bisulfato, en una segunda reacción forma sulfato de sodio, así mismo en la reacción existe un exceso de cloruro de sodio, esto produce un exceso de ácido clorhídrico, el cual es benefactor para la lixiviación de los metales nobles presentes en el mineral. ^[19]

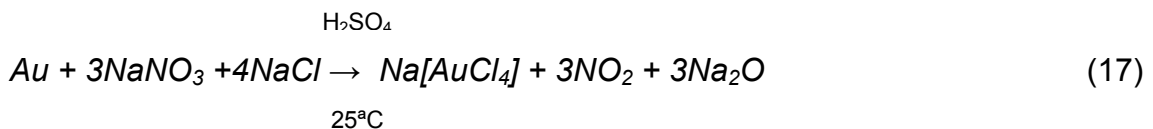
Estas reacciones (14 y 15), favorecen en el proceso para la formación del cloruro de nitrosilo. La formación de agua regia in situ es mucho más enérgica que el agua regia obtenida al hacer reaccionar el ácido nítrico y clorhídrico concentrado, debido a que el agua regia a partir de sales oxidantes se genera en el medio, de tal manera que disuelve todo el material valioso sin eliminarse (evaporarse) como ocurre con los ácidos comunes.

La generación de cloruro de nitrosilo, NOCl, se desarrolla al hacer reaccionar las sales oxidantes en el medio ácido, es necesario controlar la cantidad de las sales, ya que un exceso del nitrato genera la formación de gas NO₂, el exceso de cloruro de sodio, genera la formación de compuestos de cloro (indeseables en el medio). La ecuación que se adjunta a continuación es recomendable para desarrollar el presente proceso. ^[11]



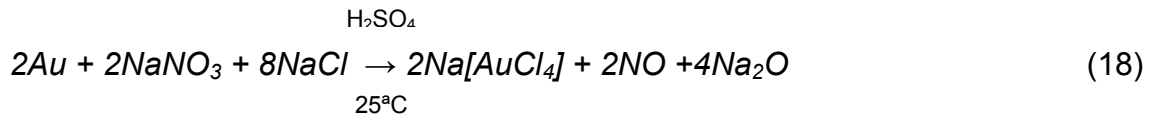
1.8.2. Reacción de lixiviación del oro. ^[19]

La reacción del oro con el medio lixivante se desarrolla de la siguiente forma:



La reacción anterior genera el gas NO₂, que es altamente tóxico, por esta razón esta reacción no es recomendable. En consecuencia se desarrolló la siguiente

reacción química que es favorable para el proceso de lixiviación con sales oxidantes:

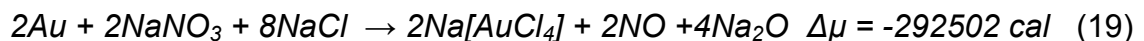


Se obtiene NO, óxido nítrico, el cual luego es regenerado a cloruro de nitrosilo.

1.9. TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON SALES OXIDANTES EN MEDIO ÁCIDO

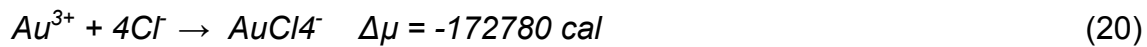
La termodinámica proporciona las herramientas conceptuales, para conocer la posibilidad de ocurrencia de una reacción. En el proceso de lixiviación, define el estado de equilibrio al que deberá llegar finalmente la reacción en las condiciones dadas, aunque en la práctica no se logre alcanzar dicho estado. ^[2]

A partir de la termodinámica se establecen las reacciones posibles del proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido, obteniéndose los siguientes valores para la reacción principal: ^[11]



La reacción es considerada factible, debido a que la energía libre es espontánea, no requiriendo energía externa para su formación. Por tal motivo es innecesario someter el proceso de lixiviación a un calentamiento, que conlleva a un aumento en los costos de extracción del mineral.

Una evaluación termodinámica indica que la disolución en un medio clorhídrico a temperatura ambiente se puede mostrar a través de la reacción: ^[11]



La estabilidad del complejo formado es importante en el medio, por lo tanto es indispensable que la reacción sea en un solo sentido, de izquierda a derecha, para mantenerla.

Las zonas de estabilidad de los elementos y compuestos en los procesos de disolución, pueden ser observadas de manera global en los diagramas (Eh-pH). Estos diagramas son representaciones termodinámicas basados en el pH y el potencial del proceso oxidación- reducción.

Los diagramas se realizan con las diferentes reacciones que intervienen en un determinado proceso, por tal motivo los diagramas Eh-pH (Pourbaix) son representaciones de las extensiones de cada reacción que interviene en el proceso.

En el caso especial de la lixiviación de oro por el proceso de sales oxidantes en medio ácido, se puede observar por medio del diagrama Eh-pH, que la zona de estabilidad del AuCl_4^- , existe a un potencial bastante elevado entre las líneas de estabilidad del agua y a un pH bajo, menor a tres. Esto se aprecia en la Figura 2.

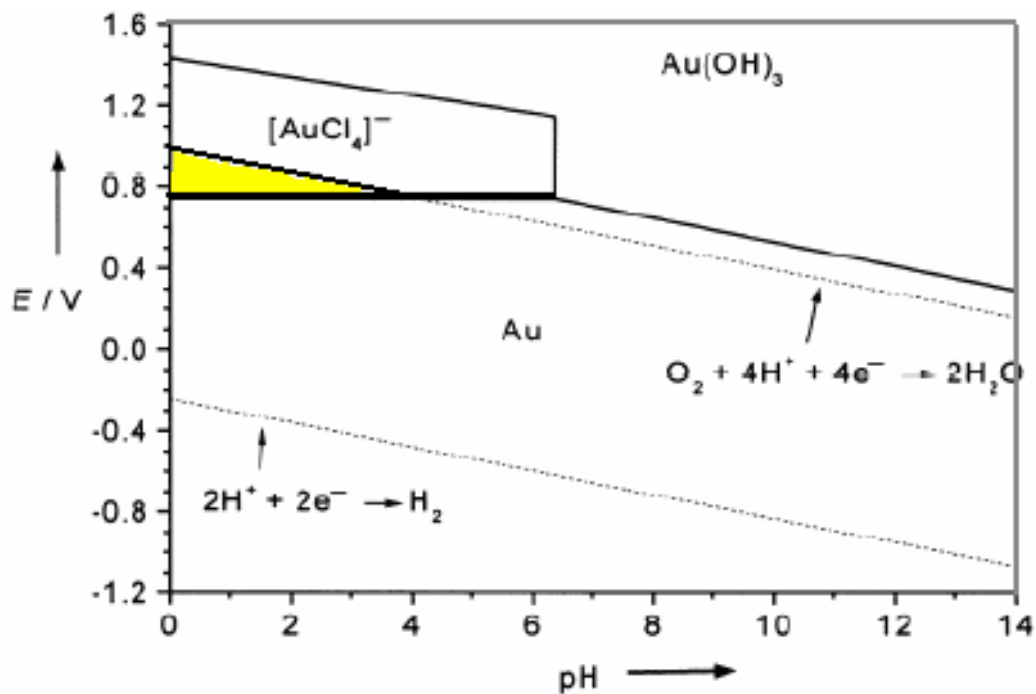


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para las especies involucradas en el proceso ^[2]

Esto indica que se requieren condiciones muy precisas de oxidación y acomplejamiento, para que la disolución de oro sea efectiva.

También se puede observar en la Figura 3, que la especie neutra $Au(OH)_3$ es muy estable comparada con otras especies de oro, tomando en cuenta el amplio rango de pH y de la concentración de ion cloruro el cual predomina.

De la misma forma se aprecia que el oro forma complejos de cloruro e hidróxido en el rango de pH ácido. Como se puede observa en la Figura 3.

A altas concentraciones del ion cloruro forma la especie $AuCl_4^-$ que es la especie más estable; a bajas concentraciones del ion cloruro es convertida a $AuCl_3$.

Las especies resultantes de la reacción del proceso de lixiviación de sales oxidantes en medio ácido son AuCl_2 y AuCl_4^- , pero el oro (III) predomina en la forma de complejo tal como se muestra en Figura 3.

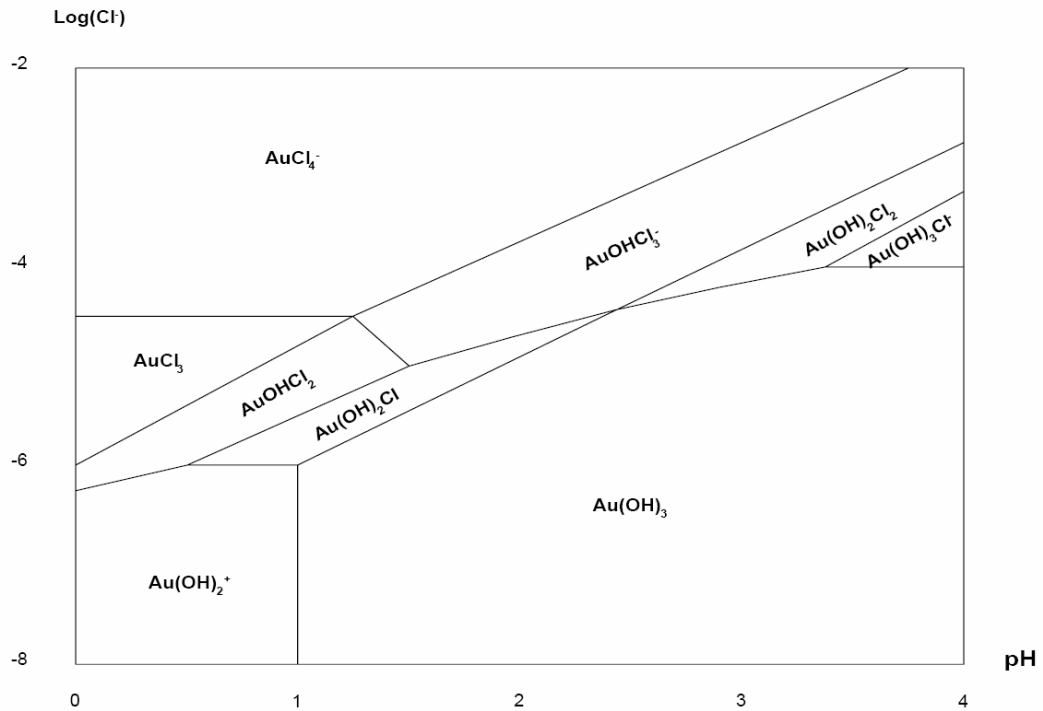


Figura 3. Diagrama de estabilidad de las especies Au(III), OH^- , Cl^- [19]

1.10. CINÉTICA DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON SALES OXIDANTES EN MEDIO ÁCIDO

El tiempo de lixiviación necesario para alcanzar la recuperación deseada de una mena de oro es directamente proporcional a la capacidad requerida de volumen de solución lixiviante y por lo tanto al costo de producción de la planta.

En procesos de lixiviación con cianuro, el tiempo de residencia en plantas de oro varía en un rango de 10 a 72 horas en agitación. En cambio en el proceso de lixiviación con sales oxidantes el tiempo de residencia es de 8 a 12 horas.

La velocidad de disolución del oro en las disoluciones acuosas de cloruro es mucho mayor que la que se alcanza en las disoluciones acuosas de cianuro. La razón de esta mayor velocidad es la alta solubilidad del cloro y oxidante en agua, comparada con la del oxígeno que es el oxidante usado en la cianuración.

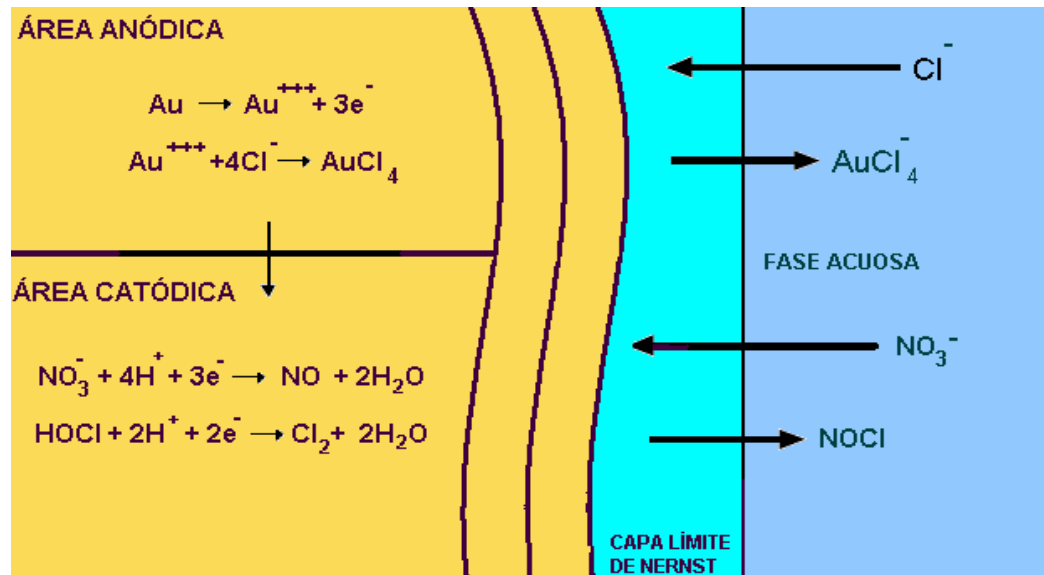


Figura 4. Esquema de la reacción sólido líquido de la disolución de oro en medio ácido con sales oxidantes [1]

La disolución del oro en medio ácido con sales oxidantes es una reacción heterogénea que ocurre en la interfase sólido-líquido. La velocidad de transferencia de masa de reactantes (sales oxidantes) desde la fase líquida, tiene un efecto importante sobre la cinética total de lixiviación del oro. Así la velocidad de disolución no solo depende de la velocidad de reacción química en la interfase sólido-líquido, sino también de la velocidad de transferencia de masa entre las fases. La velocidad también dependerá del área de la interfase en reacción, la cual se reduce constantemente durante la disolución del oro.

Esquema de la reacción sólido líquido de la disolución de oro en medio ácido con sales oxidantes, autor.

Estudios preliminares han demostrado que la disolución del oro está controlada por la difusión (transferencia de masa) del cloruro y el nitrato de sodio disueltos a través de la capa límite de la interfase sólido-líquido (Figura 4).

[

1.10.1 Influencia de las sales en la cinética del proceso

Las sales que influyen en el proceso son:

- *Cloruro de sodio*: La velocidad de disolución del oro se incrementa con el aumento en la concentración del cloruro de sodio, sin embargo el oro puede llegar a pasivarse por la presencia de cloruro de plata insoluble en el medio.
- *Nitrato de sodio*: A bajas concentraciones de nitrato de sodio, el cloruro de sodio tiene efecto sobre la velocidad de disolución del oro, mientras que a elevadas concentraciones de nitrato de sodio – donde la reacción no está controlada por el nitrato –, la velocidad de reacción depende del cloruro de nitrosilo – NOCl. Las reacciones que ocurren en el proceso están ilustradas en la Figura 3.

Debido a la concentración de cloruro de sodio se forma el complejo de cloruro de oro producido por la rapidez de difusión en la capa líquida de los iones cloro para capturar el ion oro. De igual forma el ion cloruro causa la alta concentración de cloruro de nitrosilo, por lo tanto se alcanza la velocidad límite, cuando la razón de concentración de iones nitrato a cloruro en solución es igual a 4.5.^[11]

$$\frac{[Cl^-]^4}{[NO_3^-]} = 4 \frac{D_{NO_3^-}}{D_{Cl^-}} = 4 \frac{2.59 * 10^{-5}}{2.29 * 10^{-5}} = 4.52 \quad (21)$$

La ecuación (23) demuestra que la ecuación estequiométrica es correcta porque se requiere una relación 1:4 de nitrato de sodio a cloruro de sodio.^[11]

1.11. REGENERACIÓN DE LAS SOLUCIONES EFLUENTES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON SALES OXIDANTES EN MEDIO ACIDO

En la mayoría de los procesos hidrometalúrgicos que se utilizan en las zonas mineras actuales, una de las mayores preocupaciones es el control ambiental, debido a la utilización de reactivos tóxicos que en algunos casos no son reutilizables y son difícilmente reciclables. Este problema ha dado lugar al desarrollo de técnicas ecológicas con buenos resultados, pero que aumentan los costos de producción en una cantidad apreciable.

En el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido, el reciclado de la solución efluente es posible regenerándola a un bajo costo de operación y consiguiendo que el proceso de lixiviación sea más eficiente y menos contaminante.

Antes del proceso de reciclado, se debe someter la solución rica a una etapa que garantice que todo el oro en la solución sea recuperado, y obtener una solución efluente libre en su totalidad del metal valioso.

1.11.1 Recuperación de oro de las disoluciones en medio cloruro.

Después de realizada la lixiviación del oro, puede recuperarse de la disolución acuosa en la que se encuentra junto con otros metales que también hayan sido disueltos por el agente de lixiviación.

A continuación se describen las técnicas existentes para la recuperación del oro de dichas disoluciones.^[3]

- *Cementación*: es un proceso controlado electroquímicamente, que consiste en la precipitación de un metal que se encuentra en una solución acuosa por la adición de otro metal. Para el caso de soluciones cianuradas la precipitación con

cinc es ampliamente utilizada, sin embargo este proceso no es aplicable a soluciones de oro en medio cloro-clorhídrico ya que el cinc es altamente soluble en medio ácido, produciendo grandes cantidades de hidrogeno y consumiendo metal.

