UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

Repositorio Digital USM **https://repositorio.usm.cl**

Tesis USM TESIS de Pregrado de acceso ABIERTO

2017

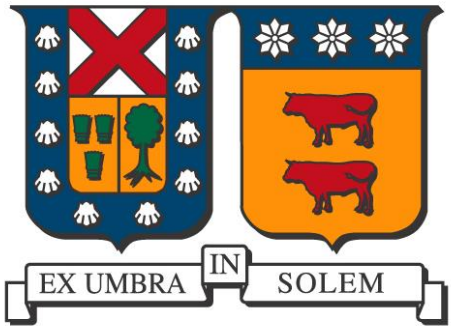
"EFECTO DE LA UTILIZACIÓN DE SALES OXIDANTES COMO PRETRATAMIENTO DE UN MINERAL AURÍFERO PARA SU POSTERIOR LIXIVIACIÓN'

ZUMELZU CORONADO, SEBASTIAN ANDRES

http://hdl.handle.net/11673/14034

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA
Y DE MATERIALES



"UTILIZACIÓN DE SALES OXIDANTES COMO PRETRATAMIENTO DE UN MINERAL AURÍFERO PARA SU POSTERIOR LIXIVIACIÓN"

PROYECTO DE TRABAJO DE TITULACIÓN PRESENTADO EN CONFORMIDAD A LOS REQUISITOS Y REGLAMENTOS REQUERIDOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL METALÚRGICO

PROFESOR GUÍA: DR. JUAN PATRICIO IBAÑEZ

SEBASTIÁN ANDRÉS ZUMELZU CORONADO

2017

RESUMEN.

La presente investigación tiene como fin evaluar la incidencia de pretratar químicamente un mineral aurífero en la recuperación por lixiviación de la especie de valor, desde un mineral proveniente de Minera La Florida, Yamana Gold Coporation. Para establecer los parámetros a emplear, así como las potenciales recuperaciones de oro, se utiliza la técnica experimental denominada Extracción Máxima de Especies por Lixiviación Agresiva (EMELA) desarrollada por el Departamento de Ingeniería de Metalurgia y Materiales (DIMM). El mineral fue caracterizado mineralógica, química y físicamente antes del pretratamiento químico.

El pretratamiento químico del mineral consiste en adicionar sales oxidantes junto con ácido sulfúrico al mineral de cabeza (se estudiaron dosis del 100, 150, 200, 250 y 300% estequiométrico en base al consumo de ácido sulfúrico), dejando una mezcla homogénea entre los reactivos adicionados y el mineral de cabeza reposar por un determinado tiempo, realizándose experimentos a 5, 10, 15 y 20 días de reposo. La adición de cloruro y nitrato de sodio en conjunto con ácido sulfúrico concentrado, genera agua regia in situ lo que permite disolver las matrices de sulfuros que encapsulan el oro y la plata, aumentando así los porcentajes de extracción en el proceso de lixiviación.

Una vez finalizada la etapa de pretratamiento se procedió a realizar un proceso de lixiviación agitada a 400 RPM, utilizando como medio lixiviante una solución clorurada a pH 1 (estudiándose concentraciones de 10, 50, 90 y 120 [g/l] de cloruro), siendo el principal ligante extractor de oro el cloruro presente.

Los resultados obtenidos indican que al aumentar los consumos de ácido y concentraciones de cloruro en solución lixiviante se aumentan los porcentajes de extracción de oro y plata, teniendo la etapa de pretratamiento alta incidencia en el valor global de extracción obtenido. De igual manera se observó que tiempos mayores a diez días para la etapa de pretratamiento no presentan gran incidencia sobre los porcentajes de extracción de ambos elementos.

Se determinó que para 150% de consumo de ácido, 10 días de pretratamiento, una lixiviación agitada a 400 RPM y 90 [g/l] de concentración de cloruro se alcanzan porcentajes de extracción de oro y plata del orden de 41 y 80 % respectivamente. La extracción de oro se elevó a 83% por medio de un segundo pretratamiento químico. Donde la incidencia del pretratamiento para la extracción de oro es de un 62% y para la plata de un 78% del porcentaje de extracción. La cinética del proceso fue realizada bajo el modelo del núcleo sin reaccionar identificándose un control de tipo químico para las extracciones de ambos elementos en la totalidad de los experimentos efectuados.

Palabras claves: EMELA, agua regia in situ, sales oxidantes, cloruro.

ABSTRACT.

The present investigation aims to evaluate the incidence of chemically pretreating a gold ore in the recovery by leaching of the valuable species, from a mineral from Minera La Florida, Yamana Gold Coporation. In order to establish the parameters to be used, as well as the potential recoveries of gold, the experimental technique called Maximum Extraction of Species by Aggressive Leaching (EMELA) developed by the Department of Engineering of Metallurgy and Materials (DIMM) is used. The mineral was characterized mineralogically, chemically and physically prior to chemical pretreatment.

The chemical pretreatment of the mineral consists of adding oxidizing salts together with sulfuric acid to the overhead mineral (100, 150, 200, 250 and 300% stoichiometric doses were studied based on the consumption of sulfuric acid), leaving a homogeneous mixture to stand for a Determined time, being carried out experiments at 5, 10, 15 and 20 days. The addition of sodium chloride and nitrate in conjunction with concentrated sulfuric acid generates aqua regia in situ which allows the dissolution of sulphide matrices that encapsulate gold and silver, thus increasing the percentages of extraction in the leaching process.

At the end of the pretreatment stage, a leaching process was carried out at 400 RPM, using as leach medium a chlorinated solution at pH 1 (concentrations of 10, 50, 90 and 120 [g/l] chloride was studied), being the main gold extracting binder the chloride present.

The results indicate that increasing the acid consumption and chloride concentration in the leach solution increases the extraction rates of gold and silver, the pretreatment step has a high incidence in the overall extract value obtained. Likewise, times greater than ten days were observed for the pretreatment stage and did not present a high incidence on the extraction percentages of both elements.

It was determined that for 150% of acid consumption, 10 days of pretreatment, a leaching stirred at 400 RPM and 90 [g/l] chloride concentration, gold and silver

extraction rates of 41 and 80% respectively were reached. Where the incidence of pretreatment for the extraction of gold is 62% and for silver of 78%. The kinetics of the process was performed under the unreacted kernel model, identifying a chemical type control for extractions of both elements.

Key words: EMELA, aqua regia in situ, oxidizing salts, chloride.

Índice.

RESUMEN. 2

ABSTRACT. 4

INDICE DE TABLAS. 10

INDICE DE FIGURAS. 14

CAPITULO 1. ANTECEDENTES TEÓRICOS 19

1.1 Introducción General 19

1.2 Objetivo General del Trabajo 20

1.3 Objetivos Específicos 20

1.2 Hipótesis. 20

CAPÍTULO 2. REVISION CRÍTICA DE LA LITERATURA. 21

2.1 El oro. 21

2.2 Propiedades del oro y plata. 21

2.3 Depósitos de oro. 22

2.3.1 Menas de oro nativo. 24

2.3.2 Oro asociado con sulfuros. 24

2.3.3 Teluros de oro. 26

2.3.4 Oro en otros minerales. 26

2.4 Refractariedad del oro. 26

2.5 Pretratamiento de mineral. 27

2.5.1 Oxidación de sulfuros vía hidrometalurgia. 27

2.5.2 Tostación 28

2.5.3 Molienda fina. 28

2.5.4 Sales oxidantes y ácido sulfúrico. 28

2.5.4.1 Reacciones. 29
2.6 Diagrama EH-pH (Pourbaix) 30
2.7 Química del oro. 31
2.8 Reacciones de oro en medio acuoso. 32
2.9 Complejos de oro 33
2.10 Cinética. 35
2.10.1 Modelo de conversión progresiva (PCM) 38
2.10.2 Modelo del núcleo sin reaccionar (SCM). 38
2.11 Lixiviación del oro. 39
2.12 Extracción de oro por cianuración. 40
2.13 Extracción de oro mediante agua regia. 42
2.14 Extracción de oro y plata mediante solución acuosa con concentración de cloruro variable. 42
2.14.1 Comportamiento de otros metales. 47
2.15 Producción nacional de oro y plata. 48
CAPÍTULO 3. PLAN DE TRABAJO 50
CAPÍTULO 4. TRABAJO EXPERIMENTAL. 52
4.1 Preparación de mineral. 52
4.2 Caracterización química y mineralógica. 53
4.3 Caracterización física 55
4.4 Pretratamiento. 55
4.5 Lixiviación 58
4.6 Lavado. 59
4.7 Espectroscopia de absorción atómica. 60

4.8 Balance Másico. 61
4.9 Lectura de cloruro. 62
4.10 Microscopia electrónica de barrido (SEM). 63
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. 65
5.1 Caracterización mineralógica. 65
5.2 Densidad Aparente y Absoluta. 66
5.3 Humedad natural e impregnación. 66
5.4 Consumo de ácido estándar 66
5.5 Análisis Químico 67
5.6 Determinación de mejor consumo de ácido en pretratamiento químico y mejor concentración de cloruro en solución lixiviante. 68
5.7 Determinación de tiempo de pretratamiento químico. 77
5.8 Proceso completo en las mejores condiciones. 80
5.8 Pretratamiento a ripios de lixiviación. 87
5.9 Balance másico. 87
5.10 Lectura cloruro remanente. 90
5.11 Aplicación de un modelo cinético. 90
CAPITULO 6. CONCLUSIONES. 98
CAPITULO 7. RECOMENDACIONES. 100
BIBLIOGRAFÍA 101
ANEXOS 104
I. Potenciales estándar para las semi reacciones de reducción de los complejos de oro. 104
II. Obtención densidad aparente. 104
III. Obtención densidad absoluta. 105

IV. Obtención humedad natural 105
V. Obtención humedad de impregnación 105
VI. Obtención consumo de ácido estándar. 106
VII. Pretratamiento. 107
VIII. Lixiviación. 107
IX. Copelación. 108
X. Digestión acida para determinación de ley de oro y plata. 109
XI. Equipos y materiales. 109
XII. Reactivos. 110
XIII. Tablas de concentraciones obtenidas por lixiviación. 110
XIV. Figuras modelo cinético del núcleo sin reaccionar. 114
XV. Imágenes espectroscopia electrónica de barrido 115

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1 Propiedades del oro y la plata [5] 21

Tabla 2 Contenido de oro en minerales sulfurados. [10] 24

Tabla 3. Pretratamientos convencionales dependiendo el tipo de mineral. 27

Tabla 4 Potenciales estándar de óxido-reducción, en volts a 25°C, para el oro en diversas soluciones acuosas. [5] 34

Tabla 5 Constantes de estabilidad para complejos de Au (I) y Au (III) a 25 °C. [19] 35

Tabla 6. Recuperación de oro y plata a determinados tiempos para un proceso de cianuración. [12] 41

Tabla 7. Constantes de estabilidad para complejos metal-cloruro a 25° y concentraciones 1[M] de cloruro. [20] 48