- *Carbón activo:* La recuperación de oro en soluciones no cianuradas por esta técnica, representa un avance importante para la implementación de sistemas alternativos de lixiviación de oro como son el cloro, la tiourea y el tiosulfato. Esta técnica se ha desarrollado a nivel mundial debido a que presenta una mayor eficiencia a un bajo costo comparada con técnicas como la cementación.
- *Resinas de intercambio iónico:* Es un proceso fácil de utilizar empleado columnas donde reposa la resina y se hace pasar la solución rica atrapando el oro. Este proceso es similar al utilizado en carbón activo, con la diferencia que para reextraer el oro de la resina cargada no se requiere ni presión ni temperatura.
- *Extracción con disolventes:* Utiliza compuestos orgánicos para extraer selectivamente las especies de oro de las disoluciones acuosas. El agente de extracción se disuelve en un diluyente orgánico con el fin de alcanzar una concentración óptima del reactivo para la recuperación del metal. El oro es recuperado de la fase orgánica cargada por precipitación o electrolisis o bien por una nueva reextracción de la disolución acuosa. En el medio cloruro los reactivos mas utilizados para este proceso son los reactivos solvatados, aminas y sales de amonio cuaternario.
- *Recuperación electrolítica:* Se fundamenta en el paso de corriente desde un cátodo a un ánodo a través de la solución rica. Este proceso lo rigen las leyes de Faraday y es muy aplicado en la recuperación de metales preciosos.

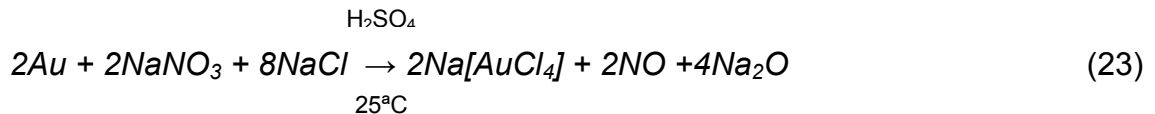
La recuperación en el caso del oro, a partir de disoluciones en medio cloruro se aplica comercialmente para el refinado de oro. En nuestro estudio este proceso es el de mayor importancia, con el proceso electrolítico además de recuperar el oro también podemos recuperar el cloro.

En el proceso los átomos de cloro van al ánodo, esto es una ventaja ya que puede ser reutilizado para la lixiviación, sin embargo es de especial cuidado ya que el cloro liberado no puede ser almacenado en un sistema cerrado por el peligro que conlleva y a la corrosión que produce en los equipos.

1.11.2 Reciclado del óxido nítrico

Conociendo que en el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido el cloruro de nitrosilo (NOCl), juega un papel importante se plantea a continuación la forma como este es reciclado. ^[11]

La interacción del mineral aurífero con el medio lixivante se desarrolla mediante la siguiente reacción.



Se obtiene NO, óxido nítrico, el cual luego es regenerado a cloruro de nitrosilo.

La reacción del óxido nítrico es espontánea debido a la presencia del ion cloro (en exceso) en el medio, que interactúa con el y genera cloruro de nitrosilo y cloro nascente, por lo tanto el gas nitrosilo siempre estará presente en dicho medio lixivante, bajo la siguiente reacción:



El óxido nítrico (NO), a pesar de su carácter endotérmico, es perfectamente estable en condiciones normales, es un gas incoloro y poco soluble en agua. El dióxido de nitrógeno (NO₂) es un gas de color pardo, que se condensa fácilmente y actúa como un poderoso agente oxidante. Este gas se descompone por la acción de la luz solar produciendo oxígeno atómico, el cual se combina con el O₂ atmosférico, formando ozono O₃ que reacciona con la materia orgánica, para producir PAN (Peroxinitrato de Acetilo).

El PAN produce irritación en los ojos y en las vías respiratorias. La adición de las sales oxidantes es muy importante en este proceso, por lo que es necesario dosificar adecuadamente de tal manera que se evite al máximo la contaminación del medio ambiente. ^[1]

En forma general la regeneración de la solución proveniente del proceso con sales oxidantes en medio ácido, se podría realizar con la adición de las sales después y durante el proceso de lixiviación, y estas sales a su vez pueden ser recicladas por medio de procesos como la electrólisis que además de reextraer el metal precioso recupera el cloro que se recicla y se introduce de nuevo en el sistema de lixiviación.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La presente investigación se realizó en tres etapas, entre las cuales se encuentra el trabajo experimental. A su vez este está estructurado en tres actividades que se desarrollaron para alcanzar los objetivos propuestos en el plan de trabajo, y son descritas en este capítulo con los respectivos ensayos realizados.

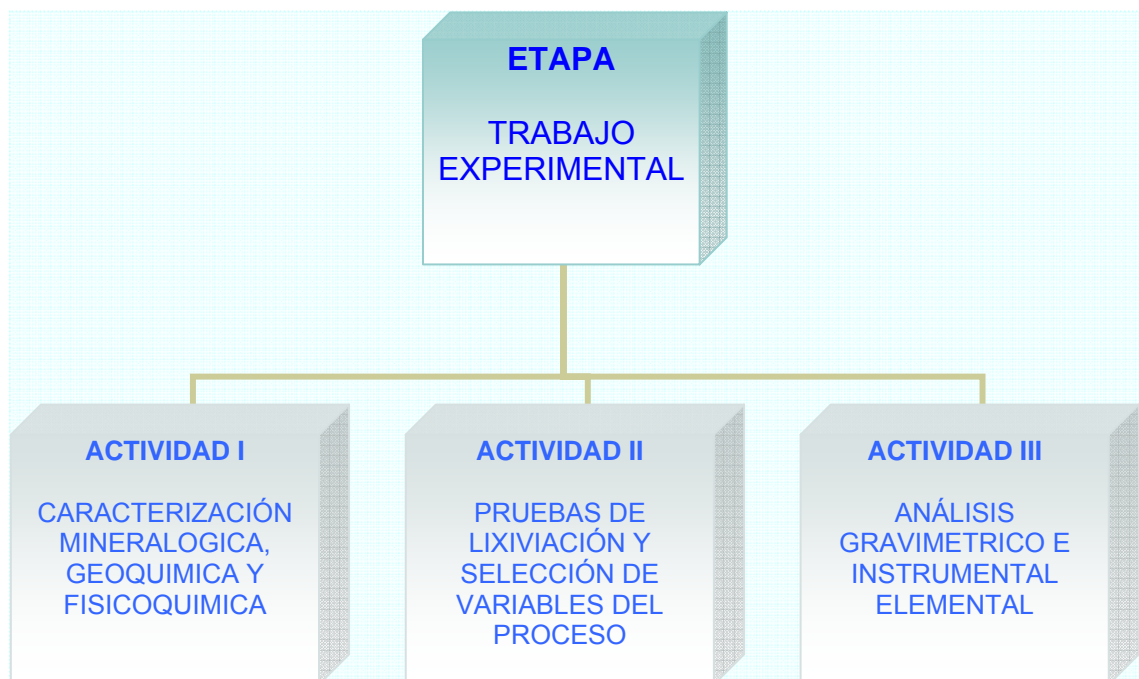


Figura 5. Diagrama de flujo de las actividades desarrolladas en la etapa de trabajo experimental

La metodología experimental se basó en la etapa de trabajo experimental y comprende, como primera actividad la caracterización mineralógica, geoquímica y fisicoquímica; como segunda actividad pruebas de lixiviación y selección de variables del proceso y una última actividad que comprendió el análisis gravimétrico e instrumental elemental. El diagrama se muestra en la Figura 5.

2.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS

2.1.1 Equipos y materiales del laboratorio.

- Molino de bolas. Marca Denver.
- Equipo para tamizado. Marca Pinzuar.
- Centrifuga. Marca Labofuge 15000.
- Equipo de espectrofotometría de absorción atómica. Marca Perkin Elmer.
- Balanza analítica. Marca Metler AE240-H35AR.
- Agitadores mecánicos de aspa. Janke y Kunkel.
- Material de vidrio
- Muflas. Marca Resistencias Santander M05.
- Estufa. Marca Memmert, U10.
- Multímetro. HC3500T.
- pHmetro. Metrom 691.
- Electrodo de plata/cloruro de plata. Metrom.

2.1.2 Reactivos químicos

- Ácido Sulfúrico (grado analítico)
- Cloruro de Sodio (comercial)
- Nitrato de Sodio (comercial)
- Nitrato de Amonio (comercial)
- Hidróxido de Sodio (grado analítico)
- Carbonato de Sodio (comercial)
- Bórax (comercial)
- Litargirio (comercial)
- Anaranjado de Metilo (grado analítico)

2.2 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, GEOQUÍMICA Y FISICOQUÍMICA

En ésta primera actividad, los ensayos experimentales se efectuaron con mineral aurífero proveniente de la Empresa Minera Reina de Oro ubicada en la zona minera de Vetas (Santander).

La empresa minera proporcionó dos muestras. La primera era mineral de cabeza con trituración primaria y la segunda era concentrado gravimétrico de mesa *Wilfley*.

Cada una de las muestras se sometieron a un adecuado cuarteo y posteriormente se molieron (200 malla Tyler), con la finalidad de realizarles un “ensayo al fuego” para obtener su tenor, los datos obtenidos son mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Ley de mineral de cabeza y ley de concentrado de la Empresa Minera Reina de Oro.

Muestra	Au g/t	Ag g/t
<i>Cabeza</i>	7.666	28.333
<i>Concentrado</i>	36.333	106.666

Para obtener resultados significativos de los valores de oro disuelto en el proceso de lixiviación, se optó por trabajar con el mineral proveniente de la etapa de concentración gravimétrica, debido a que en éste se obtuvo un tenor de oro mucho mayor que en el mineral de cabeza, el cual por su baja ley podría presentar problemas al momento de realizar los análisis de ensayo al fuego y análisis elemental en el equipo de absorción atómica.

Por esta razón la caracterización se realizó al mineral proveniente de la etapa de concentración gravimétrica por mesa *Wilfley* de la Empresa Minera Reina de Oro.

2.2.1 Caracterización mineralógica.

La muestra seleccionada, se caracterizó mediante técnicas macroscópicas y microscópicas en las que se determinaron los minerales primarios contenidos en la muestra. Mediante inspección visual, con ayuda de una lupa y un microscopio se determinó que los minerales predominantes fueron la pirita y el cuarzo.

Esta caracterización se complementó con un análisis cuantitativo por difracción de rayos-x, realizado por el laboratorio de Difracción de Rayos –X, de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

2.2.2 Caracterización geoquímica

La caracterización geoquímica se realizó con el objetivo de determinar los tenores de oro y plata, y el contenido de otros elementos útiles, que se relacionen con la presencia de minerales económicamente recuperables; y nocivos, que influyen de manera negativa en los procesos de extracción, tales como cobre, zinc, níquel y hierro. El análisis de los elementos anteriormente mencionados, se llevó a cabo mediante espectrofotometría de absorción atómica y ensayo al fuego.

Estos análisis se complementaron con una caracterización metalúrgica por medio de un análisis de distribución granulométrica de oro y plata para conocer el porcentaje de metal precioso en los diferentes tamaños de partícula del mineral. Para este análisis se sometió el mineral concentrado a molienda durante una hora en un molino de bolas y posteriormente se tamizó para realizar el ensayo al fuego, al pasante de cada malla.

2.2.3 Caracterización fisicoquímica.

A partir del conocimiento de algunas características fisicoquímicas de los minerales, es posible establecer ciertas condiciones de operación en las plantas y ejecutar su diseño. Por lo tanto se determinaron propiedades tales como la velocidad de sedimentación de las partículas de minerales, la presencia en los

minerales de sales solubles, las densidades reales y aparentes de los minerales, su acidez, entre otras. Los resultados de las caracterizaciones se muestran en el capítulo 3.

2.3 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN Y SELECCIÓN DE VARIABLES DEL PROCESO.

2.3.1 Procedimiento experimental.

El desarrollo del procedimiento experimental se planteó con base en los datos obtenidos en la actividad de caracterización mineralógica, geoquímica y fisicoquímica, propuesta en la etapa de estudio de laboratorio, al mineral proveniente del proceso de concentración gravimétrica por mesa *Wilfley*. El procedimiento experimental se describe a continuación y el diagrama utilizado se muestra en la Figura 9.



Figura 6. Esquema del montaje experimental de Lixiviación por agitación

En la primera parte del desarrollo se llevó el mineral concentrado a un secado al aire durante un día, para realizar un adecuado cuarteo. Posteriormente se sometió el material a molienda en un molino de bolas, esto se realizó con el fin de garantizar un tamaño de partícula apropiado para la etapa de lixiviación por agitación mecánica, debido a que se obtuvo del análisis de la distribución granulométrica del oro y la plata, que la mayor parte de mineral valioso se encontraba después de la malla 100 (Tyler). Los resultados serán mostrados en la Tabla 8 del capítulo 3.

El material de nuevo se cuarteó para garantizar una mayor homogeneidad y se tamizó para asegurar la adecuada granulometría. Se preparó la pulpa y se adicionó el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Posteriormente se añadieron las sales, cloruro de sodio (NaCl) y nitrato de sodio ($NaNO_3$), al mismo tiempo que se dio inicio a la lixiviación por agitación mecánica (750 rpm), manteniendo las condiciones requeridas para cada prueba.

Terminado el tiempo de lixiviación, el material se sometió a un proceso de separación sólido líquido por medio de una centrífuga. La solución rica se filtró para poder realizar la lectura del oro disuelto por la técnica de análisis elemental de absorción atómica.

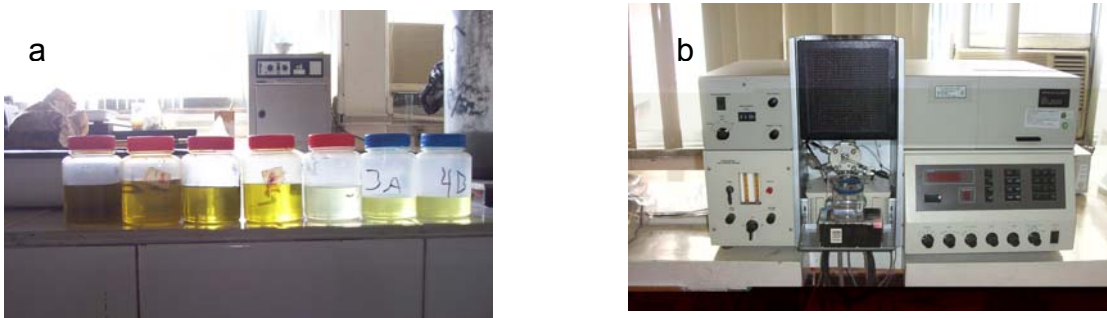


Figura 7. a) Frascos conteniendo Soluciones ricas. b) Equipo de espectrofotometría de absorción atómica. Marca Perkin Elmer.

Las colas se lavaron tres veces para asegurar que no quedara solución rica en el material o elementos que interfirieran con el ensayo al fuego. Esta solución de lavado se recogió para una posterior lectura de oro por absorción atómica.



Figura 8. Mufla, crisoles y copelas requerido para el ensayo al fuego

Las colas después de lavadas se sometieron a ensayo al fuego, en cada uno de estos ensayos fue necesario realizar una desulfuración, debido a la cantidad apreciable de pirita que contenían tanto el mineral concentrado como el mineral lixiviado.

2.3.2 Definición de las variables

Teniendo en cuenta la selección de una serie de variables que influían en el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido, el procedimiento experimental, anteriormente planteado fue aplicado para analizar cada una de las variables estudiadas.

Las variables analizadas fueron temperatura, tiempo, porcentaje de pulpa, concentración de ácido sulfúrico, nitrato de sodio y de cloruro de sodio; en un sistema de lixiviación por agitación, donde no se estudió la influencia de la velocidad de agitación, el pH y la granulometría (variables fijas).

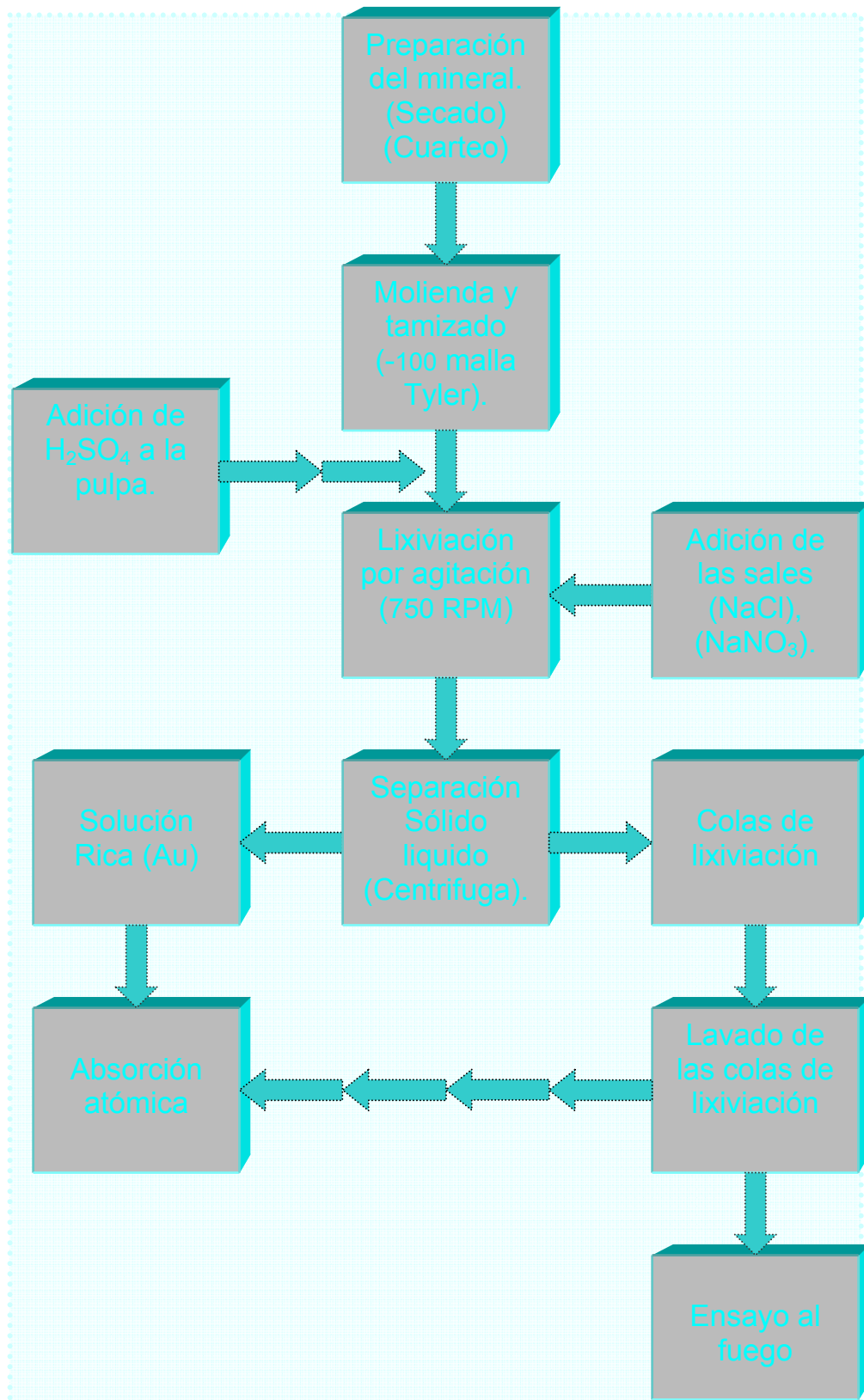


Figura 9. Esquema general del procedimiento experimental realizado.