Tabla 8 Producción [Kg] de oro según procedencia. 49

Tabla 9 Origen de la producción de plata [kg], año 2015. 49

Tabla 10. Especies mineralógicas presentes en el mineral de cabeza. 65

Tabla 11. Ley de principales elementos de interés. 67

Tabla 12. Cantidad de reactantes adicionados en pretratamiento químico. 68

Tabla 13. Masa inicial y final para los minerales pretratados químicamente a distintas condiciones. 69

Tabla 14. Valores másicos iniciales y finales para pretratamiento a 150% de consumo de ácido y distintos días. 78

Tabla 15. Valores másicos iniciales y finales para 10 días de pretratamiento para condiciones de lixiviación distintas. 81

Tabla 16. Balance global de oro y plata realizado en duplicado a los ripios, para lixiviación a 150 [%] H_2SO_4, 90 [g/l] de cloruro y 10 días de pretratamiento químico. 88

Tabla 17. Valores obtenidos en porcentaje para los distintos puntos seleccionados. 89

Tabla 18. Lecturas de cloruro remanente en PLS y soluciones de lavado. 90

Tabla 19. Valores de $[t/\tau]$ en lixiviación de oro basado en modelo del núcleo sin reaccionar. A 150% H2SO4, 10 días de pretratamiento y 90 g/l de cloruro en solución lixiviante. 92

Tabla 20. Valores de $[t/\tau]$ en lixiviación de plata basado en modelo del núcleo sin reaccionar. A 150% H2SO4, 10 días de pretratamiento y 90 g/l de cloruro en solución lixiviante. 92

Tabla 21. Valores de $[t/\tau]$ para la cinética del oro obtenidos para distintos días de pretratamiento a un consumo de ácido de 150% y una lixiviación a 90 [g/l] de cloruro. 95

Tabla 22. Valores de $[t/\tau]$ para la cinética de la plata obtenidos para distintos días de pretratamiento a un consumo de ácido de 150% y una lixiviación a 90 [g/l] de cloruro. 95

Tabla 23. Valores de $[t/\tau]$ para la cinética del oro obtenidos a 10 días de pretratamiento para un consumo de ácido de 100% y 300% para una lixiviación a 50 [g/l] y 120 [g/l] de cloruro. 97

Tabla 24. Valores de $[t/\tau]$ para la cinética de la plata obtenidos a 10 días de pretratamiento para un consumo de ácido de 100% y 300% para una lixiviación a 50 [g/l] y 120 [g/l] de cloruro. 97

Tabla 25. PPM de oro obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 10 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido. 111

Tabla 26. PPM de plata obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 10 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido. 111

Tabla 27. PPM de oro obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 50 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido. 111

Tabla 28. PPM de plata obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 50 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido. 112

Tabla 29. PPM de oro obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 90 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido. 112

Tabla 30. PPM de plata obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 90 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido. 112

Tabla 31. PPM de oro obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 120 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido. 112

Tabla 32. PPM de plata obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 120 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido. 113

Tabla 33. PPM de oro obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 90 [g/l] en solución lixiviante, 150% de consumo de ácido y distintos días de pretratamiento. 113

Tabla 34. PPM de plata obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 90 [g/l] en solución lixiviante, 150% de consumo de ácido y distintos días de pretratamiento. 113

Tabla 35. PPM de oro obtenidas por lixiviación a un determinado tiempo, para concentraciones de cloruro de 90 y 150 [g/l] en solución lixiviante y 10 días de pretratamiento. 113

Tabla 36. PPM de plata obtenidas por lixiviación a un determinado tiempo, para concentraciones de cloruro de 90 y 150 [g/l] en solución lixiviante y 10 días de pretratamiento. 114

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Representación esquemática de asociaciones de oro con minerales sulfurados. 25

Figura 2. Ejemplo esquemático de un diagrama EH-pH para un sistema metal-agua, a 25ªC. 30

Figura 3. Rangos Eh-pH empleados en procesos industriales de extracción de oro. 31

Figura 4. Diagrama Eh/pH oro y agua a 25°C, en concentraciones límite de especies a 10^{-4} molar. [5]..... 33

Figura 5. Representación esquemática de las etapas de una reacción química heterogénea. 36

Figura 6. Diferentes tipos de comportamientos de partículas reactiva sólidas. [22] 37

Figura 7. Esquematización del modelo de conversión progresiva. [22]..... 38

Figura 8. Esquematización del modelo del núcleo sin reaccionar. [8] 39

Figura 9. Diagrama de bloques del proceso de extracción del oro y su tipo de reacciones hidrometalúrgica asociadas. 40

Figura 10. Diagrama Pourbaix para el sistema Au-Cl-H2O, a 25°C. [10] 43

Figura 11. Solubilidad de los complejos de plata ante el aumento en la concentración de cloruro en solución. [21] 46

Figura 12. Diagrama de pourbaix a 25 °C y a concentración 1 [m] de Cl^-, para el sistema Ag-Cl-H_2O.[17] 47

Figura 13. Diagrama de distribución para las especies de plata y cloruro formadas a 25°C y distintas concentraciones de cloruro..... 47

Figura 14. Partidor de rifles y muestra de mineral a cuartear en rojo. 52

Figura 15. Proceso de tamizaje en tamizador vibratorio. 53

Figura 16. Proceso de digestión con agua regia para determinación de plata total. 54

Figura 17. Crisoles sacados de horno de mufla. 54

Figura 18. Copelas retiradas del horno, se puede apreciar botón de doré. 55

Figura 19. Adición de sales oxidantes y roleo. 56

Figura 20. Glomeros formados en pretratamiento. 57

Figura 21. Pesaje en recipiente plástico a la izquierda y posterior reposo de mineral al fondo. 58

Figura 22. Lixiviación agitada a 400 RPM. 59

Figura 23. Espectrofotómetro de absorción atómica utilizado para lectura de iones en soluciones acuosas. 61

Figura 24. Vaso de precipitado con ripios que serán sometidos a digestión en agua regia. 61

Figura 25. Proceso de digestión mediante agua regia. 62

Figura 26. Sistema medición de cloruro. 63

Figura 27. Microscopio electrónico de barrido. 64

Figura 28. Curva de extracción de oro vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 10 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento. 70

Figura 29. Curva de extracción de plata vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 10 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento. 71

Figura 30. Curva de extracción de oro vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 50 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento. 72

Figura 31. Curva de extracción de plata vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 50 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento. 73

Figura 32. Curva de extracción de oro vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 90 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento. 74

Figura 33. Curva de extracción de plata vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 90 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento. 75

Figura 34. Curva de extracción de oro vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 120 [g/l] de cloruro en solución y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento. 76

Figura 35. Curva de extracción de plata vs tiempo, 10 días de pretratamiento y lixiviación a 120 [g/l]. 76

Figura 36. Curva de extracción de oro vs tiempo, para distintos tiempos de pretratamiento químico, 150% consumo de ácido en la etapa de pretratamiento y lixiviación a 90 [g/l] de concentración de cloruro. 79

Figura 37. Curva de extracción de plata vs tiempo, para distintos tiempos de pretratamiento químico, 150% consumo de ácido en la etapa de pretratamiento y lixiviación a 90 [g/l] de concentración de cloruro. 80

Figura 38. Curva de extracción de oro promedio de los duplicados realizados vs tiempo, para 10 días de pretratamiento, 150% consumo de ácido y lixiviación a 90 y 150 [g/l] de concentración de cloruro en solución lixiviante. 82

Figura 39. Curva de extracción de plata promedio de los duplicados realizados vs tiempo, para 10 días de pretratamiento, 150% consumo de ácido, lixiviación a 90 y 150 [g/l]. 84

Figura 40. Variación de pH en el tiempo de lixiviación. 85

Figura 41. Variación de Eh en el tiempo de lixiviación. 85

Figura 42. Diagrama de pourbaix a 25 °C y a concentración 1 [m] de Cl^-, se incluye la zona de trabajo obtenida mediante las variaciones de Eh y pH en el proceso de lixiviación. 86

Figura 43. Diagrama de pourbaix para el sistema Au-Cl-H_2O a 25 °C, a concentración 1 [m] de Cl^- y concentraciones de Au a 10^{-6}, 10^{-4}, 10^{-2} y 1 [m], se incluye la zona de trabajo obtenida mediante las variaciones de Eh y pH en el proceso de lixiviación. 86

Figura 44. Puntos de análisis seleccionados a 3361X para un ripio obtenido por lixiviación a 90 [g/l] de cloruro, 150% consumo de ácido y 10 días de pretratamiento. 89

Figura 45 Espectrograma obtenido para la ventana de puntos analizados, donde se verifican los elementos presentes en los puntos seleccionados. 89

Figura 46. Morfología de una partícula a 698X presente en el mineral de cabeza a la izquierda, a la derecha a 700X se verifica en rojo el inicio de formación de porosidades alrededor de una partícula. 91

Figura 47. Progreso de la reacción de una sola panícula de oro esférica con el fluido circundante medido en función del tiempo necesario para la conversión completa. 93

Figura 48. Progreso de la reacción de una sola panícula de plata esférica con el fluido circundante medido en función del tiempo necesario para la conversión completa. 93

Figura 49. Tiempo de lixiviación vs t/T obtenido mediante el modelo cinético del núcleo sin reaccionar para la extracción del oro. 114

Figura 50. Tiempo de lixiviación vs t/T obtenido mediante el modelo cinético del núcleo sin reaccionar para la extracción del oro. 115

Figura 51 Imagen obtenida a 500X para un ripio obtenido por lixiviación, a la izquierda la morfología de las partículas mientras que a la derecha la imagen obtenida por cambios de densidades. 115

Figura 52. Imagen obtenida a 500X para un ripio obtenido por lixiviación, a la izquierda la morfología de las partículas mientras que a la derecha la imagen obtenida por cambios de densidades. 116

Figura 53 Imagen obtenida a 700X para un ripio obtenido por lixiviación, a la izquierda la morfología de las partículas mientras que a la derecha la imagen obtenida por cambios de densidades. 116

CAPITULO 1. ANTECEDENTES TEÓRICOS

1.1 Introducción General

La producción de oro está presente en nuestro país desde los tiempos precolombinos, estando posteriormente determinada por la necesidad de proveer oro a España, produciendo cantidades anuales entre las 0,5 y 2 toneladas. Dicha cantidad se mantuvo constante hasta la década de los 80, donde debido a la nueva exploración y mayores precios se generó una notable expansión en la producción anual, llegando a cifras cercanas a las 7 toneladas. Durante la década de los 90 se abren nuevas operaciones mineras a lo largo del país, lo que eleva el promedio anual a 28.9 toneladas anuales durante los primeros años, terminando con una producción máxima de 54.1 toneladas anuales [1].

Al día de hoy la producción promedia unas 43 toneladas anuales [2], proviniendo en su mayor parte de la minería primaria del oro, seguida por la producción como subproducto de la minería del cobre.

El oro se encuentra generalmente en pequeñas cantidades asociado a depósitos de minerales básicos, en su mayoría minerales sulfurados de cobre. Presentándose generalmente como oro nativo, diseminado en la matriz de otras partículas de mineral o en la superficie.

Las recurrencias del oro de mayor importancia económica en la actualidad son:

1. Oro nativo: el oro se encuentra en su estado elemental (Au°) donde posterior a un proceso de molienda, las partículas de oro quedan liberadas y pueden ser separadas por diferencia gravimétrica.
2. Oro asociado con sulfuros: mayoritariamente en los minerales de oro se encuentra la pirita (FeS_2), siendo recurrente otros sulfuros como la pirrotina (FeS), arsenopirita ($FeAsS$) y calcopirita ($CuFeS_2$). Para liberar el oro asociado, se debe lixiviar el mineral en cuestión.

El método de extracción actual más utilizado es la cianuración logrando altas recuperaciones a bajos costos, en contraste con sus ventajas, el proceso no es selectivo ya que forma una gran cantidad de complejos con iones metálicos y tiene una cinética lenta.

Ante eso surge la necesidad de buscar medios alternativos a la cianuración para la extracción de oro, en la presente memoria se realiza un pretratamiento con sales oxidantes para una posterior lixiviación en un medio clorurado, evaluando su factibilidad como método de extracción de este preciado elemento. A su vez se estudia la extracción de plata mediante el mismo método, teniendo como enfoque principal, el efecto del pretratamiento en la extracción final de ambos elementos.

1.2 Objetivo General del Trabajo

- Establecer las concentraciones óptimas de sales oxidantes en una etapa de pretratamiento químico para un mineral aurífero, mejorando la efectividad de la lixiviación.

1.3 Objetivos Específicos

- Determinar los efectos de adición de cloruro y nitrato de sodio, ácido sulfúrico y tiempos de reposo al pretratamiento del mineral en la cinética de lixiviación.
- Determinar el efecto de las concentraciones de cloruro en la solución lixiviante y su incidencia en la cinética de lixiviación.
- Determinar la incidencia del tiempo de lixiviación en la recuperación de oro desde el mineral pretratado químicamente.

1.2 Hipótesis.

- La adición de sales oxidantes en conjunto con ácido sulfúrico a un mineral refractario, facilita la extracción de oro y plata mediante un proceso de lixiviación clorurada, alcanzando extracciones comparables al método de cianuración.

CAPÍTULO 2. REVISION CRÍTICA DE LA LITERATURA.

2.1 El oro.

Existen elementos que generalmente no se encuentran en la naturaleza formando compuestos, ni con el oxígeno ni otras sales minerales, o muy raramente lo hacen. Dichos elementos son conocidos con el nombre de metales preciosos o metales nobles, esto debido a sus características termodinámicas al ser resistentes a los fenómenos formativos de compuestos naturales. Entre los metales nobles se destacan: el oro (Au), la plata (Ag), el platino (Pt), el paladio (Pd), el rodio (Rh), el osmio (Os), el rutenio (Ru) y el iridio (Ir). [5]

En la escala de nobleza electroquímica, el oro posee el potencial más electropositivo indicando su nula predisposición termodinámica a la formación de cualquier compuesto.

2.2 Propiedades del oro y plata.

Las propiedades físico-químicas del oro lo convierten en un elemento único. Dichas propiedades están representadas en la Tabla 1.

Tabla 1 Propiedades del oro y la plata [5]

Símbolo	Au	Ag
Numero atómico	79	47
Peso atómico [uma]	196,97	107,87
Dureza [Mohs]	2,5-3	2,5-3
Punto de fusión [°C]	1064	962
Punto de ebullición [°C]	2808	2212
Densidad [g/cm^3]	19,32	10,49
Conductividad eléctrica [mΩ]	$45,5 \times 10^6$	$63,0 \times 10^6$
Conductividad térmica [W/Mk]	317	429

2.3 Depósitos de oro.

El oro se puede encontrar en muy pequeñas cantidades, siendo las características de los depósitos de oro determinantes en los procesos de extracción a utilizar para su recuperación. Dichos depósitos son clasificados de la siguiente manera [3]:

I. Según tipo de depósito.
   - Vetas: Cuerpos tabulares, o en forma de lámina, compuestos por minerales que han sido introducidos en las rocas por una diaclasa o fisura, o por sistemas de diaclasas y fisuras. La mayoría de las vetas (filones) son directa e Indirectamente de origen ígneo, aunque en ciertas circunstancias las fisuras pueden llegar a rellenarse como consecuencia de procesos sedimentarios.
   - Placeres: Corresponden a una concentración gravitacional de minerales pesados por fluidos en movimiento, generalmente por agua, aunque puede ocurrir también en sólidos y gases. Las condiciones para que ocurra una concentración gravitacional de minerales pesados son: 1. Liberación de la fuente de roca original (meteorización) 2. Alta densidad de la fase mineral (Ej. Au 19,3 g/cm3) 3. Alta resistencia química a la meteorización (no reactivo) 4. Durabilidad mecánica (física) Los placeres auríferos son quizás los más conocidos entre este tipo de depósitos.

II. Según clasificación geológica.
   - Vetas de cuarzo con oro: El oro nativo se presenta en forma de granos o partículas diseminadas en las vetas de cuarzo y de otras rocas. Estos depósitos están marcados por la presencia de abundante pirita y hematina junto con trazas de sulfuros, arseniuros y minerales de uranio. En los conglomerados de cuarcita está presente oro nativo muy fino < 80µ.
   - Depósitos epitermales: Son aquellos en los que la mineralización ocurrió dentro de 1 a 2 Km de profundidad desde la superficie terrestre

y se depositó a partir de fluidos hidrotermales calientes. Los fluidos se estiman en el rango desde <100°C hasta unos 320ºC y durante la formación del depósito estos fluidos hidrotermales pueden alcanzar la superficie como fuentes termales, similar a las existentes en El Tatio y Puchuldiza en el Norte Grande de Chile o como fumarolas o solfataras. Los depósitos epitermales se encuentran de preferencia en áreas de volcanismo activo alrededor de los márgenes activos de continentes o arcos de islas y los más importantes son los de metales preciosos (Au, Ag), aunque pueden contener cantidades variables de Cu, Pb, Zn, Bi, etc.

- Placeres fósiles: Son aquellos formados en el pasado y luego sepultados fuera del alcance de agentes erosivos, generalmente en secuencias sedimentarias. Los ejemplos más notables son los conglomerados con oro y uranio del Arqueano a Proterozoico Medio (Precámbrico; 3100-2200 Ma)
- Depósitos con oro diseminado: Se pueden reconocer tres tipos: a) Depósitos diseminados de oro-plata en estratos ígneos. b) Depósitos oro-plata, diseminados en flujos volcánicos y asociados a rocas volcánicas. c) Depósitos de oro-plata diseminado en lechos volcánicos y sedimentarios. Las leyes son altas en estos tipos de depósitos, 15 gr/Ton.

III. Según extracción de oro.

- Menas de oro nativo.
- Oro asociado con sulfuros.
- Teluros de oro.
- Oro en otros minerales

Para los términos metalúrgicos, se utiliza en gran mayoría la última clasificación, ya que contiene los minerales auríferos de mayor importancia económica en la actualidad.

2.3.1 Menas de oro nativo.

El oro se encuentra en su estado elemental (Au°) y no está atrapado en partículas de sulfuros u otros minerales. Para la liberación de estas partículas, por lo general se debe realizar un proceso de molienda, siendo las partículas de tamaños mayores recuperadas mediante separación gravitacional. Antiguamente, se utilizaban procesos de amalgamación para la recuperación de oro en estos casos.

Los granos de oro nativo pueden llegar a contener un 99.8% de pureza, pero la mayoría varía entre un 85% y un 95% de contenido de oro, presentándose la plata como la impureza principal. Estas aleaciones reciben el nombre de electrum, las cuales poseen un color amarillo pálido debido al contenido de plata presente, este contenido provoca cambios en la densidad, estando la resultante en un valor menor a la del oro nativo. [10]

2.3.2 Oro asociado con sulfuros.

Junto a las menas de oro nativo, la asociación con sulfuros es la segunda ocurrencia más común de los minerales auríferos. En la mayoría de las asociaciones con sulfuros se encuentran presentes la pirita (FeS_2), arsenopirita ($FeAsS$) y calcopirita $CuFeS_2$) entre otros.

El oro puede presentarse como una solución solida ultra-fina en los granos de minerales sulfurados. Los contenidos de oro en estructuras de mineral sulfurado han sido medidos y se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Contenido de oro en minerales sulfurados. [10]

Mineral	Contenido [g/t]
Arsenopirita	0.2 a 15.200
Pirita	0.2 a 132
Calcopirita	0.2 a 7.7

El oro puede presentarse asociado con minerales sulfurados de la siguiente manera [10]:

1. Oro de fácil liberación (libre de molienda).
2. Oro a lo largo de borde de grano.
3. Grano de oro adjunto en matriz de sulfuro (posición al azar).
4. Oro entre borde de granos de sulfuro.
5. Oro a lo largo de fracturas o defectos cristalinos.
6. Oro como partícula coloidal o en solución sólida en sulfuro.

Una representación gráfica es mostrada en la Figura 1:

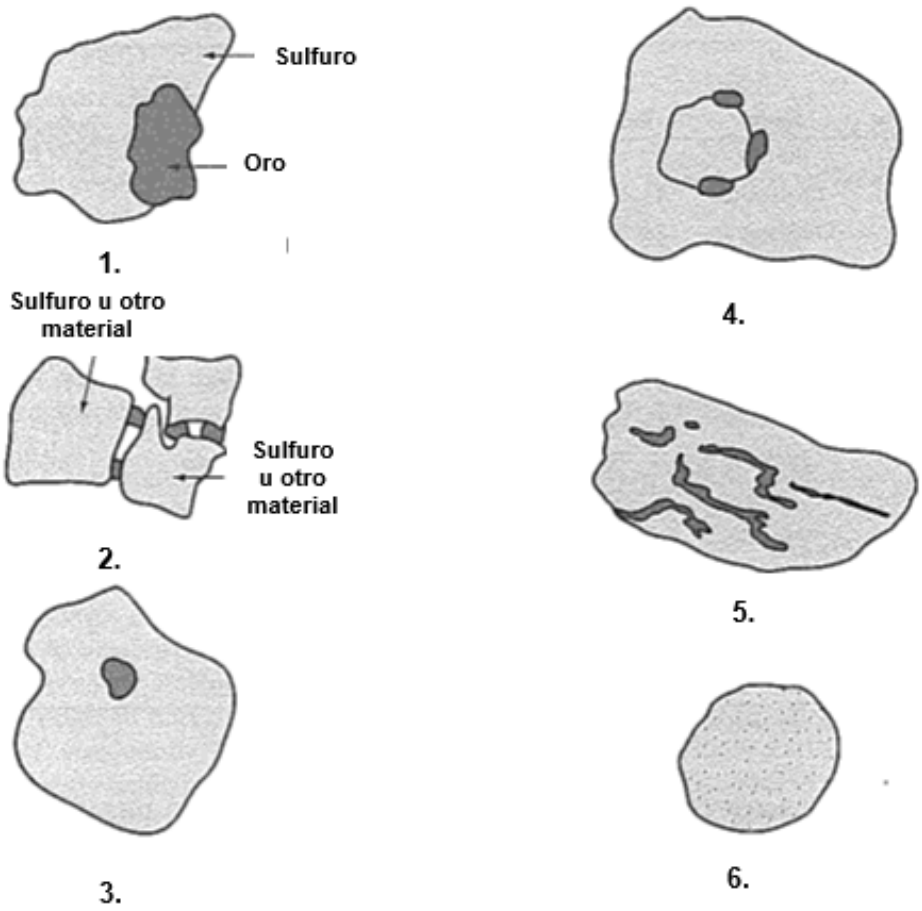


Figura 1. Representación esquemática de asociaciones de oro con minerales sulfurados.