En el caso especial de la concentración de las sales y el ácido sulfúrico se variaron de acuerdo a un rango expuesto en trabajos anteriores, donde ya se estudiaron las relaciones estequiométricas de las concentraciones.^[11]

- **Influencia del porcentaje de pulpa**

Con el fin de determinar su influencia en el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido, se varió el porcentaje de pulpa, debido a que éste factor representa un efecto relevante en los procesos de lixiviación de oro, como lo son la cianuración y la tioureación.

Los ensayos para determinar el cambio de la disolución de oro, respecto al porcentaje de pulpa, se realizaron a 20%, 40% y 60%, manteniendo fijas las otras variables.

- **Influencia de la temperatura**

En el proceso de lixiviación con sales oxidantes la temperatura no tiene un papel importante, debido a que las reacciones producidas en el medio ácido por la adición de las sales son exotérmicas. Sin embargo en investigaciones anteriores se estudió el efecto de la temperatura para conocer su influencia en la disolución de oro y en el comportamiento de la solución lixivante.^[11]

La lixiviación se llevó a cabo en una celda parcialmente hermética donde se sometió el proceso a temperaturas de 80°C, 50°C y 25°C, manteniendo las otras variables fijas.

- **Influencia del tiempo**

La literatura presenta tiempos de lixiviación por el proceso de sales oxidantes en medio ácido, entre 8 y 13 horas, sin presentar un estudio adecuado sobre el

tiempo en la lixiviación por agitación con sales oxidantes en medio ácido. Se pretendió conocer su influencia en el proceso. Se trabajó con tiempos de 8, 10 y 13 horas, manteniendo las otras variables fijas.

- **Influencia de la concentración de ácido sulfúrico**

El efecto de la concentración del ácido sulfúrico se estudió, para conocer su influencia sobre la disolución de oro y comprobar que las relaciones estequiométricas propuestas en la teoría eran adecuadas para el desarrollo del proceso de lixiviación.

Por otra parte el ácido sulfúrico proporciona las condiciones en medio ácido adecuadas para que las reacciones se generen en el proceso, por tal motivo se consideró que una de las variables más importantes en la lixiviación es la concentración de éste.

El ácido sulfúrico se trabajó con tres concentraciones distintas 55, 123 y 217 Kg/t de mineral, manteniendo fijas las otras variables.

- **Influencia de la concentración de cloruro de sodio**

La presencia del ion cloro en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido es indispensable para que se forme el complejo aniónico AuCl_4^- . El cloruro de sodio en los rangos establecidos por la estequiometría del proceso aporta los iones cloro necesario para el desarrollo de este. Por tal motivo el estudio de ésta variable es indispensable para el trabajo de grado.

Los ensayos de lixiviación se realizaron con tres concentraciones de cloruro de sodio: 35, 70 y 105 Kg/t de mineral, manteniendo fijas las otras variables.

- **Influencia de la concentración de nitrato de sodio**

El estudio de la concentración de nitrato de sodio es de gran importancia para el desarrollo de las reacciones del proceso. Como ya se observó con el ácido sulfúrico y el cloruro de sodio, ésta sal contribuye a que se forme la solución lixivante y actúe sobre el mineral, disolviendo el metal valioso.

Las concentraciones de nitrato de sodio que se trabajaron son: 10, 20 y 30 Kg/t de mineral, manteniendo fijas las otras variables.

2.4 ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO E INSTRUMENTAL ELEMENTAL

La actividad tres de análisis gravimétrico e instrumental elemental planteada en el trabajo experimental se desarrolló de manera paralela a la actividad dos y se encuentra incluida en esta.

2.5 DISEÑO ESTADÍSTICO EXPERIMENTAL

El empleo de métodos para la obtención de datos que tengan en cuenta los principios de diseño experimental y de análisis de datos, es de gran importancia cuando se desarrollan proyectos en investigación que requieran determinar los efectos de las variables que influyen en el proceso. Estos métodos tienen como finalidad evaluar u optimizar las variables.

En el desarrollo del presente trabajo de grado, se realizaron pruebas preliminares para seis variables, se estudiaron cada una ellas y se escogieron las que causaran mayor efecto en el proceso de lixiviación. De ésta forma se minimizó el número de variables para aplicar en el diseño experimental estadístico.

El diseño seleccionado es central compuesto (superficie respuesta). Este es un diseño de segundo orden para optimizar k factores, está constituida por una parte factorial, una parte estrella 2^k y un número de réplicas en el centro que garantizan la evaluación del error experimental.

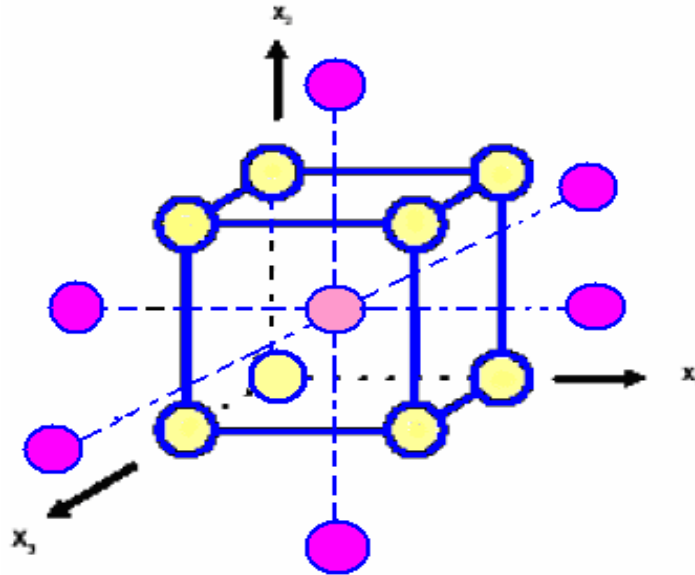


Figura 10. Esquema de un diseño estadístico experimental central compuesto rotacional

El diseño experimental, así como su ajuste y evaluación, se realizó por medio de un paquete estadístico, en el cual se obtuvo una metodología representativa del proceso y facilidad en el manejo matemático de los resultados experimentales.

Con el fin de establecer el modelo adecuado para el análisis estadístico se visualizaron los factores para observar el comportamiento en cada uno de ellos y de esta forma determinar si el modelo es lineal o cuadrático.

La parte factorial 2^k , consta de niveles de las K variables que se codifican con -1 y $+1$. El segundo componente es la parte estrella cuyos puntos adicionales se

incluyen para formar un diseño central con un valor de α . Para generar el diseño rotacional el valor α debe ser igual a $\pm 2^{K/4}$ y de ésta forma cuando se trata de optimizar un proceso de dos factores $\alpha = \pm 1.41$, para tres factores $\alpha = 1.68$ y así sucesivamente.

Se agregaron dos puntos de repetición en el centro del diseño, para dar una precisión aproximada y minimizar el porcentaje de error. En el punto central el nivel se codifica con 0. El esquema del diseño se muestra en la Figura 9 y el diseño de experimentos codificado en la Tabla 4.

Tabla 4. Diseño de experimentos codificado

Experimento No.	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	1	-1
2	-1	-1	-1
3	1	1	1
4	0	0	-1,688
5	1	-1	1
6	0	0	0
7	0	0	1,688
8	0	-1,688	0
9	1,688	0	0
10	-1	1	1
11	-1	-1	1
12	1	-1	-1
13	0	1,688	0
14	1	1	-1
15	-1,688	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación se presentan en este capítulo, el cual comprende la caracterización mineralógica, caracterización geoquímica, caracterización fisicoquímica, pruebas preliminares, diseño experimental estadístico y pruebas experimentales complementarias.

3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

Como se pudo observar en el capítulo anterior, la caracterización mineralógica se realizó por medio de dos análisis, el primero caracterización macroscópica y microscópica con la que se obtuvieron datos cualitativos de los minerales presentes en el concentrado y un segundo análisis cuantitativo de difracción de rayos x, con el cual se obtuvieron datos precisos del mineral valioso y la ganga. Los resultados obtenidos de la caracterización mineralógica se muestran en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5. Caracterización mineralógica macroscópica y microscópica del mineral concentrado.

Muestra	Pirita	Cuarzo	Feldespato	Moscovita
Concentrado	****	****	**	****

** Mineral en menor proporción

**** Mineral en mayor proporción

En el análisis mineralógico cualitativo se observó pirita fase mineralógica de mayor importancia para el desarrollo del presente estudio, también se observó cuarzo, moscovita y feldespato que hacen parte de la ganga del mineral concentrado.

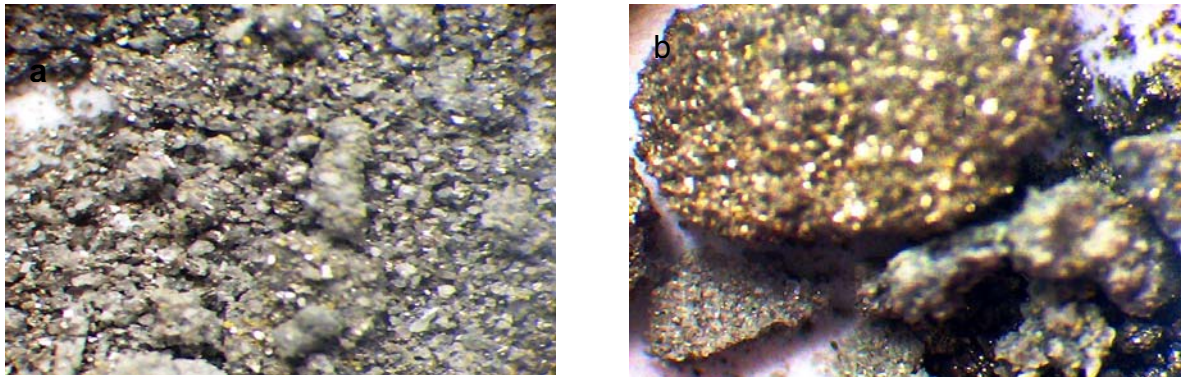


Figura 11. Imagen del mineral concentrado a) observado con lupa b) observado con microscopio 2X

La identificación de la pirita, el cuarzo y la moscovita (mica), por medio de la inspección visual se realizó de manera rápida y eficaz siendo éstas especies mineralógicas abundantes y con una formación cristalina bien definida. De igual forma la observación al microscopio reveló con mayor claridad estas especies, así como la presencia de feldespato que no se identificó por el análisis macroscópico.

Por medio del análisis cuantitativo de difracción de rayos x, se observó que la pirita constituye una cantidad apreciable (18.16%), sin ser la especie más abundante en el mineral concentrado. El cuarzo (26.13%) y la moscovita (20.94%), representan las especies cristalinas más abundantes en el mineral.

Tabla 6. Caracterización mineralógica por difracción de rayos x

Fase	Nombre	Cuantitativo
SiO ₂	Cuarzo	26.13%
FeS ₂	Pirita	18.16%
KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	1.5%
KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	Moscovita	20.94%
KAISi ₃ O ₈	Ortoclase	11.16%
Amorfos		22.10%

La ortoclasa que se identificó como un feldespato potásico en el análisis microscópico, representa un porcentaje bajo en el concentrado (11.16%), al igual que la jarosita (1.5%), la cual no se identificó por el análisis cualitativo. Los amorfos representan un porcentaje alto del mineral (22.10%), en comparación con el porcentaje de pirita.

3.2 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA

La caracterización geoquímica es de gran importancia para el desarrollo de la investigación, con ella se obtuvo por medio de la técnica de ensayo al fuego, la ley promedio de oro y plata del mineral concentrado, por otra parte se realizó un análisis de hierro, zinc y cobre por absorción atómica. En la tabla 7 se reportan los resultados de este análisis.

Tabla 7. Composición química del mineral concentrado.

Elemento	g/t
Au	35
Ag	105
Fe	90600
Zn	305
Cu	221

Para determinar la ley de oro y plata del concentrado se realizaron cinco ensayos al fuego, los resultados se promediaron por medio de una media aritmética. Estos datos sirvieron como base para determinar el oro disuelto después de la lixiviación calculando la diferencia del tenor del concentrado con el tenor obtenido en las colas.

Las cantidades de hierro en el concentrado son apreciables, corroborando la ocurrencia de las diferentes especies mineralógicas según lo reportado en la caracterización.

De igual forma en éste análisis elemental se manifestó la presencia de cobre posiblemente de origen calcopirítico, ésta especie no se detectó con precisión en la caracterización mineralógica. Por otra parte el zinc y el cobre pueden encontrarse asociados con los amorfos reportados en la Tabla 6 del análisis por difracción de rayos x.

La caracterización geoquímica se completó con una caracterización metalúrgica por medio de un análisis de distribución granulométrica de oro y plata. Este análisis se realizó para encontrar el mayor tenor de oro y plata por fracción y de esta forma llevar el mineral a una granulometría adecuada para el proceso de lixiviación por agitación. Los tenores de oro y plata por fracción se pueden observar en la tabla 8.

Tabla 8. Distribución de oro y plata en fracciones granulométricas.

Malla (Tyler)	Porcentaje peso (%)	Au (gr/T)	Ag (gr/T)
-20/+35	18.70	15	45
-35/+48	8.00	14	42
-48/+65	11.20	16	48
-65/+100	11.50	24	68
-100/+150	24.00	36	106
-150/+200	19.40	34	95
-200	7.20	30	92

Según los resultados de la Tabla 8, el rango de fracción granulométrica donde se encuentra la mayor cantidad de oro y plata está entre la malla 100 y 200 (Tyler); siendo éstas fracciones las que contienen la mayor cantidad de oro fino en el mineral concentrado.

Consecuente con el análisis anterior el mineral se llevó hasta el pasante de la malla 100 (Tyler).

3.3 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

Por medio de la caracterización fisicoquímica se pudo establecer las propiedades del mineral concentrado para su procesamiento, mostrando resultados importantes que se reportan en la Tabla 9, y son analizados a continuación.

Tanto la densidad real como la picnométrica son similares, corroborando la alta densidad producida por la predominante ocurrencia del cuarzo en el mineral concentrado.

Se observó un alto nivel de acidez para el mineral concentrado, sin embargo no se determinó un valor de (pH) preciso, los cambios en los resultados al realizar la medición llevaron a reportar los datos en un rango de (pH) entre 2.57-3.44.

En el análisis cualitativo de sales solubles no se detectaron sales férricas ni de zinc, pero sí la presencia de sales ferrosas y de cobre, las cuales son nocivas para el proceso de lixiviación con sales oxidantes, mostrando la necesidad de realizar un lavado previo al proceso de lixiviación de oro. Sin embargo, como se pudo apreciar en el análisis granulométrico por fracciones, existe un alto porcentaje de oro en los finos que puede ser arrastrado al momento de realizar el lavado del mineral. Por tal motivo no se efectuó un lavado antes de realizar la lixiviación del mineral concentrado.

Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas del mineral concentrado.

Propiedades Fisicoquímicas	Mineral concentrado
Densidad Real [g/ml]	3.4307
Densidad picnométrica	3.5232
Humedad [g]	0.0433
Nivel de Acidez [pH]	2.57-3.44
Velocidad de sedimentación [pie ² /ton/24h]	261
Solubilidad de sales ^a	
Ferrosas	*
Férricas	**
Cobre	*
Zinc	**

a. Medida cualitativa de la solubilidad de las sales

* Presentes

** No se detectaron

3.4 PRUEBAS PRELIMINARES DE LIXIVIACIÓN

Las pruebas de lixiviación se realizaron para observar el efecto de la temperatura, el tiempo, el porcentaje de pulpa, la concentración de ácido sulfúrico, cloruro de sodio y el nitrato de sodio, en la disolución de oro y de ésta forma determinar las variables más importantes para el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido.

Los resultados de disolución de oro se determinaron por medio de dos análisis, la técnica de ensayo al fuego y el análisis por espectrofotometría de absorción

atómica. El ensayo al fuego se realizó a las colas y la absorción atómica a la solución rica, provenientes del proceso de lixiviación.