2.3.3 Teluros de oro.

Los teluros de oro generalmente se encuentran asociados con oro nativo y sulfuros. A estos minerales pertenecen la calaverita $(AuTe_2)$ y krennerita $((Au, Ag)Te_2)$ los cuales poseen un 40% aproximado de oro y la silvanita $(AgAuTe_4)$ con alrededor de un 25 % conteniendo a su vez plata. La densidad de los teluros de oro va desde 8 a 10 kg/m^3 y los colores son menos distintivos; gris, blanco opaco y negro.

2.3.4 Oro en otros minerales.

Las principales fuentes mineralógicas auríferas son las mencionadas anteriormente, sin embargo, existen más minerales que presentan oro asociado, como lo son los minerales de arsénico y antimonio (por ejemplo, auroestibinita, $AuSb_2$), oro con cobres porfiricos (por ejemplo, kostovita, $CuAuTe_4$), minerales carbonaceos y oro contenido en minerales de plomo y zinc.

2.4 Refractariedad del oro.

Un mineral refractario es aquel que no permite recuperaciones de oro superiores al 70-80% por métodos de cianuración convencional. También son considerados refractarios los minerales que logrando recuperaciones superiores al 80%, produce relaves de cianuración con leyes muy altas (3-10 g/t) [6].

La refractariedad puede tener su origen en fenómenos de diversa naturaleza, dichos fenómenos pueden ser los siguientes:

- Refractariedad física: el oro se encuentra ocluido en una matriz y los agentes lixiviantes no pueden acceder a él para realizar la disolución.
- Refractariedad química: debida a la presencia de especies que se combinan y consumen el agente lixiviante necesario para formar los complejos de oro.
- Refractariedad electroquímica: generado por una pasivación del oro y como consecuencia no logra disolverse.
- Otros: presencia de especies carbonaceas que adsorben los complejos de oro formados con el agente lixiviante.

2.5 Pretratamiento de mineral.

Los minerales son tratados previamente a los procesos lixiviantes, con el fin de disolver total o parcialmente las matrices de sulfuros que encapsulan o acomplejan los elementos de interés como se mostró en la Figura 1, permitiendo así su contacto con los agentes lixiviantes. O para pasivar las superficies para evitar así un excesivo consumo de agentes lixiviantes. Para el caso de minerales con compuestos de carbono, se requieren oxidaciones para pasivar la superficie activa para prevenir la adsorción de oro.

La necesidad de pretratamientos depende del tipo, cantidad y propiedades de los constituyentes del mineral refractario. Los pretratamientos más empleados para diferentes tipos de minerales se indican en la Tabla 3 a continuación: [18]

Tabla 3. Pretratamientos convencionales dependiendo el tipo de mineral.

Tipo de mineral	Tratamiento	Problemas generados
Oro libre	Concentración gravimétrica, amalgamación.	No.
Oro con sulfuros	Oxidación, flotación, aireación con cal, tostación y calcinación	Perdidas de recuperación de oro, generación de dióxido de azufre.
Oro con minerales de arsénico y antimonio	Flotación, tostación y lavado	Perdidas de recuperación de oro, generación de dióxido de azufre, compuestos tóxicos de arsénico y antimonio.
Oro con pórfidos de cobre	Fusión para el cobre	No.
Oro con minerales de plomo y cinc	Tostación, lixiviación y lavado	Generación de dióxido de azufre, generación de compuestos tóxicos.
Minerales carbonáceos	Calcinación	Perdidas de recuperación de oro.

2.5.1 Oxidación de sulfuros vía hidrometalurgia.

En ausencia de un oxidante la mayoría de los minerales sulfurados, se descompone muy lentamente en soluciones acuosa en un amplio rango de pH y bajo condiciones atmosféricas. Para hacer que estos minerales se descompongan rápidamente se debe incrementar el potencial oxidante de la solución, lográndose esto con la adición

de oxígeno, cloruro o ácido nítrico y de ser necesario mediante la elevación de temperatura y presión.

2.5.2 Tostación

Ante la disminución de las menas de alta ley, las recuperaciones se han enfocado hacia los minerales de baja ley, que contienen grandes cantidades de arsénico (arsenopirita), así como también altos contenidos de hierro y azufre.

Para este tipo de minerales se recomienda utilizar pretratamientos oxidativos previos a la cianuración, uno de estos procesos, utilizado por muchos años es la tostación del mineral o concentrado, este método ha disminuido debido a la alta cantidad de normativas ecológicas y medidas de seguridad.

Aunque el oro encapsulado esta preferentemente asociado de manera mayoritaria a dos especies de sulfuros metálicos (pirita y arsenopirita), puede también estar presente en bajas concentraciones dentro de otros sulfuros o sulfosales.

2.5.3 Molienda fina.

El oro encapsulado en minerales de sulfuro se puede liberar en finos y ultra finos, desde 10 micrones o menores. Uno de los principales problemas se presenta cuando los finos de sulfuro son oxidados y aumenta el consumo de agente lixiviante. Una solución a este problema es el uso de equipos de remolienda, aunque la molienda de finos es tradicionalmente cara, se han desarrollado equipos para abaratar los costos [7].

2.5.4 Sales oxidantes y ácido sulfúrico.

Con el fin de disolver o transformar las matrices que encapsulan el oro y la plata, se utiliza un medio de pretratamiento altamente agresivo [3], la reacción (1) muestra los compuestos formados mediante la adición de sales oxidantes en conjunto con ácido sulfúrico:

$$NaNO_3 + 3NaCl + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2Na_2SO_4 + HNO_3 + 3HCl; \quad \Delta G = -26.32\ [kcal] \quad (1)$$

Como se ve en la reacción (1) se produce in situ ácido clorhídrico y ácido nítrico, que forman posteriormente agua regia. Las formaciones de agentes extremadamente agresivos darán paso a ataques localizados del mineral, que se verán favorecidos por las reacciones exotérmicas entre el ácido y el agua adicionada durante el proceso, con el fin de lograr una correcta homogenización.

2.5.4.1 Reacciones.

Mediante la reacción del cloruro de sodio (cuproso, férrico, otros) con ácido sulfúrico concentrado, se obtiene ácido clorhídrico, como se muestra en las reacciones (2) y (3) a continuación:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl; \qquad \Delta G = -9.19\ [kcal] \tag{2}$$

$$NaHSO_4 + NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + HCl; \qquad \Delta G = -4.47\ [kcal] \tag{3}$$

Combinando las reacciones (2) y (3) se obtiene la reacción (4) para el proceso:

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl; \qquad \Delta G = -13.93\ [kcal] \tag{4}$$

De forma similar, el nitrato de sodio (amonio o potasio) reacciona con el ácido sulfúrico concentrado, dando paso a la formación de ácido nítrico, la reacción (5) muestra el mecanismo de esta formación.

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3\,; \qquad \Delta G = -10.84\ [kcal] \tag{5}$$

La formación de agua regia in situ es más energética que la obtenida por la reacción de ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrado por si solos, esto debido a que el agua regia formada a partir de sales oxidantes es generada en el medio, disolviendo las matrices que contienen el metal de interés. La reacción (1) corresponde al proceso global de pretratamiento descrito con anterioridad.

$$NaNO_3 + 3NaCl + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2Na_2SO_4 + HNO_3 + 3HCl; \quad \Delta G = -26.32\ [kcal] \tag{1}$$

2.6 Diagrama EH-pH (Pourbaix)

Los diagramas de potencial-pH son comúnmente usados para representar la estabilidad termodinámica de metales y otra especie en solución acuosa. Los diagramas de pourbaix se construyen aplicando la ecuación de Nernst a cada reacción para un sistema determinado. Cada línea del diagrama representa la condición donde las actividades de los reactantes y productos de una reacción específica están en equilibrio. En la Figura 2 se muestra las condiciones bajo las cuales las reacciones redox ocurren en un sistema metal-agua y muestra los productos de cada reacción, quedando claro que para determinados valores de Eh y pH es posible establecer las especies presentes para un diagrama pourbaix.

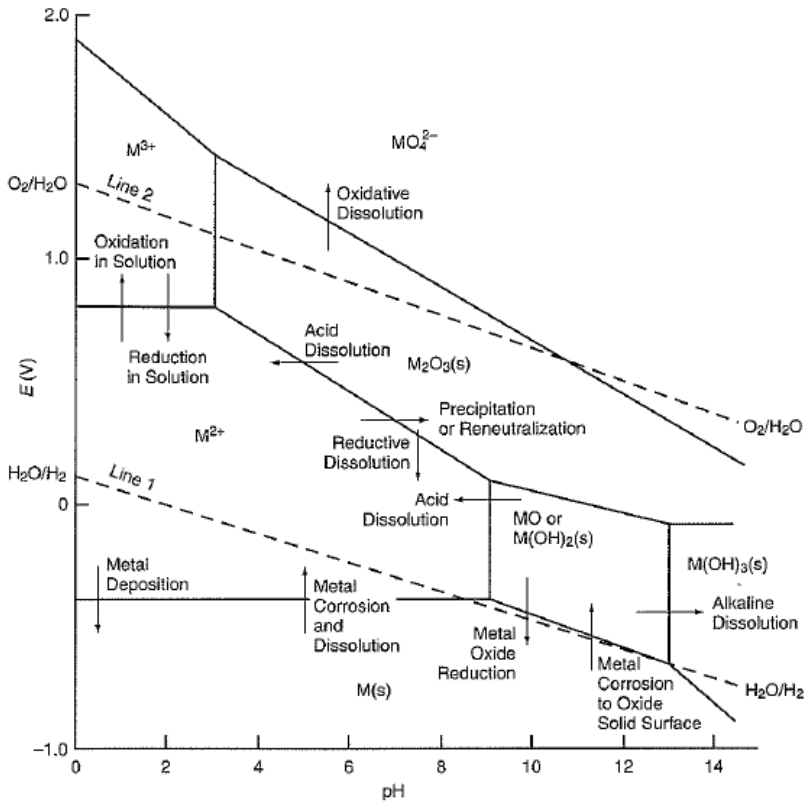


Figura 2. Ejemplo esquemático de un diagrama EH-pH para un sistema metal-agua, a 25ªC.

Las condiciones aplicadas a nivel industrial en el proceso de extracción de oro se indican en la Figura 3, donde se muestran las condiciones de Eh-pH utilizadas para los procesos industriales de extracción de oro. Observándose los altos pH que

deben ser mantenidos para los procesos de cianuración y posterior recuperación por precipitación con zinc.

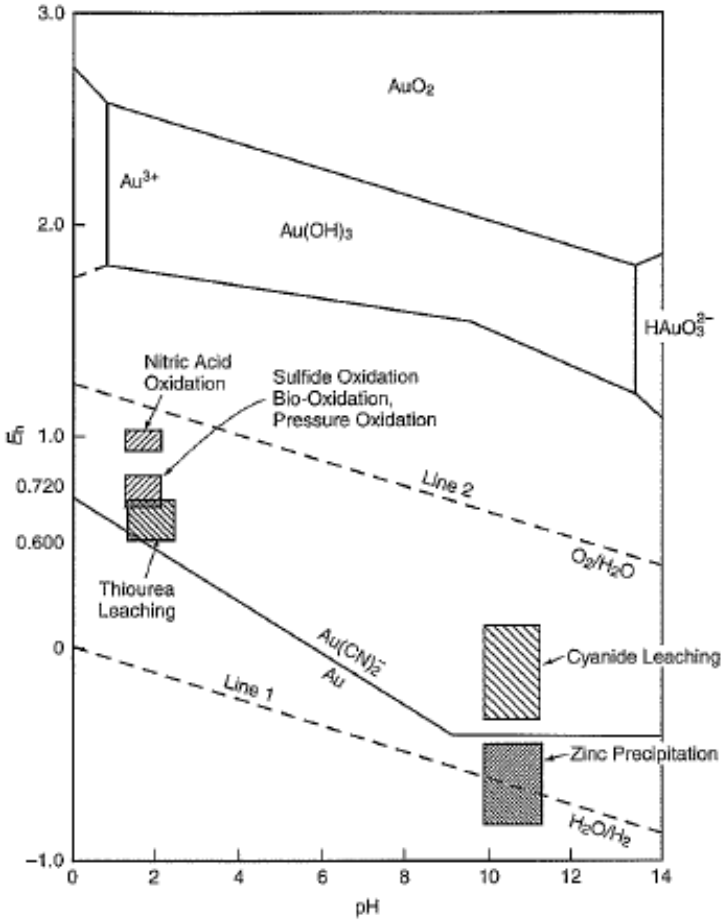


Figura 3. Rangos Eh-pH empleados en procesos industriales de extracción de oro.

2.7 Química del oro.

El oro es muy estable, no reaccionando con el aire y la mayoría de soluciones acuosas, incluyendo ácidos fuertes. Siendo insoluble en ácido sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3) y clorhídrico (HCl) por si solos, pero cuando estos 2 últimos ácidos se presentan en relación volumétrica de 1:3 se produce una solución llamada “agua regia” que es capaz de lograr la disolución del oro. Este último también se disuelve en soluciones de tiocianato (SCN^-), tiourea ($CS(NH_2)_2$) y tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$). [5]

2.8 Reacciones de oro en medio acuoso.

El oro no reacciona en agua pura y amplios rangos de pH. Considerando la reacción del oro a temperatura ambiente, en una mezcla con aire, para pH menores a 1 y condiciones muy oxidantes (potenciales de solución mayores a 1.4V) los iones de Au (III) pueden formarse en solución, como se representa en la reacción (6) a continuación:

$$Au^0 \rightarrow \ Au^{+3} + 3e; \qquad E° = -1.31\ [V] \tag{6}$$

De manera similar para su estado auroso ocurre la reacción (7):

$$Au^0 \ \rightarrow \ Au^{+} + e\ ; \qquad E° = -1.70\ [V] \tag{7}$$

Esta reacción presenta un valor E° mayor que la oxidación de la especie de Au (III), consecuentemente el oro se oxida rápidamente a Au (III) sin formación de ningún grado de Au (I). Entre pH 1 y 13, a potenciales muy altos, puede formarse hidróxido de Au (III) insoluble, como se muestra en la reacción (8)

$$Au^0 + 3H_2O \ \leftrightarrow \ Au(OH)_3 + 3H^+ \ + 3e\ ; \quad E° = 1.36\ [V] \tag{8}$$

Para pH mayores a 13 y sobre 0.6 [V] aproximadamente, se forma la solución hidroaurada $HAuO_3^{-2}$ o $Au(OH)_5^{-2}$, las reacciones anteriores ocurren a potenciales mayores que el requerido para la reducción de oxígeno, según se muestra en la reacción (9) a continuación:

$$O_2 + 4H^+ \ + 4e \ \rightarrow \ 2H_2O; \qquad E° = 1.229\ [V] \tag{9}$$

Por lo que no existen complejos estables de oro en solución acuosa. Otros agentes oxidantes como ácido nítrico, sulfúrico y perclórico no son efectivos disolviendo el oro sin la presencia de un ligante acomplejante adecuado. [10]

Mediante el diagrama Eh/pH para el oro y el agua presentado en la Figura 4, se aprecia que las formas oxidadas del oro solo existen a potenciales mayores que la

línea superior del campo de estabilidad del agua, siendo esta última no estable sobre esa línea. Por lo que en ausencia de elementos ligantes adecuados el oro no puede ser oxidado solamente por el oxígeno disuelto en agua, disolviéndose solo en soluciones acuosas que contenga los ligantes apropiados, siempre y cuando existan agentes oxidantes poderosos en el medio acuoso.

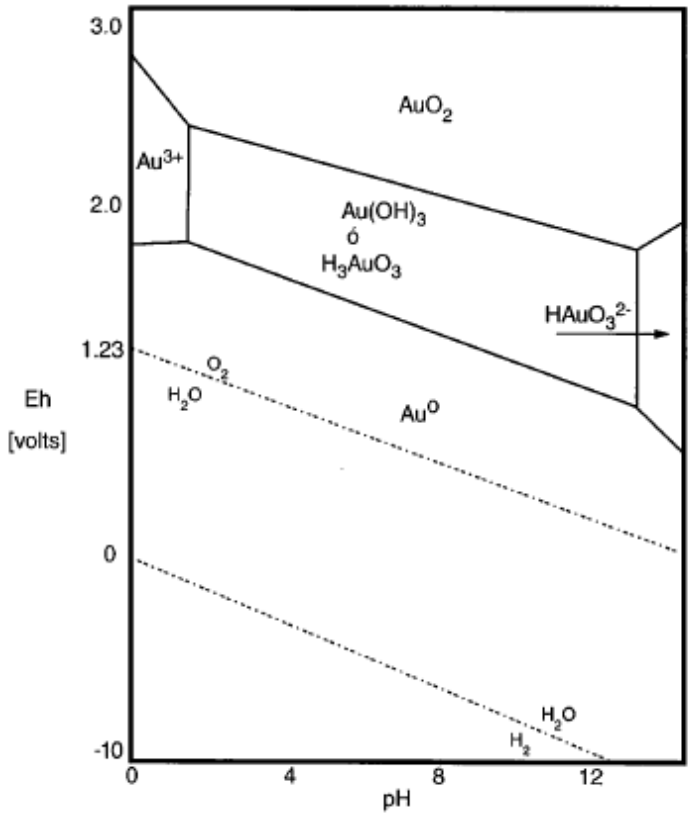


Figura 4. Diagrama Eh/pH oro y agua a 25°C, en concentraciones límite de especies a 10^{-4} molar. [5]

2.9 Complejos de oro

La estabilidad del oro se reduce en la presencia de ciertos agentes acomplejantes como iones cianuro, cloruro, tiourea, tiosanato y tiosulfato, mediante la formación de complejos estables. Pero para que exista esta formación de complejos, el oro debe estar presente en solución, este puede ser disuelto por soluciones oxidantes tales como; solución acuosa de cianuro, solución de agua regia, solución ácido hipocloroso.

A pesar de que el oro forma complejos estables con iones cloruro, el ácido clorhídrico por sí solo no es un agente oxidante suficientemente fuerte para disolver el oro. Mezclas de ácido nítrico y clorhídrico (agua regia) o ácido clorhídrico y cloruro, son requeridos para proveer un agente oxidante y acomplejante lo suficientemente fuerte para disolver y estabilizar la especie disuelta de oro.

Los iones auroso (Au^{+}) y áurico (Au^{+3}) en la práctica, no existen de forma libre en solución acuosa, pero están dispuestos a formar complejos con ligantes existentes en solución bajo condiciones altamente oxidantes (potenciales mayores al de reducción de las especies de oro), la Tabla 4 muestra algunos valores típicos del potencial estándar de reducción para diferentes acomplejantes, las reacciones correspondientes se encuentran en el anexo I:

Tabla 4 Potenciales estándar de óxido-reducción, en volts a 25°C, para el oro en diversas soluciones acuosas. [5]

Ligante	E° Au (I) [V]	E° Au (III) [V]
Agua H_2O	+ 1.7	+ 1.4
Cloruro (Cl^-)	+ 1.15	+ 1.00
Bromuro (Br^-)	+ 0.96	+ 0.86
Yoduro (I^-)	+ 0.56	+ 0.57
Tiocianato (SCN^-)	+ 0.67	+ 0.64
Amoniaco (NH_3)	+ 0.563	+ 0.325
Tiourea ($(CS(NH_2)_2$)	+ 0.38	-
Selenourea ($SeC(NH_2)_2$)	+ 0.20	-
Cianuro (CN^-)	+ 0.61	-

A su vez las constantes de estabilidad de las especies formadoras de complejos de oro estable muestran que algunos ligantes constituyen más interacción con Au (I) y otros con Au (III). Las constantes de estabilidad se muestran en la Tabla 5, donde se observan los elevados valores que poseen las especies de cianuro áurico en comparación a las especies aurosas de cloruro.

Tabla 5 Constantes de estabilidad para complejos de Au (I) y Au (III) a 25 °C. [19]

Ligante	Au (I)	Au (III)
CN^-	$2x10^{38}$	10^{56}
SCN^-	1.3×10^{17}	10^{42}
$S_2O_3^{-2}$	5×10^{28}	-
Cl^-	10^9	10^{26}
Br^-	10^{12}	10^{32}
I^-	4×10^{19}	5×10^{47}
$CS(NH_2)_2^+$	2×10^{23}	-

2.10 Cinética.

Una predicción termodinámica para la ocurrencia de una reacción no es suficiente para determinar si esta ocurrirá en un grado realmente significante, pues esto estará determinado por la cinética de la reacción. Existiendo dos etapas controlantes durante el proceso cinético global, estando las reacciones heterogéneas controladas por la difusión a través de los distintos medios involucrados o por la velocidad de reacción a la cual se forman los productos de interés.