El valor obtenido de la disolución de oro por la técnica de ensayo al fuego, se efectuó por medio de la diferencia entre el tenor de oro del mineral concentrado y el tenor obtenido de las colas de lixiviación.

$$\text{Oro en el concentrado (g/t) - Oro en las colas (g/t) = Oro disuelto (g/t)} \quad (25)$$

Cada una de las variables se analizó por separado para poder observar la influencia en el proceso mientras las otras se mantenían constantes y de ésta forma comparar los resultados por las dos técnicas nombradas anteriormente.

Para desarrollar las pruebas preliminares de lixiviación por agitación, se establecieron los siguientes parámetros según la caracterización realizada en éste trabajo y la literatura consultada.

Granulometría.....- 100 Mallas (Tyler)
pH.....< 1.5
RPM.....750
Peso de la muestra.....222 gramos

En el procedimiento experimental propuesto en el capítulo anterior, ver figura 8, se observa que las colas son lavadas y la solución del lavado se conduce a un análisis de oro por absorción atómica, sin embargo en ninguna de las pruebas de lixiviación preliminares se obtuvo un valor apreciable de oro disuelto, el equipo de absorción no registró concentraciones de oro en la solución de lavado.

Los datos obtenidos de disolución de oro por absorción atómica no concuerdan con los datos obtenidos por ensayo al fuego, como se puede apreciar en cada una de las graficas expuestas en las pruebas preliminares de lixiviación.

Para cada una de las variables estudiadas, la disolución de oro obtenida por el análisis de absorción atómica es menor que la obtenida por la técnica de ensayo al fuego. Esta diferencia en los datos se debe a las interferencias presentes en la solución lixiviada al momento de realizar el analisis elemental, las cuales son producidas por altas concentraciones de sodio y la presencia de metales pesados disueltos como cobre y hierro.

Por tal motivo los datos con los cuales se analiza el comportamiento de cada variable son los obtenidos por la técnica de **ensayo al fuego**. Aunque los datos de disolución no concuerdan en las dos técnicas de analisis, las graficas muestran una relación en el comportamiento de las curvas como se puede apreciar de la Figura 12 a la 17.

Todos los datos reportados se realizaron con duplicado para asegurar que los resultados fueran precisos. A continuación se describe el análisis de los resultados y se estudia su influencia en el proceso de lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido.

3.4.1 Influencia del porcentaje de pulpa en la lixiviación de oro.

A medida que el porcentaje de sólidos en la pulpa aumenta la disolución de oro disminuye de una manera casi lineal y con una baja pendiente, como se aprecia en la Figura 12, esto indica un cambio no muy marcado en la disolución de oro entre los porcentajes de pulpa entre 60%, 40% y 20 %.

La lixiviación con 20% de sólidos en la pulpa alcanza la eficiencia más alta obtenida con la técnica de ensayo al fuego, con 17.14 %, como se puede observar en la tabla 10.

Tabla 10. Efecto del porcentaje de pulpa en la disolución de oro con sales oxidantes en medio ácido.

Sólidos en la pulpa (%)	Oro disuelto (g/T) (Ensayo al fuego)	Disolución de oro (%)	Oro disuelto (g/T) (Absorción Atómica)	Disolución de oro (%)
20	6	17.14	2.3578	6.73
40	5.5	15.71	2.2258	6.35
60	5	14.28	1.4948	4.27

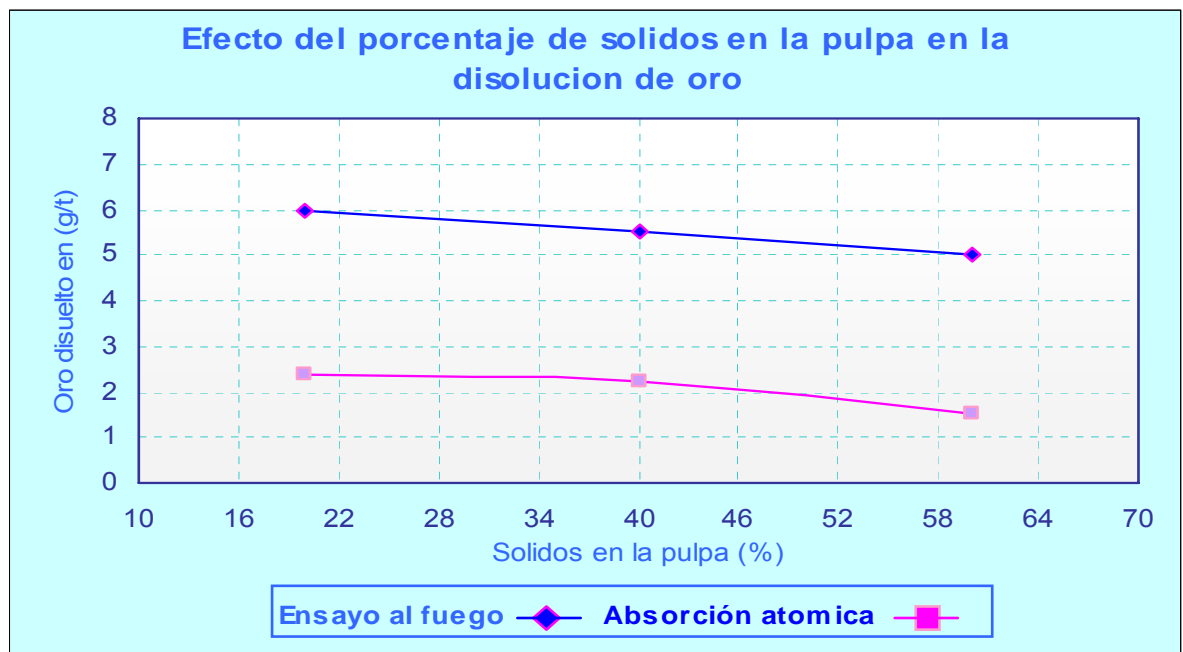


Figura 12. Efecto del porcentaje de pulpa en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido

3.4.2 Influencia de la temperatura en la lixiviación de oro.

En el marco teórico se aprecia que las reacciones que tienen lugar en el proceso de lixiviación con sales oxidantes son exotérmicas, por lo tanto no requieren de temperatura para su desarrollo, sin embargo se estudió el efecto de ésta variable para observar un posible aumento en el mecanismo de disolución de oro.

Tabla 11. Efecto de la temperatura en la disolución de oro con sales oxidantes en medio ácido.

Temperatura (°C)	Oro disuelto (g/T) (Ensayo al fuego)	Disolución de oro (%)	Oro disuelto (g/T) (Absorción atómica)	Disolución de oro (%)
25	5.5	15.71	2.4271	6.93
50	2.5	7.14	2.0277	5.79
75	1.5	4.28	1.4415	4.11

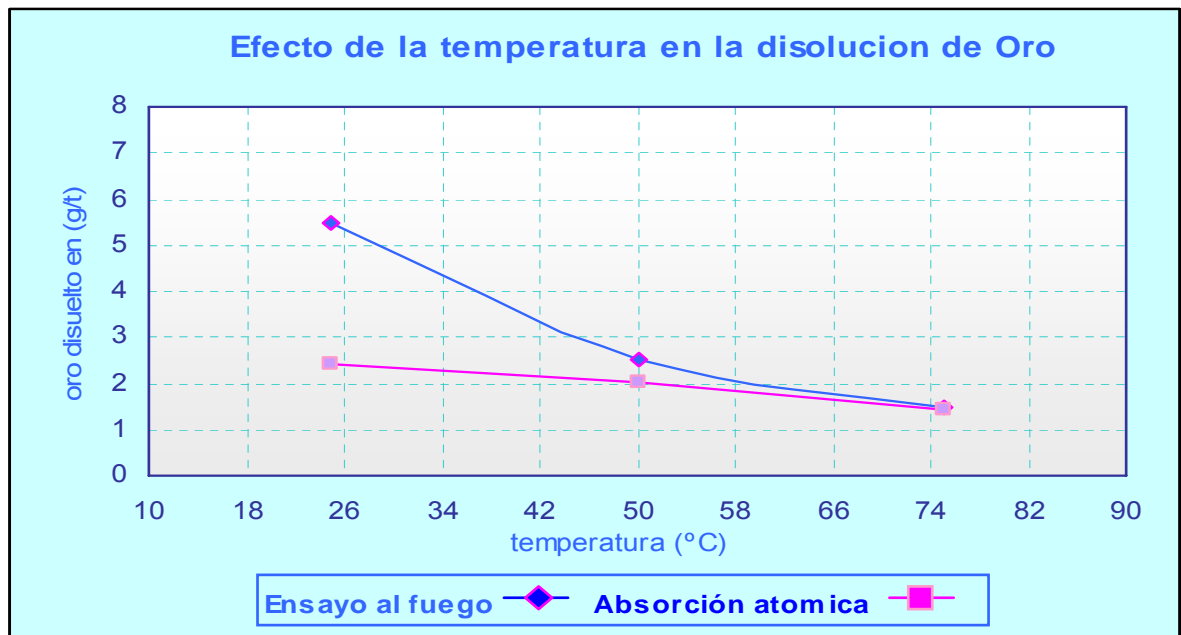


Figura 13. Efecto de la temperatura en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido

El aumento de la temperatura en la disolución de oro afecta de manera negativa el proceso, como se puede observar en la figura 13 a temperaturas mayores a 25°C la disolución desciende de forma drástica; este comportamiento se debe en mayor parte a un descenso en la concentración del ácido por evaporación, así como la presencia de óxido nítrico (NO) inestable.

3.4.3 Influencia del tiempo en la lixiviación de oro.

Tabla 12. Efecto del tiempo en la disolución de oro con sales oxidantes en medio ácido.

Tiempo (Horas)	Oro disuelto (g/T) (Ensayo al fuego)	Disolución de oro (%)	Oro disuelto (g/T) (Absorción atómica)	Disolución de oro (%)
8	5	14.28	1.9865	5.67
10	6	17.14	2.0304	5.80
13	6.5	18.57	2.0887	5.96

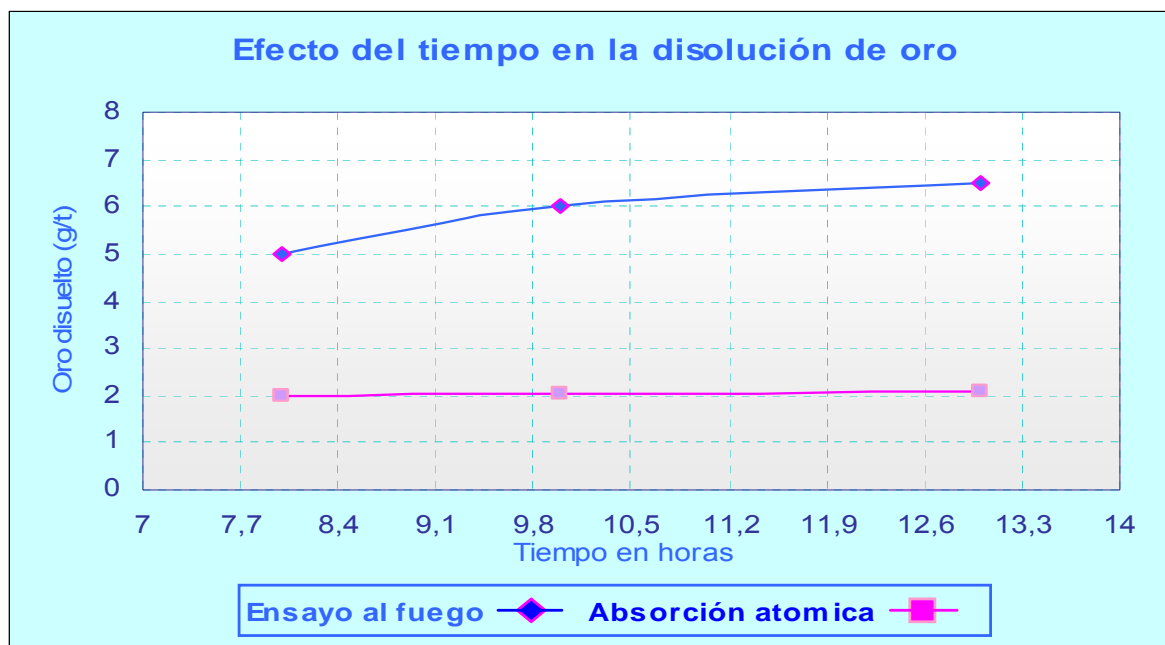


Figura 14. Efecto del tiempo en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido

En la variable tiempo, se observó un aumento en la disolución de oro entre las 8 y 13 horas de lixiviación, sin embargo se apreció una mayor disolución de oro entre las 8 y 10 horas que entre las 10 y 13 horas de lixiviación, mostrando en éste último intervalo una disminución de la cinética del proceso, ver figura 14.

3.4.4 Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la lixiviación de oro.

Tabla 13. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la disolución de oro con sales oxidantes en medio ácido

H ₂ SO ₄ (Kg/T)	Oro disuelto (g/T) (Ensayo al fuego)	Disolución de oro (%)	Oro disuelto (g/T) (Absorción atómica)	Disolución de oro (%)
55	4	11.42	2.6454	7.55
123	6.75	19.28	2.8086	8.02
217	2.5	7.14	2.4382	6.96

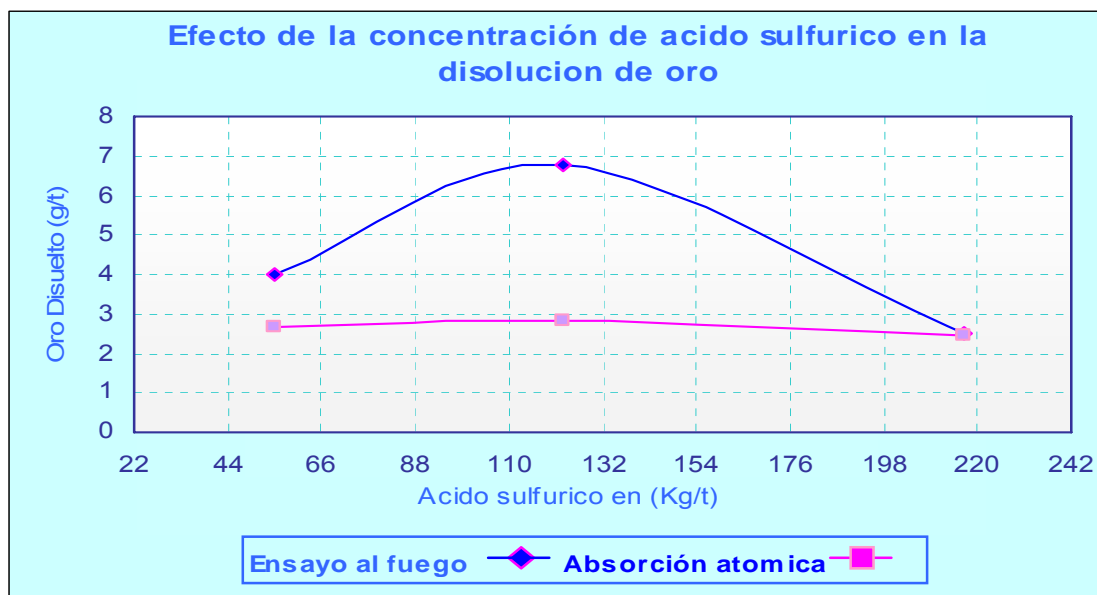


Figura 15. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido.

Para el caso de la concentración de ácido sulfúrico la Figura 15, muestra una curva semiparabólica en donde el punto máximo se encuentra en 123 Kg/t de ácido sulfúrico, alcanzando una disolución del 6.75 g/t, de la misma manera se aprecia en la tabla 13, que la concentración de ácido sulfúrico debe ser establecida en un rango determinado, debido a que es notable la diferencia de los valores de disolución de oro entre el punto máximo y los dos puntos mínimos de la curva.

3.4.5 Influencia de la concentración de cloruro de sodio en la lixiviación de oro.

Tabla 14. Efecto de la concentración de cloruro de sodio en la disolución de oro con sales oxidantes en medio ácido.

NaCl (Kg/T)	Oro disuelto (g/T) (Ensayo al fuego)	Disolución de oro (%)	Oro disuelto (g/T) (Absorción atómica)	Disolución de oro (%)
35	4	11.42	2.1544	6.15
70	6.5	18.57	2.8532	8.15
105	5.5	15.71	2.7	7.71

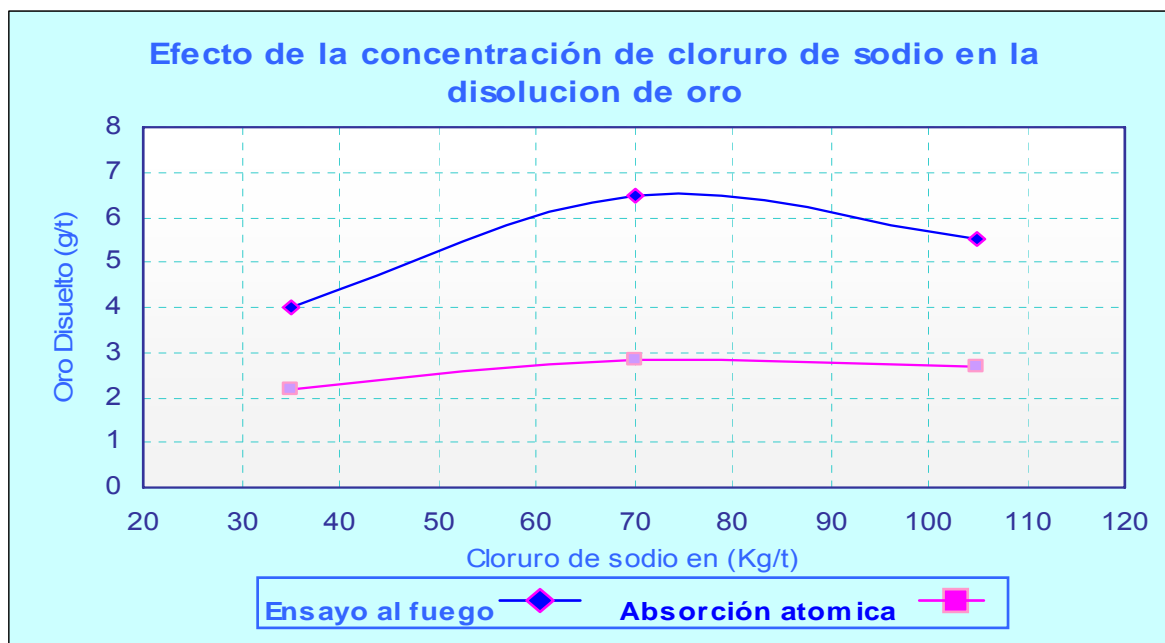


Figura 16. Efecto de la concentración de cloruro de sodio en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido

El efecto del cloruro de sodio en la disolución de oro se llevó a cabo en concentraciones de 35, 70 y 105 Kg/t. A partir de éstos resultados, se observó que la mayor disolución de oro obtenida es de 18.57 % por ensayo al fuego, con una concentración de 70 Kg/t de cloruro de sodio como se aprecia en tabla 13.