Los pasos más importantes en una reacción heterogénea son los siguientes:

- Transporte másico de reactantes dentro de la solución y subsecuente disolución.
- Transporte másico de especies reactantes a través de la capa limite solución-solido hacia la superficie sólida.
- Reacción química o electroquímica en la superficie sólida, incluyendo adsorción o desorción en la superficie sólida y a lo largo de la capa dieléctrica.
- Transporte másico de especies reaccionadas a través de la capa limite hacia la solución más concentrada.

Un modelo simplificado del proceso de lixiviación incluyendo los pasos descritos anteriormente se muestra en la Figura 5 a continuación:

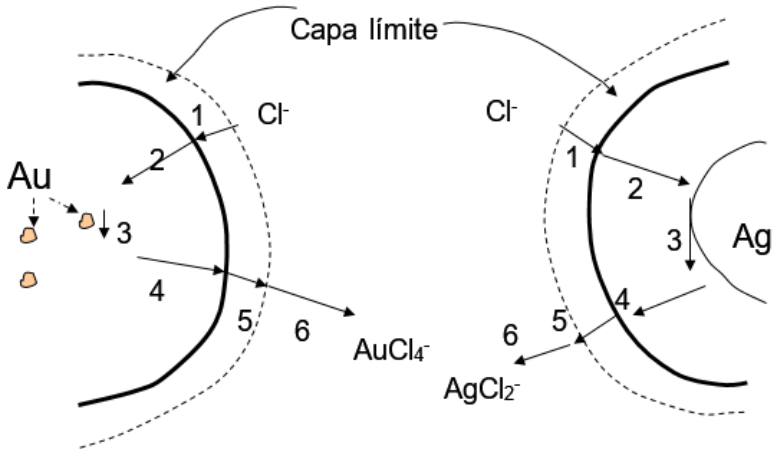


Figura 5. Representación esquemática de las etapas de una reacción química heterogénea.

Si la velocidad global de reacción está controlada por las etapas 1, 2, 4, 5 o 6 se dice que la reacción está controlada por transporte másico, comúnmente llamado control difusional. De lo contrario, el proceso estará controlado por la reacción química. La etapa determinante puede cambiar si las condiciones del medio sufren modificaciones tales como aumento en la temperatura, disminución de tamaño de partículas o aumento de agitación. [10]

Para la etapa 3 de la Figura 5 pueden existir 2 tipos de reacciones involucradas:

1. Reacciones químicas.
2. Reacciones electroquímicas.

Conteniendo estas reacciones, muchas de las siguientes sub etapas:

- Hidroxilación-hidratación de superficie (en sitios favorables)
- Reacción de especies superficiales
- Adsorción de especies reactantes en la superficie sólida.
- Desorción de especies producidas desde la superficie sólida.

- Reacción de productos en solución.

Para la mayoría de las extracciones de oro por cianuración a nivel industrial, el control predominante es difusional, existiendo excepciones como la oxidación a presión de sulfuros y cianuración intensiva en lixiviación.

Las reacciones heterogéneas en las que un gas o líquido, se contacta con un sólido reaccionando y transformándolo en un producto, pueden generar 3 tipos diferentes de especies como se muestra en las reacciones (10), (11) y (12) a continuación:

$$A\ (fluido\ o\ gas) + B\ (solido) \leftrightarrow Productos\ fluidos \quad (10)$$

$$A\ (fluido\ o\ gas) + B\ (solido) \leftrightarrow Productos\ sólidos \quad (11)$$

$$A\ (fluido\ o\ gas) + B\ (solido) \leftrightarrow Productos\ fluidos\ y\ solidos \quad (12)$$

Las partículas sólidas no cambian de tamaño durante una reacción cuando contienen una gran cantidad de impurezas que permanecen como un recubrimiento no escamoso, o si forman un producto material compacto de acuerdo con las reacciones descritas en las reacciones (11) o (12). Las partículas disminuyen de tamaño durante la reacción cuando se forma una capa escamosa, un producto material no compacto o cuando se emplea la sustancia B pura en la reacción (10). Una esquematización del comportamiento de las partículas reactivas solidas se muestra en la Figura 6. [8]

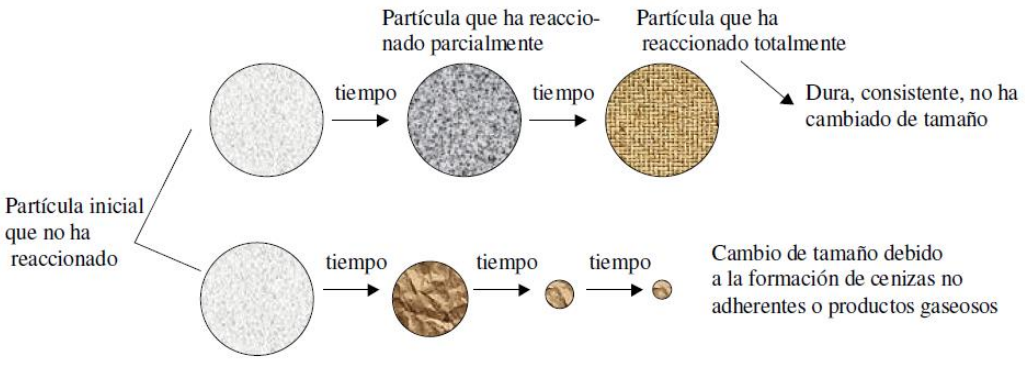


Figura 6. Diferentes tipos de comportamientos de partículas reactiva sólidas. [22]

Existen dos modelos simples e idealizados para las reacciones de partículas sólidas con el fluido que las rodea: Modelo de conversión progresiva y modelo del núcleo sin reaccionar.

2.10.1 Modelo de conversión progresiva (PCM)

Para este modelo se considera que los iones reaccionantes interactúan todo el tiempo con toda la partícula sólida, probablemente a velocidades distintas en los distintos puntos dentro de la partícula. Por lo tanto, el reactivo solido se convierte de forma continua y progresiva en toda la partícula, como se muestra en la Figura 7.

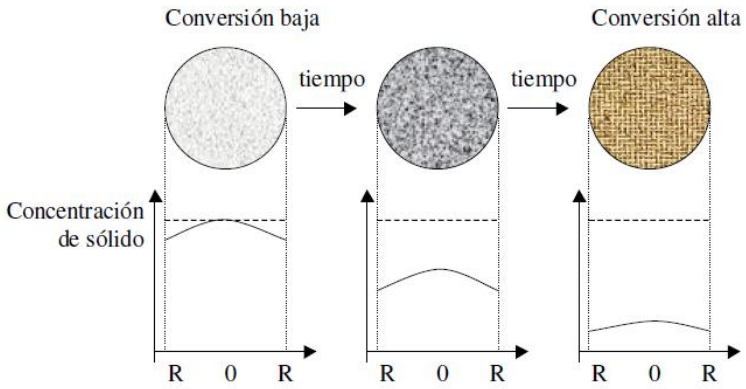


Figura 7. Esquematización del modelo de conversión progresiva. [22]

2.10.2 Modelo del núcleo sin reaccionar (SCM).

En este modelo se tiene en consideración que la reacción es producida en primera instancia en la superficie exterior de la partícula. Siendo la zona de reacción desplazada hacia el interior del sólido, dejando en su avance, material completamente convertido y solido inerte, llamado ceniza o capa de elementos reaccionados. Existiendo siempre un núcleo de material sin reaccionar a lo largo de toda la reacción como se muestra en la Figura 8.

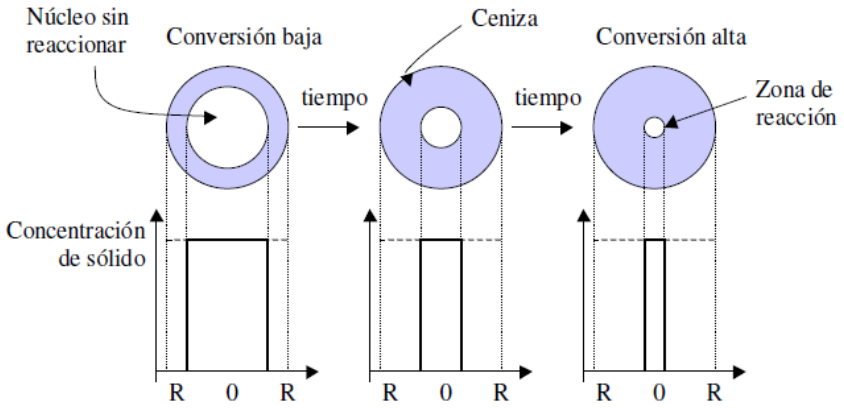


Figura 8. Esquematización del modelo del núcleo sin reaccionar. [8]

Para determinar la etapa controlante mediante este modelo, se utilizan las ecuaciones (13) y (14) para determinar la preponderancia de cada tipo de control a un determinado porcentaje de extracción.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - Xb)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - Xb) \quad (13)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - Xb)^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

El resultado obtenido correspondiente a t/τ, donde τ corresponde al tiempo necesario para que una partícula presente un 100% de conversión y t al tiempo transcurrido para un determinado porcentaje de conversión. Estas reacciones corresponden a las expresiones de tiempo conversión para partículas esféricas de tamaño constante, donde Xb representa la fracción de conversión lograda por la partícula. La ecuación (13) corresponde a la etapa controlante de difusión a través de la capa de elementos reaccionados y la ecuación (14) a la etapa controlante como reacción química.

2.11 Lixiviación del oro.

En el procesamiento de minerales por vía hidrometalúrgica se llevan a cabo 3 etapas:

1. Etapa de disolución selectiva
2. Etapa de procesamiento y transformación
3. Etapa de recuperación selectiva

En estas etapas, es la química del oro en medio acuoso la que dará una interpretación adecuada de los principios de extracción por la vía hidrometalúrgica.

Un esquema con los tipos de reacciones hidrometalúrgicas involucradas para las diferentes etapas de proceso del oro se muestra en la Figura 9.