El comportamiento de la curva es suave en el rango de concentraciones entre 70 y 105 Kg/t; ésto se observa en un leve descenso en la disolución de oro como lo muestra la figura 16.

3.4.6 Influencia de la concentración de nitrato de sodio en la lixiviación de oro.

El nitrato de sodio no tiene un efecto oxidante a bajas concentraciones en la disolución de oro, sin embargo se aprecia un aumento importante al alcanzar concentraciones de 20 Kg/t de nitrato de sodio, como se observa en la figura 17

Al aumentar la concentración del después de 30Kg/t se observa una disminución de la disolución de oro, siguiendo el mismo comportamiento de las curvas de ácido sulfúrico y cloruro de sodio analizadas anteriormente.

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de lixiviación se permitió establecer los valores mas aceptables para cada variable estudiada y de esta forma se escogieron las más influyentes en el proceso de lixiviación para el desarrollo del diseño experimental estadístico.

% de pulpa.....20% de sólidos
 Temperatura.....25°C (temperatura ambiente)
 Tiempo.....10 Horas
 Concentración de (H₂SO₄).....123 Kg/t
 Concentración de (NaCl).....70 Kg/t
 Concentración de (NaNO₃).....20 Kg/t

Tabla 15. Efecto de la concentración de nitrato de sodio en la disolución de oro en medio ácido con sales oxidantes.

NaNO ₃ (Kg/T)	Oro disuelto (g/T) (Ensayo al fuego)	Disolución de oro (%)	Oro disuelto (g/T) (Absorción atómica)	Disolución de oro (%)
10	1.75	5.00	2.3727	6.77
20	6.5	18.57	2.7532	7.86
30	4	11.42	2.4271	6.93

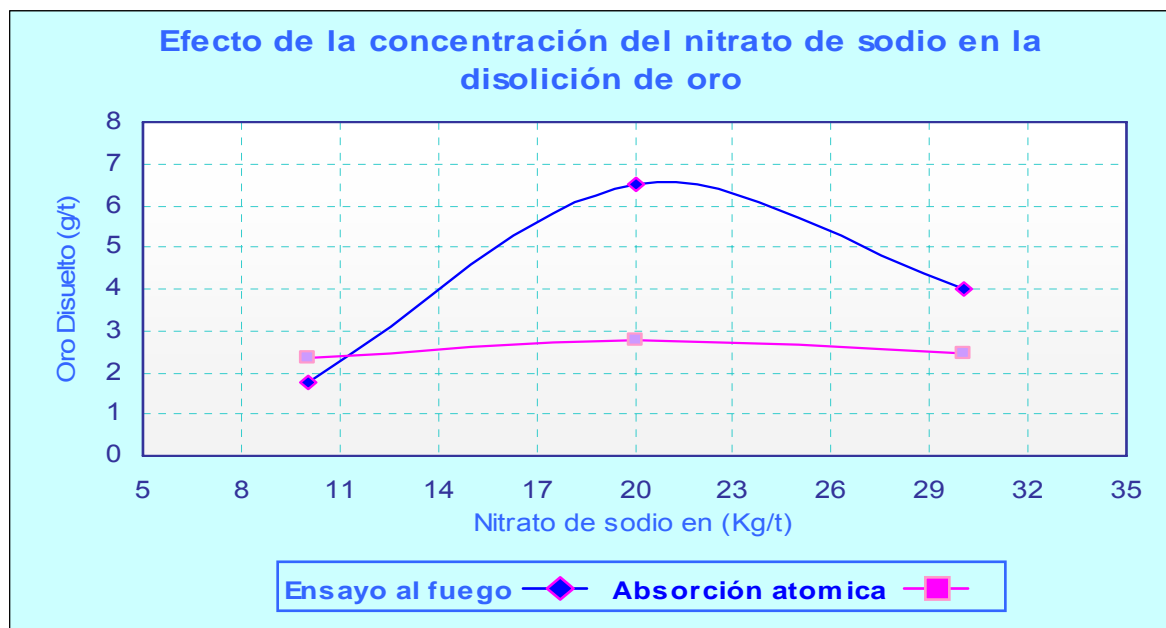


Figura 17. Efecto de la concentración de nitrato de sodio en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido.

Tras el análisis se observó las variables que ejercen una mayor influencia en el proceso de lixiviación, y de ésta forma se determinó que las concentraciones de las dos sales y del ácido se analizarían por el diseño estadístico experimental para evaluar el comportamiento y optimizar el proceso.

3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADISTICO

Con la ayuda de un paquete estadístico, se realizó el diseño experimental utilizando un diseño central rotacional compuesto para tres variables, con $\alpha = 1.682$.

3.5.1 Variables utilizadas.

De acuerdo con los datos obtenidos en las pruebas preliminares de lixiviación, las variables que se seleccionaron para el desarrollo del diseño experimental son:

- Concentración de ácido sulfúrico [Kg/t] (X1)
- Concentración de cloruro de sodio [Kg/t] (X2)
- Concentración de nitrato de sodio [Kg/t] (X3)

Se escogió como variable respuesta el porcentaje de disolución de oro (Y). Los resultados de los ensayos se obtuvieron por la técnica de ensayo al fuego. Estas pruebas se realizaron con valores constantes establecidos de:

Granulometría.....- 100 Mallas (Tyler)
 pH.....<1.5
 RPM.....750
 Peso del sólido.....222 gramos
 % de pulpa.....20% de sólidos
 Temperatura.....25°C (temperatura ambiente)
 Tiempo.....10 Horas

Al realizar las pruebas experimentales factoriales y centrales, se estableció la existencia de curvatura, por lo tanto se aplicó un modelo cuadrático, con un diseño experimental para 3 variables con 15 experimentos y 2 repeticiones como se muestra en la Tabla 4 y en la Figura 9 del capítulo anterior.

$$\begin{array}{rccccccc}
 \text{No. Exp.} & = & 2^n & + & 6 & + & 1(3) \\
 17 & = & 8 & + & 6 & + & 3 \\
 & & | & & | & & | \\
 & & \text{Factorial} & & \text{Estrella} & & \text{Centro}
 \end{array}$$

Los valores de las variables X1, X2, X3, y la variable respuesta Y (Porcentaje de oro disuelto por ensayo al fuego) correspondientes a los niveles investigados (-1.682, -1, 0, 1, 1.682) aparecen en la tabla 15.

Tabla 15. Valores de las variables correspondientes a los niveles investigados.

Experimento No.	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	100.0	90.0	15.0	12
2	100.0	50.0	15.0	10
3	145.0	90.0	25.0	16
4	122.5	70.0	11.591	6
5	145.0	50.0	25.0	14
6	122.5	70.0	20.0	18
7	122.5	70.0	28.409	12
8	122.5	36.3641	20.0	12
9	160.34	70.0	20.0	11
10	100.0	90.0	25.0	16
11	100.0	50.0	25.0	13
12	145.0	50.0	15.0	11
13	122.5	103.636	20.0	16
14	145.0	90.0	15.0	14
15	84.6597	70.0	20.0	11
16	122.5	70.0	20.0	18
17	122.5	70.0	20.0	17.5

3.5.2 Analisis de los resultados estadísticos.

El paquete estadístico arrojó la estimación de los efectos de los factores y el análisis de la interacción de cada uno de ellos, como se puede apreciar a continuación.

- **Resumen del análisis**

Tabla 16. Efectos para porcentaje de oro disuelto y su error normal.

Efectos estimados para % oro disuelto		
Promedio	17.5184	+/- 0.95303
A: Ácido sulfúrico	0.58577	+/- 0.895104
B: Cloruro de sodio	2.44964	+/- 0.895101
C: Nitrato de sodio	3.23511	+/- 0.895101
AA:	-3.69247	+/- 0.985199
AB:	0.0	+/- 1.16951
AC:	-0.5	+/- 1.16951
BB:	-1.57113	+/- 0.985186
BC:	0.0	+/- 1.16951
CC:	-5.28257	+/- 0.985184

En la tabla 16, se observa que los signos de los efectos estimados representados en los valores A B y C son positivos, lo cual indica que al incrementar la variable independiente, se aumenta el valor de la variable respuesta.

Como se observa en la figura 18, la máxima disolución de oro con ácido sulfúrico está cercana al promedio. Para el caso del cloruro de sodio se observa que la máxima disolución no se encuentra en un promedio adecuado, por lo tanto es importante el control de éste factor para aumentar la disolución de oro. En contraposición el nitrato de sodio esta en su mínima concentración debiendo ser aumentado hasta llegar al óptimo.

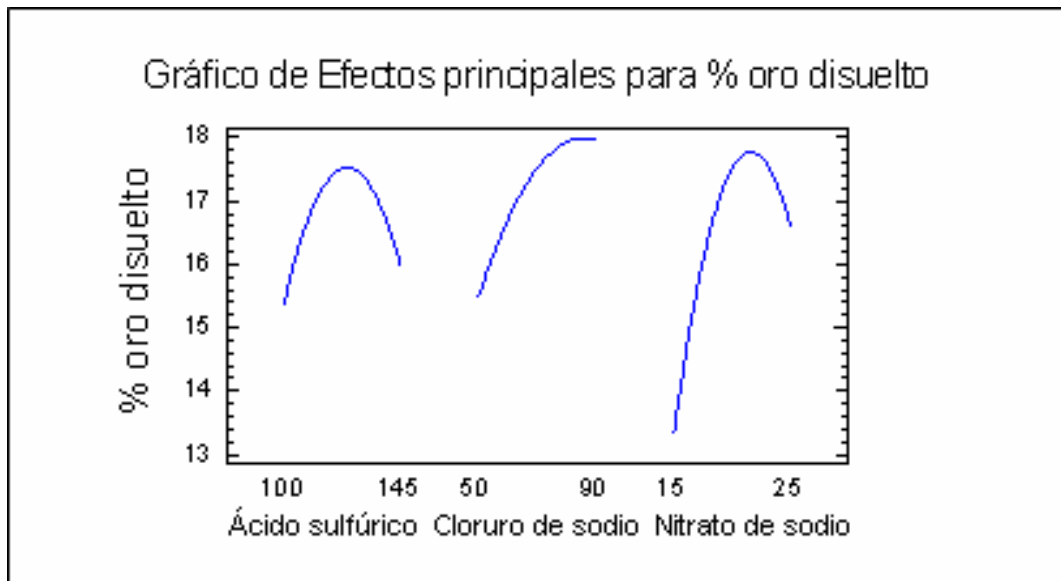


Figura 18. Efectos Principales de los factores para el porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido.

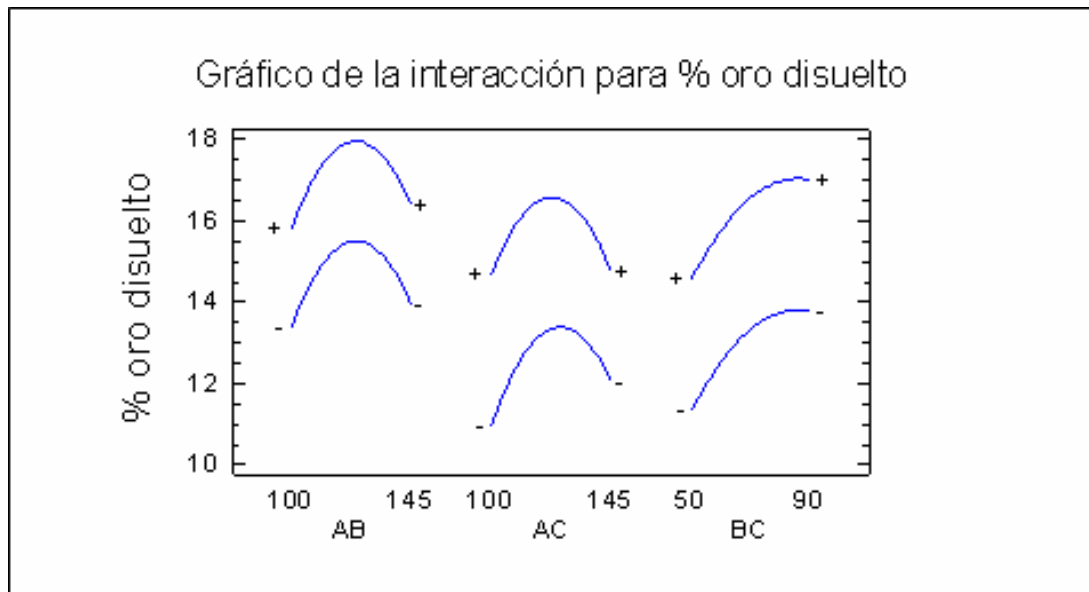


Figura 19. Efecto de las interacciones para porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido.

Se observa en la tabla 16, que el signo de la interacción AC es negativo, lo cual significa que al aumentar las variables A y C y dejar la variable B en su valor bajo

el efecto sobre la variable respuesta disminuye. Esto también se aprecia en la figura 19.

De igual manera en la tabla 16, se aprecia que los signos de las cuadraturas AA, BB y CC son negativos, indicando que están en su máximo. Esto quiere decir que se encuentran en el rango óptimo, por el valor máximo y por lo tanto son constantes del proceso.

Para corroborar los análisis desarrollados, se aplica el análisis de varianza ANOVA, cuyos datos se encuentran en la tabla 17.

Tabla 17. Análisis de varianza para porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido

Fuente	Suma de cuadrados	GI*	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A: Ácido sulfúrico	1.17151	1	1.17151	0.43	0.5337
B: Cloruro de sodio	20.4878	1	20.4878	7.49	0.0291
C: Nitrato de sodio	35.7331	1	35.7331	13.06	0.0086
AA	38.4258	1	38.4258	14.05	0.0072
AB	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
AC	0.5	1	0.5	0.18	0.6818
BB	6.95701	1	6.95701	2.54	0.1548
BC	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
CC	73.497	1	73.497	26.87	0.0013
Error Total	19.1485	7	2.73549		
Total (corr.)	165.882	16			

* GI: Grado de libertad

R-cuadrado = 88,4566 por ciento
R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 73,6151 por ciento
Error absoluto de la media = 0,976136

En la tabla 17. Se aprecia que el valor del error medio es 2.73549 para un R-cuadrado = 88,4566 por ciento, el valor es alto para ser asumido como error experimental. El error absoluto de la media es de 0,976136, lo cual indica que el análisis se encuentra en un rango aceptable de error.

Por otro lado en la tabla 17 se evaluó el valor P; el cual indica que el valor que tiende a cero tiene mayor significancia para un coeficiente de correlación de 88.4566%, por lo tanto se aprecia que la interacción CC es el que más cerca está del cero y de ésta manera es el que tiene mayor significancia en el proceso, seguido por la interacción AA y el factor C. el análisis anterior también se observa en la figura 20.

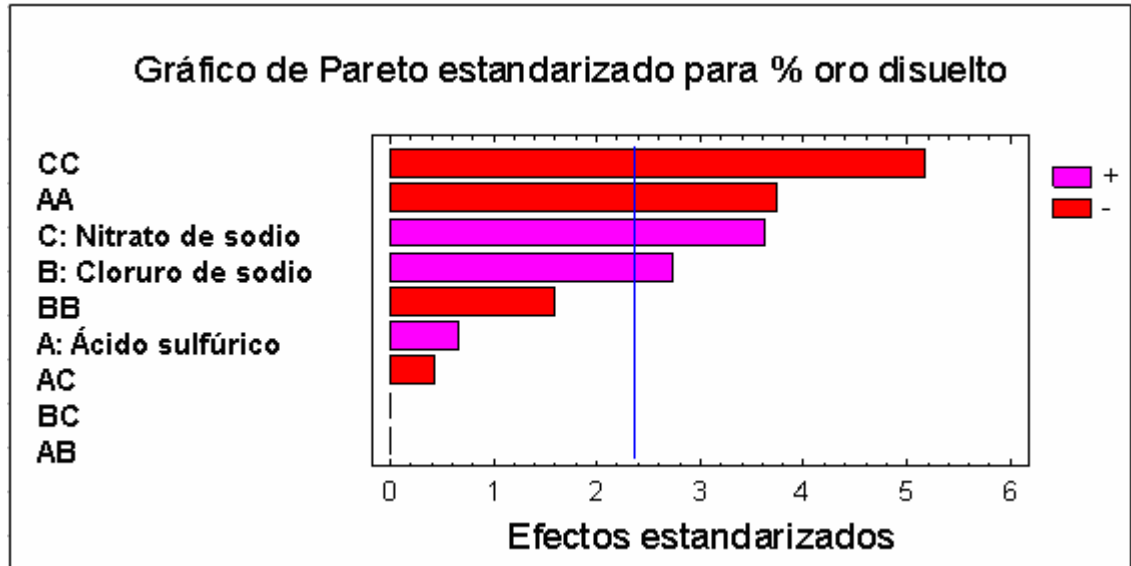


Figura 20. Pareto estandarizado para % oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido

- **Modelo matemático para porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido**

El modelo matemático relaciona los valores de los datos obtenidos y de ésta manera establece un valor para la variable respuesta. La constante es el promedio de los valores del vector respuesta, así mismo el valor inicia del proceso en estudio.