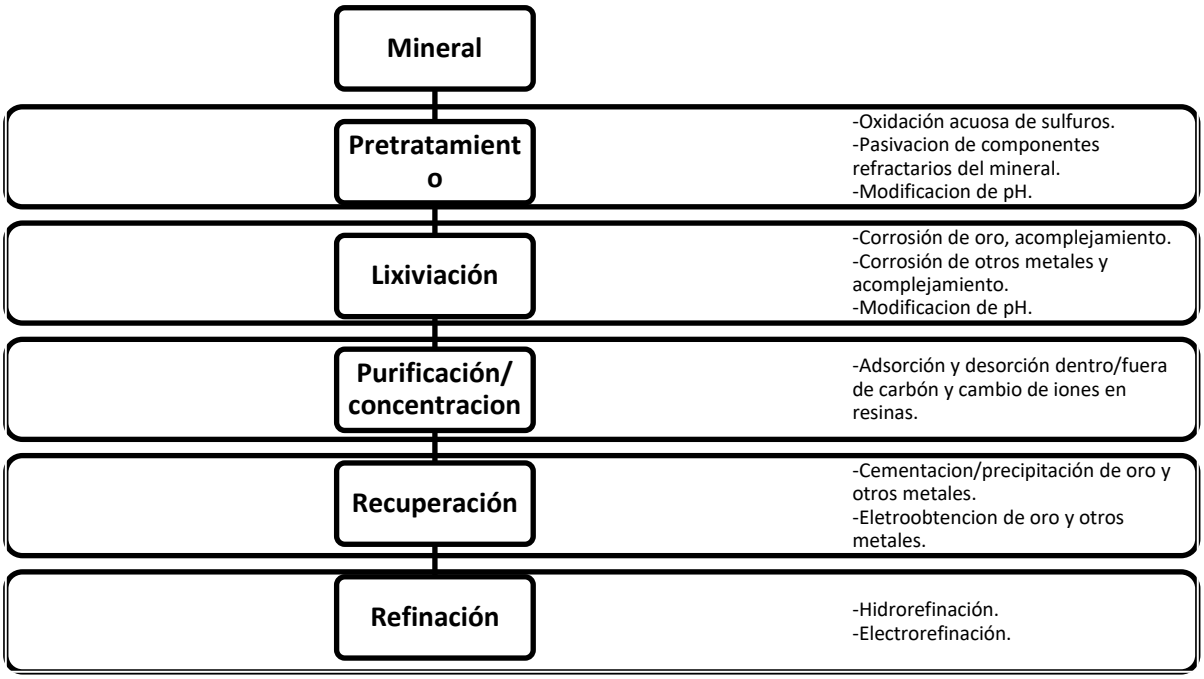


Figura 9. Diagrama de bloques del proceso de extracción del oro y su tipo de reacciones hidrometalúrgica asociadas.

2.12 Extracción de oro por cianuración.

El cianuro ha sido el reactivo más utilizado en los procesos lixiviantes del oro, por su viabilidad de aplicación a una diversa variedad de menas a un bajo costo. Lo que hace que este proceso sea altamente atractivo, es que el oxidante utilizado es el oxígeno proveniente del aire. La reacción típica de cianuración se muestra en la reacción (15) a continuación:

$$2Au^0 + 4CN^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Au(CN)_2^- + 2OH^- \quad \Delta G = -93.78\,[kcal] \quad (15)$$

Soluciones diluidas de cianuro sódico en rangos de 100 a 500 ppm, son utilizadas para procesos de lixiviación en columnas y pilas. Los iones cianuro (CN^-) son el agente activo para la lixiviación de oro, acomplejando el oro disuelto en el medio acuoso y formando un compuesto soluble en el medio lixiviante. El mecanismo de disolución en una solución cianurada es esencialmente un proceso electroquímico dado por la oxidación del metal áureo y la reducción del oxígeno como se observa en la reacción (16) y (17) que conforman la reacción (15) que corresponde al proceso global. La máxima disolución de oro en una solución cianurada se obtiene para pH 10-10,5. [11]

$$Au^0 + 2CN^- \rightarrow Au(CN)_2^- + e; \qquad E° = 0{,}67\ [V] \tag{16}$$

$$O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-; \quad E° = 1{,}083\ [V] \tag{17}$$

El proceso de cianuración forma una gran cantidad de complejos con diversos iones metálicos, además la cinética es relativamente lenta. [2]

Una lixiviación con cianuro para un mineral de oro refractario con presencia de sulfuros alcanza una extracción aproximada de 81% para el caso del oro y un 52% para la plata luego de 36 horas de lixiviación agitada. La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos por Palomino y Ramos [12] en una prueba de cianuración realizada a pH 12 y 36 horas de lixiviación.

Tabla 6. Recuperación de oro y plata a determinados tiempos para un proceso de cianuración. [12]

Tiempo [hr]	Extracción de oro [%]	Extracción de plata [%]
12	62,55	39,03
18	67,92	43,45
24	76,45	44,46
30	77,33	46,18
36	81,21	52,20

2.13 Extracción de oro mediante agua regia.

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

Esta solución está compuesta por la mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido clorhídrico concentrado, generalmente en proporción uno a tres, generando una solución altamente corrosiva y de color amarillo. Aunque el agua regia es capaz de disolver el oro, ninguno de los ácidos constituyentes puede hacerlo por sí solo [4]. La formación de la solución de agua regia se muestra en la reacción (18), la disociación de los ácidos por si solos entrega temperatura al sistema y hace que esta sea posible, siendo el oro disuelto por la reacción (19) que resulta a partir de la reducción de nitrato en dióxido de nitrógeno y la oxidación del Au° a Au (III).

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 3H_2O; \quad \Delta G = 18{,}580\ [kcal] \tag{18}$$

$$Au + NO_3^- + 6H^+ \rightarrow Au^{+3} + \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O; \ \Delta G = -6{,}91\ [kcal] \tag{19}$$

2.14 Extracción de oro y plata mediante solución acuosa con concentración de cloruro variable.

La lixiviación con gas cloro fue aplicada intensivamente durante los años 1800s, previo a la introducción de la cianuración como tratamiento para minerales que contenían oro nativo y oro en matrices de sulfuros. Este proceso tenía como base la utilización de gas cloro que al ser soluble en agua reaccionaba con esta última para formar ácido clorhídrico y ácido hipocloroso. Ante los elevados costos del gas cloro, surge la necesidad de buscar otro método para la formación de ácido clorhídrico in situ y mantener así el aporte de iones cloruro que acomplejen el oro disuelto y un fuerte agente oxidante.

El oro se disuelve en soluciones acuosas en presencia de cloruro para formar complejos con Au (I) y Au (III) como se muestra en las reacciones anódicas (20) y (21):

$$Au + 2Cl^- \rightarrow AuCl_2^- + e; \qquad E^0 = -1{,}11\ [V] \tag{20}$$

$$Au + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + 3e; \qquad E^0 = -0{,}99\ [V] \tag{21}$$

El complejo de Au (III) es más estable que las especies de Au (I) por 0,12 volts aproximadamente, como se muestra en diagrama de Pourbaix presentado en la Figura 10. Estando a pH ácidos la zona de estabilidad en agua para el complejo de cloruro auroso. Los complejos de oro-cloruro no son tan estables como la especie de cianuro-Au (I), pero tienen la ventaja de ser reducidos con mayor facilidad a oro metálico.

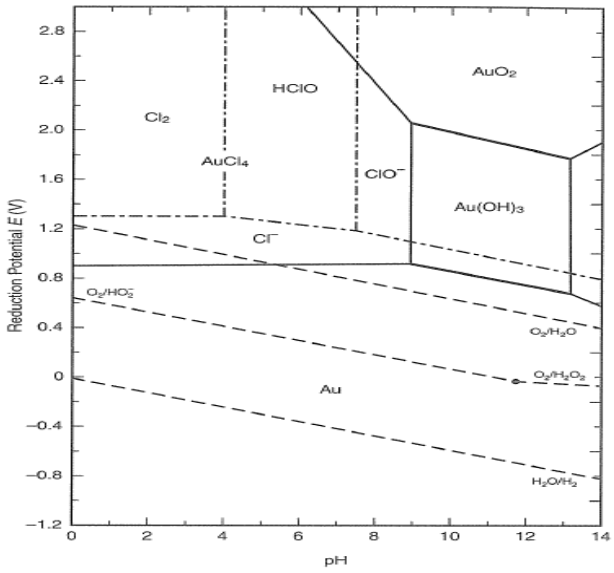


Figura 10. Diagrama Pourbaix para el sistema Au-Cl-H2O, a 25°C. [10]

La reacción catódica en cambio, puede estar definida por la reducción del oxígeno o por la reducción del ácido hipocloroso formado en solución, las reacciones (22) y (23) corresponden al primer caso, mientras que las reacciones (24) y (25) corresponden a lo ocurrido en la reducción del ácido hipocloroso.

$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2; \qquad E° = +0{,}682\ [V] \tag{22}$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O; \qquad E° = +1{,}78\ [V] \tag{23}$$

$$2HOCl + 2H^+ + 2e \rightarrow Cl_{2(aq)} + 2H_2O; \quad E° = +1.64\ [V] \tag{24}$$

$$Cl_{2(aq)} + 2e \rightarrow 2Cl^-; \qquad E° = +1{,}47\ [V] \tag{25}$$

Para que el oro sea oxidado se necesita un agente oxidante poderoso, como los mostrados con anterioridad, combinando la reacción anódica (20) y las reacciones catódicas (24) y (25) se obtiene la reacción (26) para el proceso global de extracción de oro (III) cuando el agente oxidante corresponde al ácido hipocloroso.

$$2Au + 3HOCl + 3H^+ + 5Cl^- \leftrightarrow 2(AuCl_4)^- + 3H_2O; \quad \Delta G = -583{,}89\ kcal \tag{26}$$

Muchos mecanismos se han propuesto para la disolución de oro en soluciones acuosas de cloruro, la disolución ocurrida se efectúa probablemente en 2 etapas, presentando una formación de un cloruro de Au(I) intermedio en la superficie del oro durante la primera etapa [11] como se muestra a continuación en la reacción (24):

$$Au + Cl^- \leftrightarrow AuCl + e; \qquad \Delta G = 27{,}88\ [kcal] \tag{27}$$

La teoría preferida para la segunda etapa, incluye la formación de $AuCl_2^-$ como un intermediario secundario, el cual es oxidado posteriormente en Au(III) como se muestra en la reacción (25):

$$AuCl_2^- + 2Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + 2e\,; \qquad E° = 0{,}93\ [V] \tag{28}$$

O difunde en la solución como $AuCl^-_2$, dependiendo si el potencial de oxidación de la solución es cercano a 1.12 [V]. Para potenciales sobre 1.4 [V] aproximadamente, la superficie del oro se pasiva con una capa de óxido.