En la tabla 18. Se aprecia que los signos de los valores A, B y C son positivos, por lo tanto son variables en el proceso. De la misma forma, en el modelo matemático el valor de la constante tiene signo negativo, lo que indica que está en un mínimo, debiendo ser maximizado.

Tabla 18. Coeficiente de regresión para porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido

Coeficiente de regresión para % oro disuelto	
Constante	-105.48
A: Ácido sulfúrico	0.950949
B: Cloruro de sodio	0.336188
C: Nitrato de sodio	4068104
AA	-0.00364689
AB	0.0
AC	-0.00222222
BB	-0,00196391
BC	0,0
CC	-0,102133

A continuación se presenta la ecuación del modelo matemático obtenido por el paquete estadístico. En caso de que los valores de los factores de la ecuación cuadrática (26) tiendan a cero, el valor del modelo es el valor de la constante.

$$\begin{aligned} \% \text{ Oro disuelto} = & -105,48 + 0,950949 * \text{Ácido sulfúrico} + 0,336188 * \text{Cloruro de} \\ & \text{sodio} + 4,68104 * \text{nitrato de sodio} - 0,00364689 * \text{Ácido sulfúrico}^2 + 0,0 * \text{Ácido} \\ & \text{sulfúrico} * \text{Cloruro de sodio} - 0,00222222 * \text{Ácido sulfúrico} * \text{Nitrato de sodio} - \\ & 0,00196391 * \text{Cloruro de sodio}^2 + 0,0 * \text{Cloruro de sodio} * \text{Nitrato de sodio} - \\ & 0,102133 * \text{Nitrato de sodio}^2 \end{aligned} \quad (26)$$

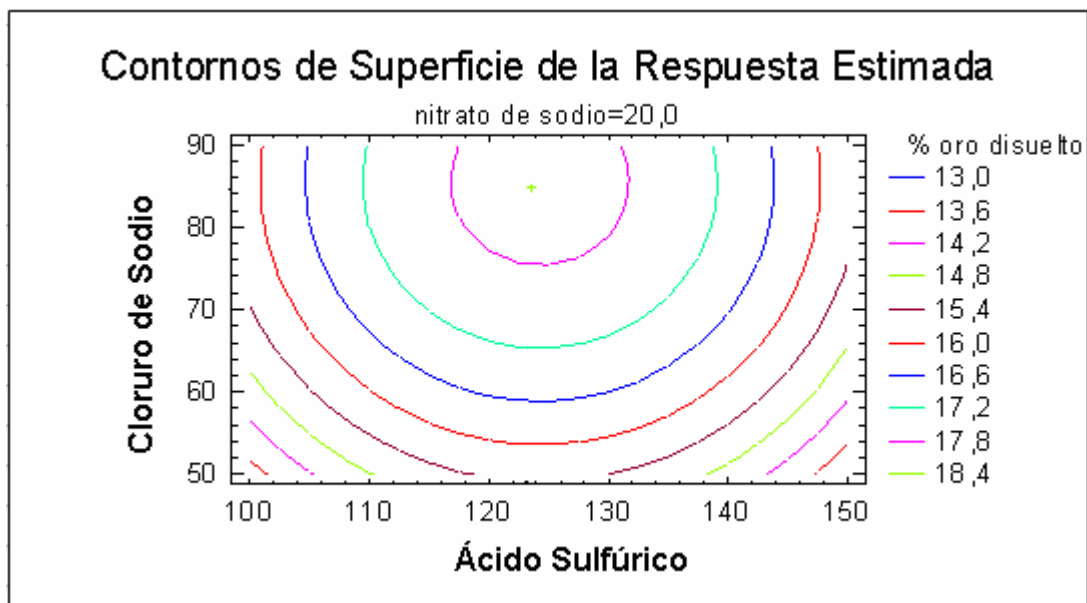


Figura 21. Contorno de superficie respuesta para porcentaje de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido.

En la figura 21 se aprecia el contorno de la superficie respuesta, el cual indica por medio de isolneas circunferenciales, que la máxima recuperación de oro disuelto es 18.4% y se encuentra señalada por el signo más (+) de color verde, que está dentro de la zona de mayor influencia.

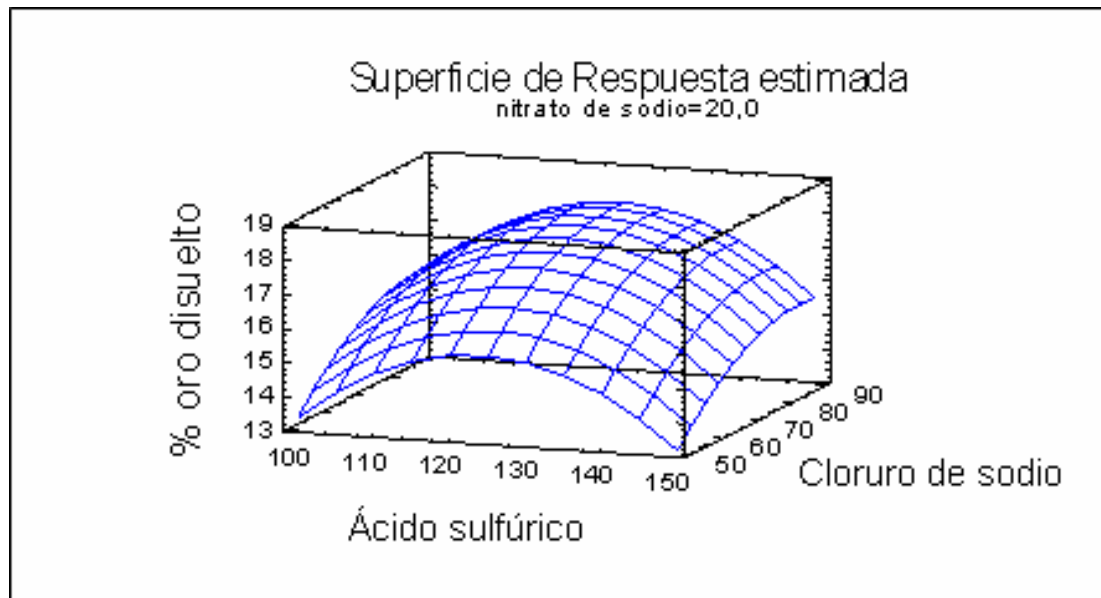


Figura 22. Superficie respuesta estimada para oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido.

La superficie respuesta a nivel espacial de la figura 22, ilustra la forma como están ubicados los puntos experimentales, así mismo la dirección en la cual se orienta el proceso.

- **maximización de los valores de porcentaje de oro disuelto para el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido**

El punto máximo del presente proceso se establece de la misma forma como fue planteado en el análisis de resultados, siendo éstos valores mínimos, debiendo ser maximizados, es decir, que son variables y su tendencia es subir de nivel y avanzar al máximo.

Como se aprecia en la tabla anterior para un valor máximo de porcentaje de oro disuelto de 18.2582, la dosificación adecuada debe ser 123.809 Kg/T de ácido sulfúrico, 85.5943 Kg/T de cloruro de sodio, 21.5706 Kg/T de nitrato de sodio.

Los datos de la tabla 19 son obtenidos a partir del programa y reportan valores exactos de maximización con los cuales se alcanzará la máxima disolución de oro en el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido

Tabla 19. Valores de la respuesta maximizada de oro disuelto en la lixiviación con sales oxidantes en medio ácido

Meta: maximizar % oro disuelto			
Valor Máximo = 18,2582			
Factor	Inferior	Mayor	Máximo
Ácido sulfúrico	84,6597	160,34	123,806
Cloruro de sodio	36,3641	103,636	85,5943
Nitrato de sodio	11,591	28,409	21,5706

3.6 PRUEBAS EXPERIMENTALES COMPLEMENTARIAS

La disolución de oro alcanzada en éste trabajo para el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido no supera el 20%, lo cual indica una baja eficiencia y denota algún tipo de problema en el proceso.

Por lo tanto se realizó una serie de pruebas adicionales con base en los estudios realizados en el presente trabajo de grado, para determinar la posible causa de la baja disolución de oro.

3.6.1 Determinación del ácido consumido (curvas de titulación).

Como primera medida se debe observar si existe relación entre el consumo del ácido por algún elemento o especie mineralógica presente en la ganga, y la baja disolución de oro. Por lo tanto se realizaron pruebas de titulación para ácido consumido a las soluciones lixiviadas obtenidas en las pruebas preliminares, en

donde se varió la concentración del ácido sulfúrico, cloruro de sodio y nitrato de sodio. Como se aprecia en las figuras 15, 16, 17.

A Continuación se muestran los resultados obtenidos de las titulaciones para cada una de las concentraciones de ácido sulfúrico, cloruro de sodio y nitrato de sodio. El procedimiento para desarrollar éstas pruebas se encuentra en el anexo C.

Tabla 20. Ácido consumido para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

H ₂ SO ₄ (kg/t)	H ₂ SO ₄ (g)	Na ₂ CO ₃ Consumido (ml)	Ácido consumido (g)	Ácido consumido (Kg/t)
55	12.21	13.6	9.0589	4.6081
123	27.31	34.3	22.8533	20.0752
217	48.17	70.7	47.1469	14.1939

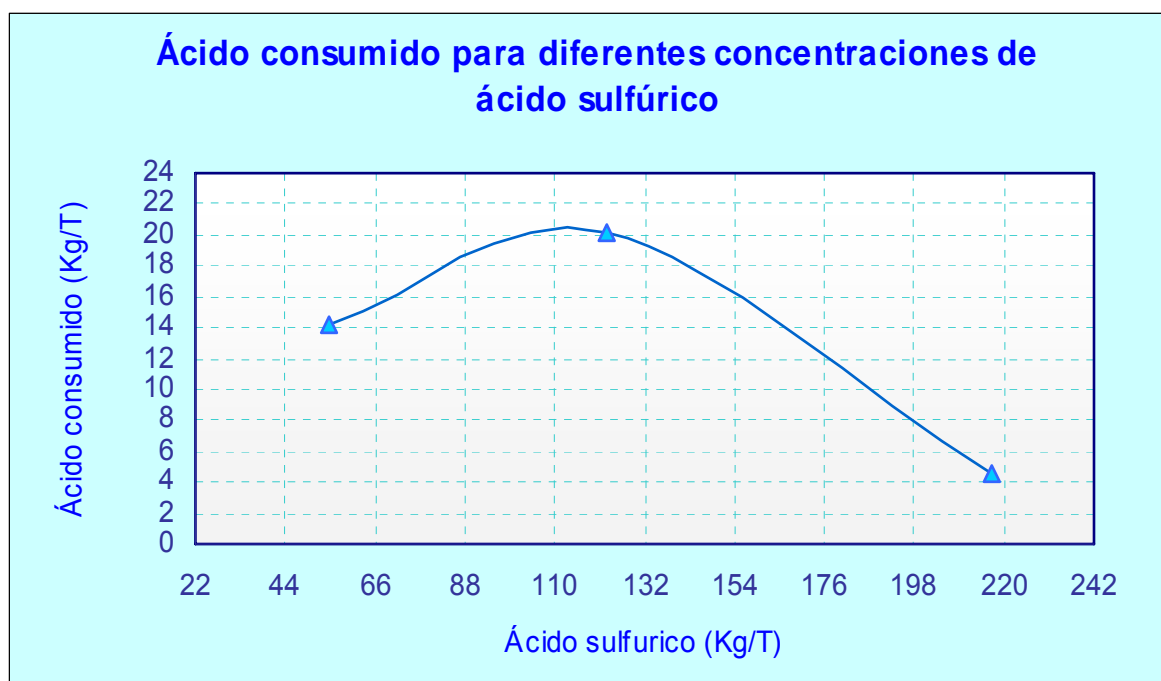


Figura 23. Gráfica para ácido libre a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico

La concentración del ácido sulfúrico 123 Kg/T (27.31 g), se mantiene constante para determinar el efecto de la concentración del cloruro de sodio y el nitrato de sodio en el consumo de ácido.

Tabla 21. Ácido consumido para diferentes concentraciones de cloruro de sodio.

NaCl (kg/t)	NaCl (g)	Na ₂ CO ₃ Consumido (ml)	Ácido consumido (g)	Ácido consumido (Kg/t)
35	7.77	33.5	4.9524	22.0616
70	15.54	34.3	4.4567	19.8534
105	23.31	35.5	3.6204	16.1279

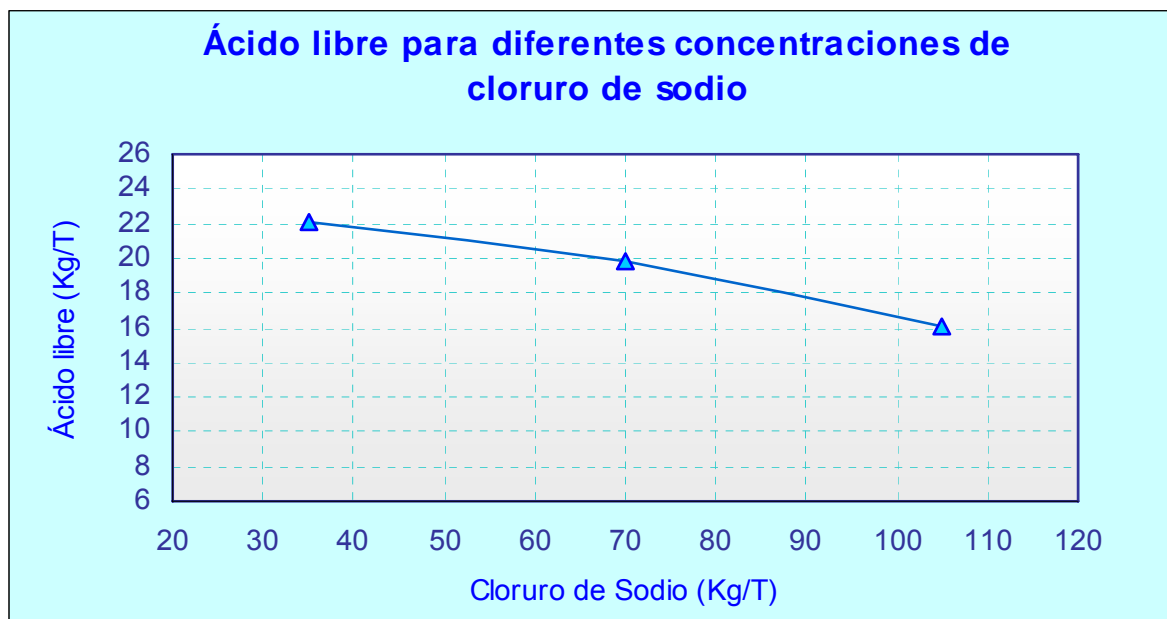


Figura 24. Gráfica para ácido consumido a diferentes concentraciones de cloruro de sodio.

De los resultados anteriores se puede observar en las figuras 23 y 25, que para el caso del ácido sulfúrico y el nitrato de sodio, las curvas de titulación tienen el

mismo comportamiento de las curvas realizadas para oro disuelto de las figuras 15 y 17. Esto indica que el consumo de ácido es proporcional a la cantidad de oro disuelto. Por otro parte, se aprecia en la titulación para el nitrato de sodio, tabla 22, valores negativos de ácido consumido, que conllevan a una baja eficiencia en la disolución de oro, tabla 14.

En el caso del cloruro de sodio se observa en la curva de titulación, figura 24, que no guarda relación con la curva para oro disuelto de la figura 16, teniendo ésta última un mayor consumo de ácido en la eficiencia más baja para oro disuelto.

Tabla 22. Ácido consumido para diferentes concentraciones de nitrato de sodio.

NaNO ₃ (kg/t)	NaNO ₃ (g)	Na ₂ CO ₃ Consumido (ml)	Ácido consumido (g)	Ácido consumido (Kg/t)
10	2.22	44.8	-2.5681	-11.5681
20	4.44	34.3	4.4567	19.8534
30	6.66	36.3	3.0921	13.7741

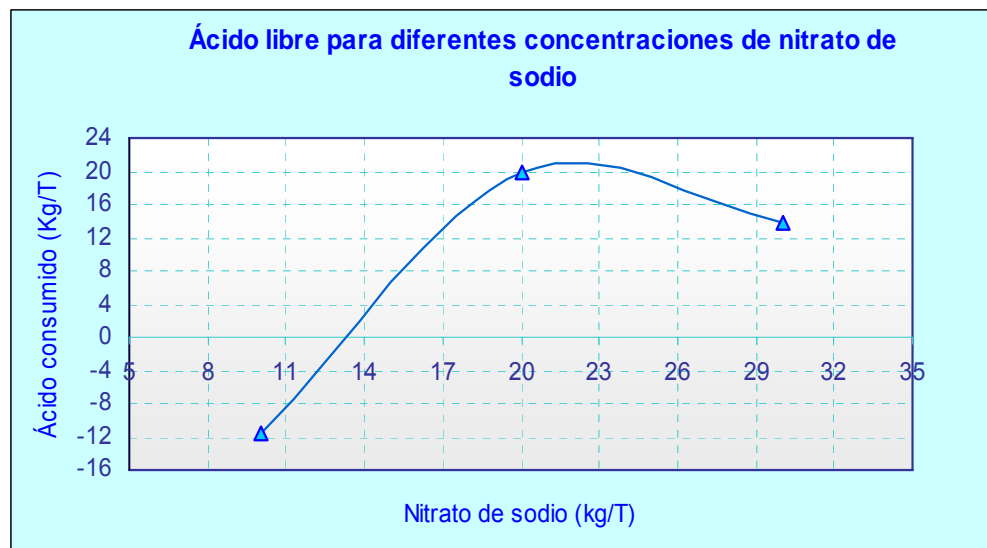


Figura 25. Gráfica para ácido consumido a diferentes concentraciones de nitrato de sodio.

De los análisis anteriores se puede decir que ratifican lo obtenido por medio del análisis estadístico donde se determinó que la interacción entre el ácido sulfúrico y el cloruro de sodio no tenían un efecto significativo sobre la disolución de oro.

3.6.2 Medidas Potenciométricas.

El objetivo principal para realizar medidas potenciométricas está basado en los resultados obtenidos en el diseño estadístico, donde se muestra la concentración de nitrato de sodio como uno de los factores de mayor significancia en el proceso, así como la interacción con el ácido sulfúrico.

Las medidas de potencial se describen como la medida de un potencial en una celda electroquímica. La medida potenciométrica es el único método electroquímico en el que se mide directamente un potencial de equilibrio termodinámico, y en el cual, esencialmente no fluye corriente neta. El instrumental necesario para las medidas potenciométricas comprende un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo de medida de potencial.

Estas medidas se realizaron con el fin de determinar si el potencial de la solución lixiviante se encontraba en el rango indicado en el diagrama Eh – pH “Pourbaix”, alcanzando el potencial necesario para lograr que el oro se oxide y se acompleje adecuadamente, llegando a su disolución. Este estudio se observó en el capítulo dos, en donde se muestran los diagramas de pourbaix y la zona de estabilidad para el AuCl_4^- figuras 2 y 3.

Para realizar las medidas se utilizó un electrodo de referencia plata cloruro de plata, un multímetro y un electrodo inerte de platino como se puede observar en la figura 26.

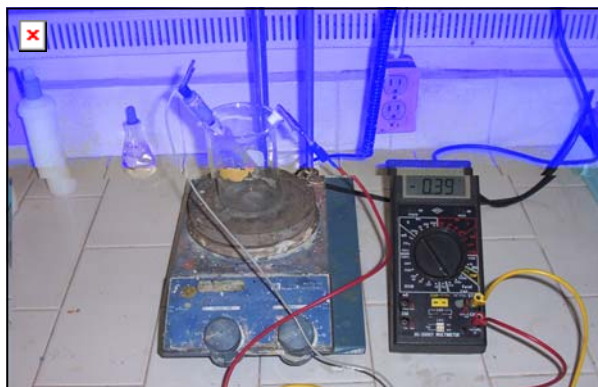


Figura 26. Montaje para medir potencial en la lixiviación de oro con sales oxidantes en medio ácido.

Se efectuó un análisis por medio del cual se observa el cambio del potencial en la pulpa de lixiviación contra el cambio de la concentración de nitrato de sodio, como se observa en la figura 27.

Así mismo se realizó una curva para mirar el efecto del potencial contra tiempo para observar los posibles cambios al transcurrir la lixiviación, como se aprecia en la figura 28.

En la figura 27, se observa que el potencial aumenta con la adición del nitrato de sodio hasta alcanzar la línea en donde se establece el potencial adecuado para que el oro se oxide Au^{+3} y se acompleje con el ion tetracloruro.

Se observa en la figura 28 que el potencial varía de forma drástica hasta los primeros 20 minutos de comenzar la lixiviación, después tiende a permanecer constante en el transcurso de las tres primeras horas.

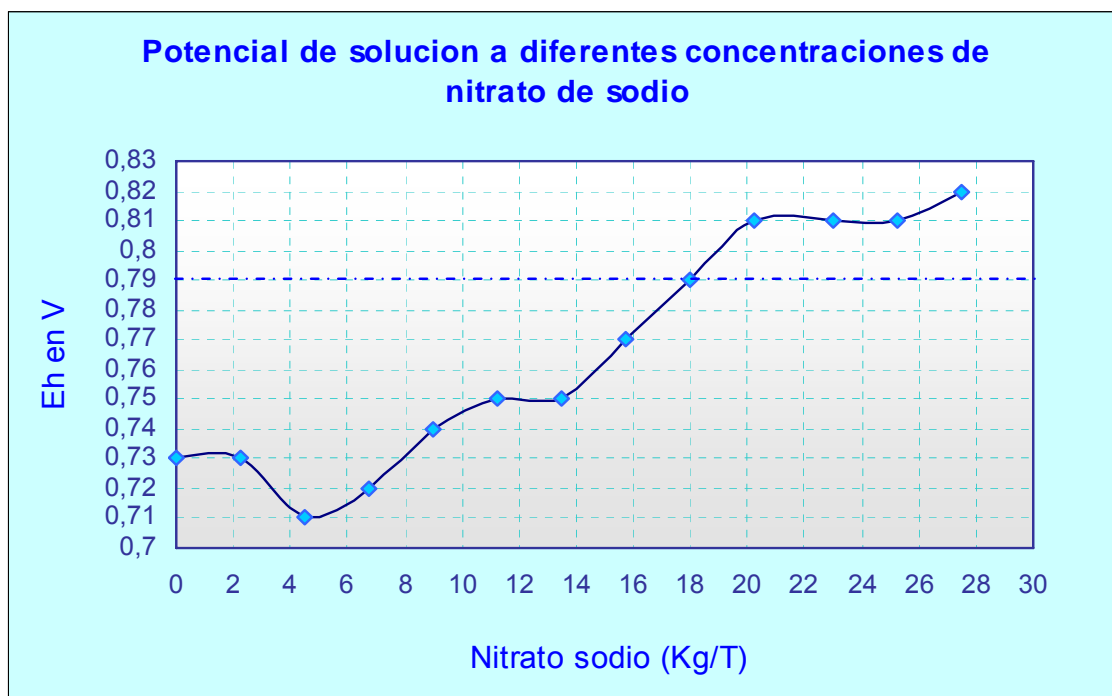


Figura 27. Curva de potencial contra concentración de nitrato de sodio.

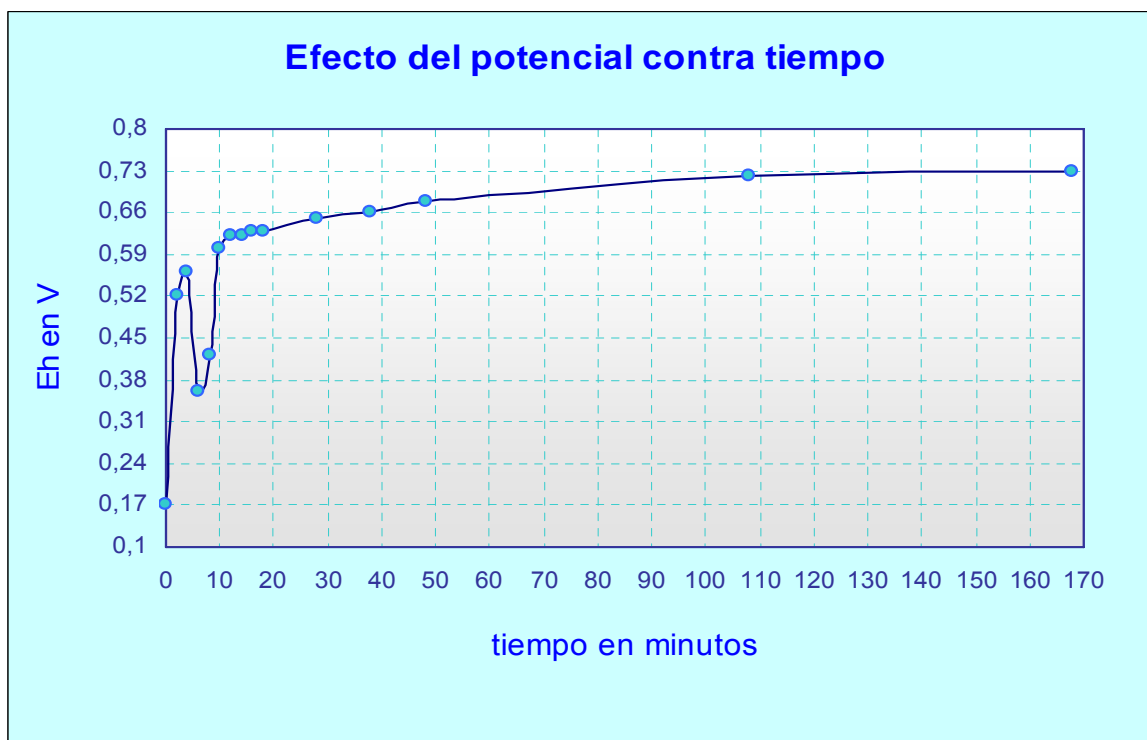


Figura 28. Medida de potencial contra tiempo de lixiviación.

3.6.3 Difracción de rayos x de las colas de mineral lixiviado con sales oxidantes en medio ácido.

Para concluir con las pruebas adicionales, se analizó por inspección al microscopio, las colas de lixiviación, encontrando capas de color amarillo verdoso sobre éstas, que no son identificadas por el método visual, figura 29.

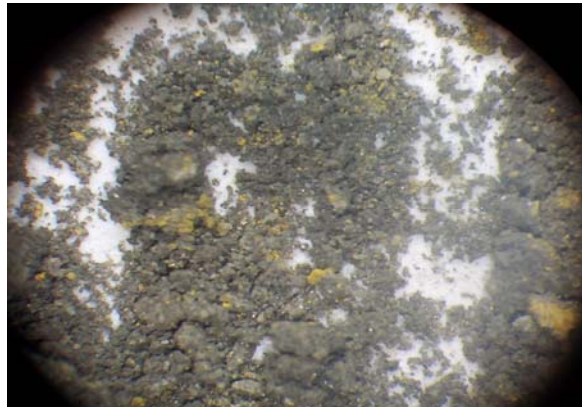


Figura 29. Colas de lixiviación observadas al microscopio.

Dichas capas formadas se aprecian en mayor y menor proporción en la mayoría de las colas del mineral lixiviado que se estudió para cada prueba. Por éste motivo se efectuó un análisis de difracción de rayos x para determinar las fases presentes. Este análisis se presenta en la tabla 23.

Los resultados obtenidos por el análisis de difracción, muestran la ocurrencia de especies mineralógicas en las colas, no determinadas en el análisis de difracción que se realizó al mineral concentrado, tabla 6. Las nuevas especies son, paligorskita, halita y ferrinatrilita, éstas dos últimas se encuentran por debajo del límite de detección, por tal motivo, sus respectivos porcentajes se encuentran reportados dentro del material amorfo.

Así mismo en la tabla 23, se observa un aumento apreciable en los porcentajes detectados de pirita y un aumento mucho mayor y con mayor significancia en el

porcentaje de jarosita, que se encuentra con un 1.5 % en la tabla 6 y aumenta a 12.35 %.

Tabla 23. Analisis de Difracción de rayos x a las colas de lixiviación.

Fase	Nombre	Cuantitativo
SiO ₂	Cuarzo	26.43%
FeS ₂	Pirita	25.22%
KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	12.35%
KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	Moscovita	18.28%
KAlSi ₃ O ₈	Ortoclasa	5.46%
NaCl	Halita	ND.
MgAlSi ₄ O ₁₀ (OH) ₄ H ₂ O	Paligorskita	4.68%
Na ₃ (Fe(SO ₄) ₃)(H ₂ O) ₃	Ferrinatrita	ND.
Amorfos		7.58%

La jarosita se forma en depósitos de mena por la oxidación de sulfuros de hierro. Químicamente se denomina un mineral secundario, que se produce a través de la alteración de un primario, en éste caso hierro y potasio. Cuando el sulfuro de hierro sufre una oxidación por su exposición al agua, pasa a convertirse en un sulfato que es la denominación que se le da a la jarosita.

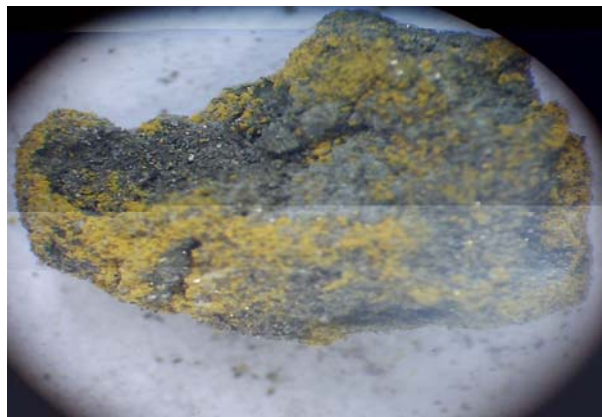


Figura 30. Jarosita presente en las colas de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido.

La jarosita es un mineral difícil de identificar, porque se puede confundir fácilmente con la limonita y la goethita. Es de un color amarillo pardo y lo más frecuente es que se presente en masas granulares, polvoriento o terroso, aunque a veces forma pequeños cristales tabulares. Entre sus propiedades destaca que es insoluble al agua. La figura 30 muestra con claridad la formación de jarosita en las colas de lixiviación del proceso con sales oxidantes en medio ácido, obtenidas en el presente estudio.

La jarosita en muchos casos es causa directa de la refractariedad de los minerales encapsulándolos y de ésta manera interfiriendo en el proceso de disolución de forma negativa. Por tal motivo se considera que la presencia de ésta fase mineralógica es la principal causa de la baja disolución de oro.

3.7 PROPUESTA ALTERNA DE LIXIVIACIÓN Y RECICLADO DE LOS EFLUENTES.

Los resultados obtenidos en las pruebas de lixiviación no fueron adecuados para realizar un sistema completo del proceso con sales oxidantes en medio ácido. Por este motivo, con base en la bibliografía se sugiere un sistema para la lixiviación y además el reciclado de los efluentes.

La pulpa del mineral concentrado se lleva a un tanque donde se adicionan el ácido sulfúrico y las sales y posteriormente se somete a agitación para obtener la solución rica. En la figura 31, se observa que el oro se puede absorber con una resina aniónica y posteriormente la desorción se puede realizar con tiourea y ácido clorhídrico, la regeneración de la resina se realiza en medio acuoso.

Como se apreció en el fundamento teórico los complejos de oro pueden ser reducidos por electrodeposición siendo esta la técnica más adecuada para recuperación de oro de las disoluciones en medio cloruro

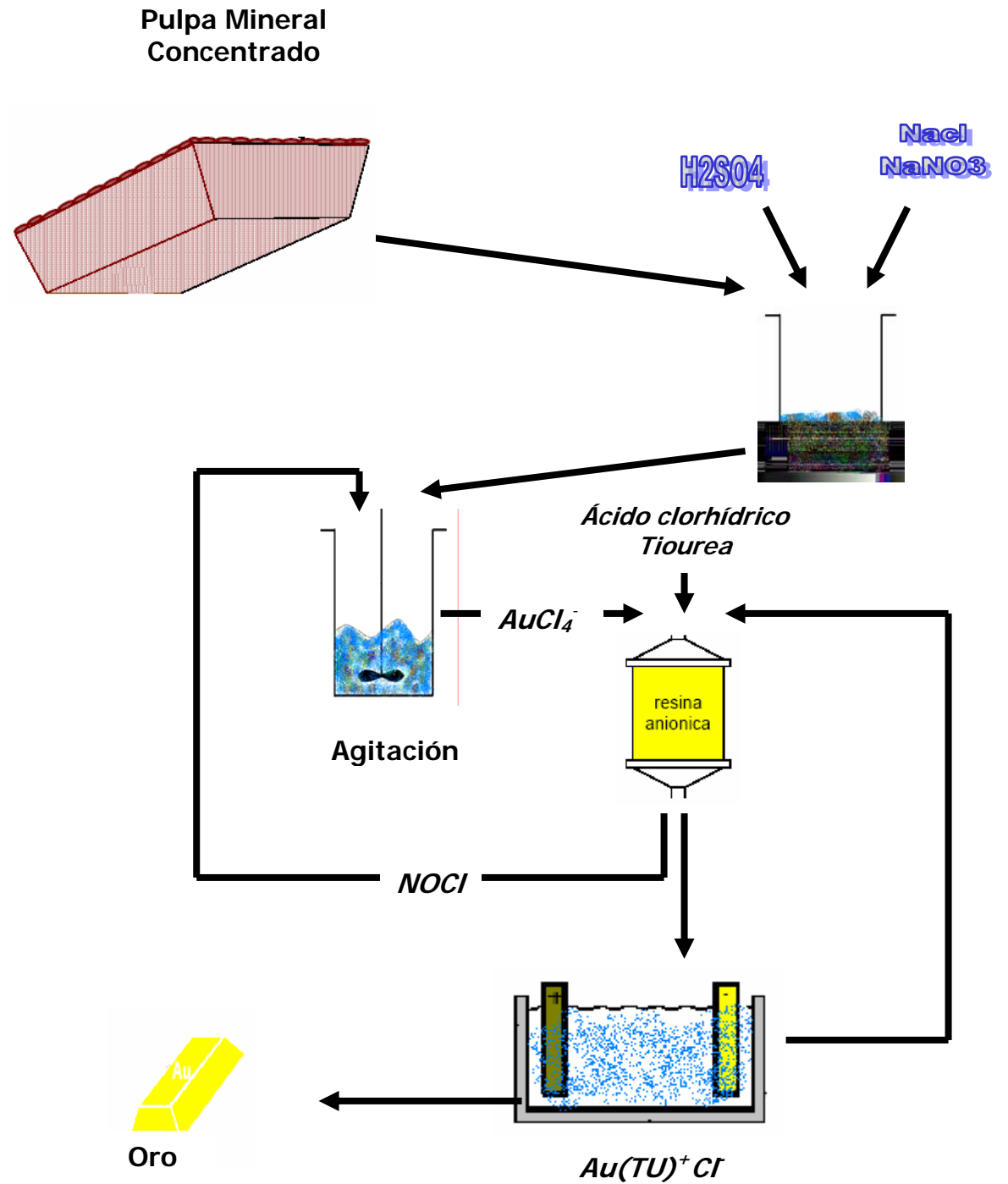


Figura 31. Propuesta alternativa de lixiviación de mineral aurífero y reciclado de los efluentes

4. CONCLUSIONES

- La revisión bibliográfica permitió obtener un conocimiento completo sobre los procesos de lixiviación de minerales auroargentíferos, así como el desarrollo y la aplicación de nuevos sistemas como el proceso SEVERO, el cual es la base de la presente investigación.
- Por medio de la caracterización mineralógica se obtuvo un análisis cualitativo y cuantitativo de las especies minerales presentes en el concentrado aurífero, con el cual se determinó la presencia de pirita, especie de mayor importancia en el concentrado y otras especies como cuarzo, ortoclasa, moscovita y jarosita que hacen parte de la ganga.
- La caracterización geoquímica sirvió para obtener los datos precisos de los tenores de oro y plata, por la técnica de ensayo al fuego. De igual forma se obtuvieron por análisis de absorción atómica, datos de hierro, zinc y cobre, con los cuales se determinaron las interferencias producidas por estos elementos en el proceso de lixiviación. Por otro lado se encontró por medio del análisis de fracciones granulométricas que el mayor porcentaje de oro se encuentra en los finos, esto impidió realizar el lavado del mineral para eliminar las sales solubles presentes en la pulpa.
- Las propiedades fisicoquímicas del mineral concentrado se obtuvieron por medio de la caracterización fisicoquímica, resaltando la presencia de sales solubles ferrosas y de cobre nocivas para el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido.
- En las pruebas preliminares se observó que el aumento de la temperatura actúa de forma negativa en el proceso de lixiviación disminuyendo el oro disuelto

en la solución, confirmando las consideraciones termodinámicas del proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido, expuesta en el fundamento teórico donde se hacía notar que las reacciones eran exotérmicas por lo tanto no era necesario someter el proceso a cambios de temperatura.

- En las pruebas realizadas para diferentes porcentajes de sólidos en la pulpa se encuentra que la mayor disolución de oro se obtuvo con un porcentaje de pulpa del 20%. De igual manera la mayor disolución de oro se obtuvo en un tiempo de 13 horas, sin embargo no muy distante al que se obtuvo a las 10 horas de lixiviación, con una diferencia en disolución de oro tan solo de 0.05 g/T entre los tiempos.
- Para obtener los datos de disolución de oro en las pruebas preliminares se realizaron por dos técnicas, ensayo al fuego y análisis elemental por absorción atómica, esta última presenta problemas al realizar las mediciones arrojando datos distantes comparados por los obtenidos por la técnica de ensayo al fuego. Este error en la medición se debe a las interferencias producidas por altas concentraciones de sodio y la presencia de metales pesados en la solución lixiviada como cobre y hierro.
- Los resultados de oro disuelto obtenidos en las pruebas preliminares no superan el 20 % de eficiencia, indicando una baja recuperación de oro en el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido aplicado a este tipo de mineral concentrado.
- Una vez establecidos los parámetros de prueba se escogieron las variables más significantes en los ensayos preliminares: concentración de ácido sulfúrico, concentración de cloruro de sodio, concentración de nitrato de sodio, para elaborar el diseño estadístico experimental. El método seleccionado fue central rotacional compuesto para tres variables.

- Con los resultados mostrados, en la tabla 17 y la figura 20 se estableció que el factor de mayor influencia en el proceso es la concentración de nitrato de sodio, siguiendo en su orden por la concentración de cloruro de sodio y por último la concentración de ácido sulfúrico. De igual manera se establecieron las interacciones entre los diferentes factores, siendo la interacción entre el nitrato de sodio y el ácido sulfúrico la que ejerce más influencia en el proceso.
- Del diseño estadístico se obtuvieron los valores de la respuesta maximizada, concluyendo que para un porcentaje de oro disuelto de 18.2582, se debe trabajar con concentraciones de: 123,806 Kg/T de ácido sulfúrico, 85,5943 Kg/T de cloruro de sodio y 21,5706 de nitrato de sodio.
- Las pruebas experimentales complementarias se llevaron a cabo para determinar las posibles causas de la baja disolución de oro. En estas pruebas y en especial por el análisis de difracción de rayos x, se encontró que la presencia de jarosita, un sulfato insoluble formado sobre el mineral, se considera como la principal causa de alteración de proceso de lixiviación y a su vez la razón por la cual no se obtuvieron mayores porcentajes de oro disuelto.
- Por medio del presente trabajo de grado se demuestra que se puede recuperar parcialmente oro con el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido. Sin embargo los porcentajes de disolución alcanzados en la lixiviación no superan el 20% indicando que el proceso por el momento no es económicamente viable.

5. RECOMENDACIONES

- Ampliar el conocimiento sobre los procesos de lixiviación en los diversos medios ácidos para este tipo de mineral aurífero concentrado.
- Realizar estudios sobre la influencia de las velocidades de agitación para la lixiviación de mineral aurífero con sales oxidantes en medio ácido y de igual forma compararla con procesos como la lixiviación por percolación y en autoclave.
- Estudiar con profundidad los mecanismos de formación de la jarosita durante el proceso de lixiviación con sales oxidantes en medio ácido y observar el efecto directo que causa esta fase mineralógica en la disolución de oro.
- Para evitar la formación de jarosita durante el proceso de lixiviación, se debe eliminar por algún proceso hidrometalúrgico el hierro presente en la pirita que se encuentran en el mineral concentrado.
- Puesto que la lixiviación de mineral aurífero con sales oxidantes en medio ácido no consiguió porcentajes de recuperación altos. Cabe la posibilidad de aplicar este proceso a otros materiales como desechos de joyería y compuestos electrónicos que contienen oro y plata.
- En el proceso de lixiviación planteado en este trabajo de grado es recomendable antes de obtener los datos de oro disuelto por ensayo de absorción atómica, pasar la solución por una columna de intercambio iónico para eliminar metales pesados presentes en la solución como cobre y hierro.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. CASTRO, D y TARAZONA, P. Estudio del proceso de refinación de oro mediante el uso de agua regia para su aplicación en los talleres de Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2004
- [2]. DOMIC, Esteban. Hidrometalurgia fundamentos, procesos y aplicaciones, Andros Impresores, Santiago de Chile, 2001
- [3]. MARTINEZ, Susana. Estudio de sistemas de extracción con disolventes de Au (III) en medio clorhídrico con aminas y derivados organofosforados neutros, Universidad Complutense de Madrid, 1996
- [4]. SCHNABEL, C. Handbook of Metallurgy, Vol 1, 3ra Edición, Editorial Macmillan, Londres, 1921
- [5]. SHOEMAKER, R. Precious metals: mining, extraction and processing, Editorial Kudry, 1948
- [6]. ALFONSO, G y FABREGAS, L. Oxidación en autoclave y tioureación de concentrados de colas auroargentíferas de la mina reina de oro (Vetas Santander), Universidad Industrial de Santander, 1991
- [7]. LIDDELL, D, M. Handbook of non-ferrous metallurgy, Vol 2, Recovery of Metals, Editorial McGraw-Hill, New York, 1945
- [8]. DADGAR, A. Journal of Metals, páginas 37-41, diciembre de 1989

- [9]. AZAÑERO, A y NUÑEZ, P. Recuperación de la plata a partir de relaves de flotación mediante lixiviación ácido-clorurante, Revista del Instituto de Investigación, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, junio de 2001
- [10]. VIÑALS, J. Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media, Hidrometallurgy, 2005
- [11]. PALACIOS, C. Proceso Severo. Lixiviación de menas auríferas con sales oxidantes en medio ácido. "Proceso Severo". Consultor EDELMIN, 2001
- [12]. KULANDAISAMY, S and PRABHAKAR, J. The aqueous recovery of gold from electronic scrap, Journal of Metals Tomo 55 N° 8, página 35, 2003
- [13]. MAHMOUD, M. Leaching paladium, Journal of Metals, Tomo 55 N°4, página 37, 2003
- [14]. WINAND, R. Chloride Hidrometalurgy, Hydrometallurgy, 27: 285-316. (1991)
- [15]. KADIAMBUJI, R. Recovery of noble metals from jewellery wastes, Tshwane University of Technology, 2004
- [16]. GEOFFROY, N and CARDARELLI, F. A method for leaching or dissolving gold from ores or precious metal scrap, Journal of Metals, Tomo 57 N°8, página 47, 2005
- [17] DUTRIZAC, J.E. The leaching of sulphide mineral in chloride media. Hydrometallurgy, 29: 1-45, 2001
- [18]. PUTMAN, G. Engineering and Mining, páginas 70-75, 1944

[19]. PALACIOS, C. Ingeniería de Lixiviación, CONCYTEC, 1994

ANEXO A
METODOLOGÍA ENSAYO AL FUEGO
(Basada en la norma ASTM E400-71)

Reactivos carga

- 40 g de litargirio
- 30 g de carbonato de sodio
- 10 g de bórax
- 3 g de harina de trigo
- 10 g de sílice
- 0.6 g de nitrato de sodio

Reactivos ataque

- Ácido nítrico: 1:1 y 3:1

Equipos y materiales

Balanza analítica, balanza, campana extractora, mufla, crisol de arcilla, pinzas para manejo de copelas, pinzas para crisol, platos de arcilla, guantes, delantal, careta, lingoteras, yunque, martillo, crisoles de porcelana.

Procedimiento

a) Tostación de la muestra: Cuartear y pesar una muestra de 20 g con una granulometría de 150 Ty, Colocar la muestra en un plato de arcilla y llevarla a la mufla a una temperatura entre 500 y 600°C. (Mantener encendida la campana extractora y el lavador de gases durante toda la prueba). Se agita la muestra cada 10 minutos hasta la eliminación total de azufre (se observa color rojizo de la muestra), sacar de la mufla y dejar enfriar.

b) Fusión de la muestra: Preparar una carga de mezcla de fundentes oxidantes y reductores en un crisol de arcilla, mezclar completamente la carga con la muestra tostada y cubrir con bórax, colocar en la mufla a 1100°C por un tiempo aproximado de 75 minutos, posteriormente se vacía el contenido en una lingotera previamente calentada sobre el exterior de la mufla e impregnada con tiza.

Cuando se solidifique y este fría se separa con un martillo la fase metálica de la escoria apoyándose en un yunque, la aleación que queda es de color plateado ha esta se le da forma de dado.

c) Copelación: Se calientan las copelas en una mufla a 800°C por 20 minutos, se introduce el dado sobre la copela y se espera que se evapore el plomo dentro de la mufla, permitiendo el ingreso de aire, se saca la copela cuando no exista plomo. En la copela queda un botón de oro y plata, este se lamina para posteriormente pesarlo en la balanza analítica con una precisión de cinco cifras decimales.

d) Ataque: llevar el botón a un crisol de porcelana, atacar en caliente con una relación de ácido nítrico en una relación 3:1 se lava y se ataca de nuevo pero con una relación de 1:1 se deja atacar hasta que no se observe reacción, se enjuaga con agua caliente libre de cloruros, secar y dejar enfriar.

Se pesa para realizar los respectivos cálculos, en caso de no obtener disminución de peso en el botón después del ataque se debe realizar un cuarteo.

ANEXO B

ANÁLISIS POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE MUESTRAS

Reactivos

- Ácido Nítrico
- Agua destilada
- Patrón de cobre (1000 ppm)
- Patrón de Zinc (1000 ppm)

Equipos y material

- Plancha de calentamiento
- Campana extractora
- Vasos de precipitados
- Balanza analítica
- Varilla de agitación
- Vidrio reloj
- Balón aforado de 50 ml

Procedimiento

Se cuarte adecuadamente la muestra y se selecciona para pesar 0.5 g aproximadamente, se transfiere a un vaso de precipitados y se agrega 10 ml de ácido nítrico y agua en relación 1:1 se calienta hasta sequedad, cubriendo la boca del vaso con un vidrio reloj impidiendo la pérdida de material, se lava y se recoge el filtrado en un balón aforado de 50 ml, se prepara para analizar cobre Zinc por absorción atómica.

ANEXO C

DETERMINACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO EN SOLUCIONES DE LIXIVIACIÓN

Soluciones

- Anaranjado de metilo: Disolver medio gramo en 100 ml de agua destilada.

- Carbonato de sodio seco: Disolver 43.3 g en 500 ml de agua destilada y aforar a un litro de solución.

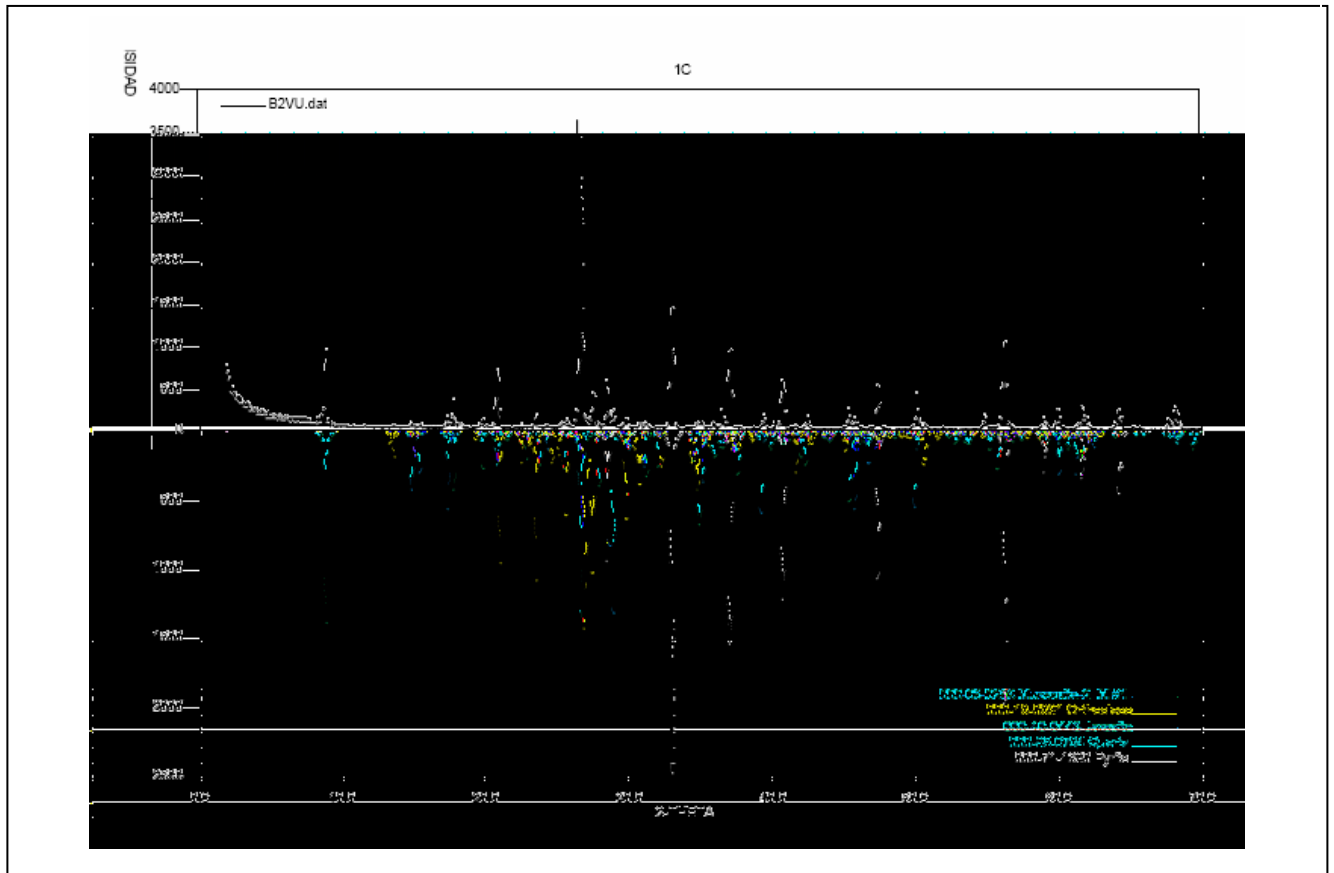
Procedimiento

Colocar 20 ml de muestra en un erlenmeyer de 400 ml y diluirla a 200 ml con agua destilada. Agregar 1 gota de indicador anaranjado de metilo al 0.1%.

Titular con solución de carbonato de sodio hasta débil color amarillo o la solución comience a enturbiarse.

Cada mililitro de solución de carbonato multiplicado por 2 dará los gramos de ácido sulfúrico por litro de solución.

ANEXO D
DIFRACCIÓN DE RAYOS X. PARA MINERAL CONCENTRADO



ANEXO E
DIFRACCIÓN DE RAYOS X. PARA COLAS DE LIXIVIACIÓN CON SALES
OXIDANTES EN MEDIO ÁCIDO