Desde el punto de vista cinético, en la práctica se ha demostrado que la velocidad de difusión de los iones cloruro hacia la superficie del oro es el paso determinante, mientras que la velocidad de la reacción química ocurre rápidamente. El control difusional es mermado con el aumento de las concentraciones de cloruro y/o temperatura. [14]

La velocidad de disolución del oro en soluciones acuosas con cloruro es mucho más rápida que en soluciones alcalinas de cianuro, alcanzándose valores de disolución de 0.008 [g/m^2/s] para soluciones cianuradas y 0.3 [g/m^2/s] para soluciones con cloruro. Esta diferencia se debe básicamente a la alta solubilidad del cloro-cloruro en agua en comparación con el oxígeno. [13]

Para el caso de la plata, su disolución en solución acuosa en presencia de cloruro ocurre según la reacción (26):

$$Ag + Cl^- \leftrightarrow AgCl + e; \qquad E° = -0{,}22\ [V] \tag{26}$$

La extracción de plata es posible a menores potenciales comparados con el caso del oro. Cabe señalar que el compuesto cloruro de plata es insoluble en soluciones acuosas ya que forma un precipitado, pero a concentraciones elevadas de cloruro dicho precipitado se vuelve inestable debido a un exceso de uno de los iones comunes que forman el precipitado. Este proceso se puede ver en la Figura 11, donde se verifica que al aumentar de las concentraciones de cloruro ocurre la formación del complejo dicloruro de plata soluble en solución como se muestra en la reacción (27), esto debido a un aumento en la solubilidad (S_M) como se indica en la rama derecha de la Figura 11, a su vez puede existir la formación de más especies cloruradas de plata a medida que se aumentan las concentraciones de cloruro. [21]

$$AgCl + Cl^- \rightarrow AgCl_2^-; \qquad \Delta G = 6{,}06\ kcal \tag{27}$$

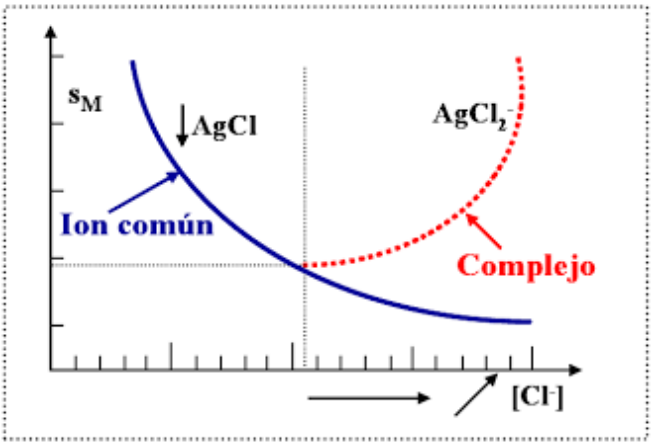


Figura 11. Solubilidad de los complejos de plata ante el aumento en la concentración de cloruro en solución. [21]

Lo anterior puede ser corroborado mediante la implementación de un diagrama Pourbaix para el sistema Ag-Cl-H_2O, como se muestra en la Figura 12; donde se puede ver que la zona de estabilidad del cloruro de plata esta compartida con su compuesto soluble de dicloruro de plata en todo su rango de estabilidad. Además, se complementa con un diagrama de distribución para las especies de plata y cloruro formadas a distintas concentraciones de este último en solución, tal como se muestra en la Figura 13 donde se observa que ante los aumentos de la concentración de cloruro en la solución lixiviante, disminuye la cantidad de la especie AgCl dando paso a la formación de los complejos $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{-2}$ y $AgCl_4^{-3}$.

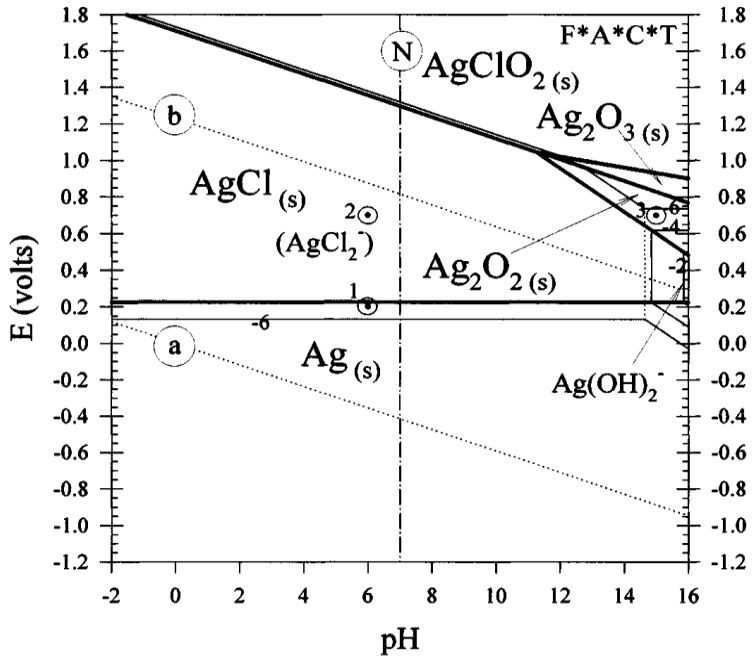


Figura 12. Diagrama de pourbaix a 25 °C y a concentración 1 [m] de Cl^-, para el sistema Ag-Cl-H_2O.[17]

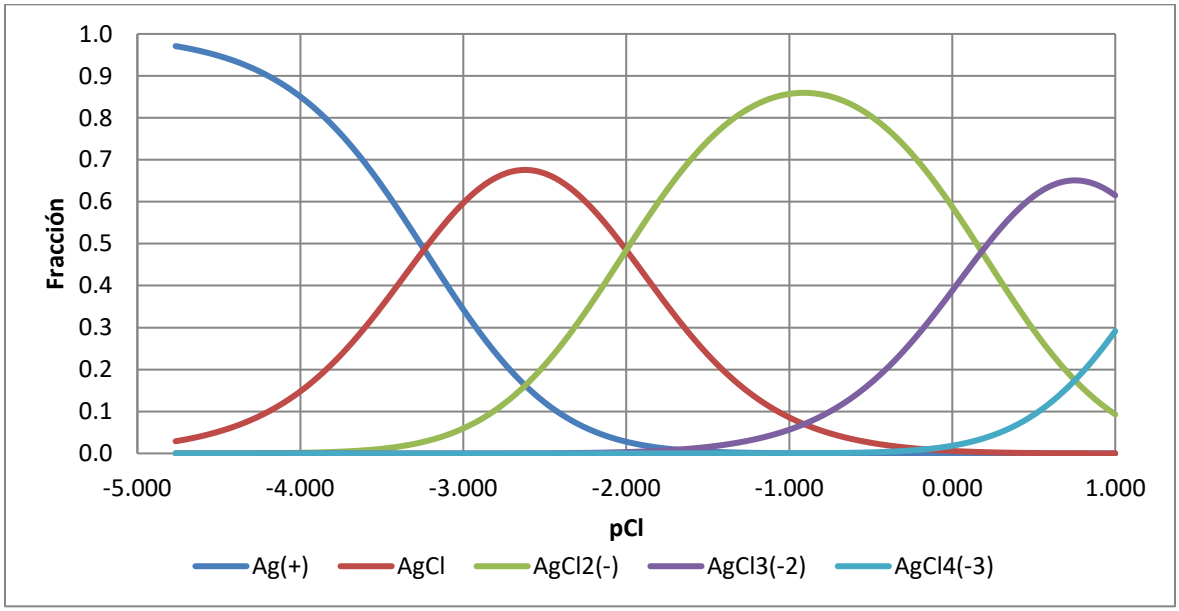


Figura 13. Diagrama de distribución para las especies de plata y cloruro formadas a 25°C y distintas concentraciones de cloruro.

2.14.1 Comportamiento de otros metales.

Tanto la plata como el plomo reaccionan parar formar cloruros insolubles en soluciones de cloro-cloruro. Esto es significante porque estos productos insolubles

pueden reducir la solubilidad del oro debido a la formación de una capa pasivante insoluble y para el caso de la plata una pérdida en la recuperación del metal. Esta pasivación solo ocurre cuando los contenidos de plata y plomo exceden el 13%. [14]. Cobre, zinc y la mayoría de los otros metales de transición, forman complejos inestables con cloro, como se indica en la Tabla 7. Todos estos complejos de cloro son menos estables que el cloruro de Au (III).

Tabla 7. Constantes de estabilidad para complejos metal-cloruro a 25° y concentraciones 1[M] de cloruro. [20]

	Constante de estabilidad del complejo (β)			
Ion Metálico	Cl^-	$2Cl^-$	$3Cl^-$	$4Cl^-$
Au^+	-	-	-	-
Au^{+3}	8,5	16,2	23,6	29,6
Ag^+	3,7	13,0	6,2	6,0
Cu^+	2,7	6,1	5,9	5,6
Cu^{+2}	0,4	0,9	0,9	0,9
Sn^{+2}	1,2	1,8	1,5	1,3
Sn^{+4}	-	-	-	-
Pb^{+2}	1,5	2,0	1,8	1,3
Pb^{+4}	-	-	-	-
Zn^{+2}	-0,2	0,1	1,0	-
Ni^{+2}	-	-0,04	-	3,0

2.15 Producción nacional de oro y plata.

La producción de oro se presenta principalmente bajo la forma de oro metálico, metal doré y concentrados de oro, proviniendo de las empresas de la minería del oro, del cobre y en menor medida del plomo y cinc. Esta producción alcanzó a un total de 42.501 kg el año 2015 [2], la Tabla 8 presenta la producción según procedencia:

Tabla 8 Producción [Kg] de oro según procedencia.

Procedencia	Producción [Kg]
Minería del oro	23.953
Minería del cobre	18.358
Minería del Plomo y Zinc	190
Total de producción	42.501

Para el caso de la plata, su producción proviene de la minería del oro, principalmente como metal doré; de la minería del cobre en la forma de concentrado de cobre; de la minería de la plata, como concentrado de plata, y de la minería del plomo y cinc como concentrado de zinc [2], las cantidades según procedencia se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9 Origen de la producción de plata [kg], año 2015.

Procedencia	Producción [kg]
Minería de la plata	248
Minería del cobre	1.169.953
Minería del oro	326.792
Minería del plomo y zinc	7.278
Total de producción	1.504.271

CAPÍTULO 3. PLAN DE TRABAJO

Para el avance en el cumplimiento de los objetivos (general como específicos), se deberá realizar un trabajo de investigación completo el cual presentará 5 hitos:

- Análisis estado del arte de procesos de lixiviación del oro.

  Se efectuó un estudio del arte para los procesos de pretratamiento químico y lixiviación de oro utilizados comúnmente en la industria minera en la actualidad. Obteniéndose un proceso de pretratamiento químico y posterior lixiviación en base a sales oxidantes en conjunto con ácido sulfúrico y un medio clorurado respectivamente.

- Caracterización mineralógica y química.

  Se realizó una caracterización mineralógica para determinar las especies primarias contenidas en el mineral, dicha caracterización fue realizada mediante análisis cuantitativos de rayos-x. Además, se hizo una caracterización química con el fin de determinar las leyes de oro, plata y zinc y hierro, la cual fue realizada mediante análisis de espectrofotometría de adsorción atómica.

- Pretratamiento químico del mineral.

  Se desarrolló un pretratamiento químico al mineral, previo a la etapa de lixiviación, esta etapa se efectuó mediante la adición de cloruro y nitrato de sodio más ácido sulfúrico al mineral de cabeza. Las concentraciones de cloruro y nitrato de sodio correspondieron al 100% estequiométrico en base al consumo estándar de ácido sulfúrico y de la reacción obtenida entre las sales oxidantes y el ácido sulfúrico. La concentración de ácido sulfúrico fue evaluada a 100, 150, 200, 250 y 300% del estequiométrico. Los tiempos de pretratamiento evaluados fueron de 5, 10, 15 y 20 días. Determinando de esta forma las condiciones óptimas para esta etapa.

- Pruebas de lixiviación.

  Fueron efectuadas pruebas de lixiviación en un medio clorurado variando la condición de la concentración de cloruro en solución, fueron efectuados experimentos a 10, 50, 90 y 120 [g/l]. Las lixiviaciones fueron realizadas a 2, 6 y 10 horas en un medio agitado a 400 RPM, manteniendo un pH 1 en el medio lixiviante.

- Análisis complementarios.

  Una vez terminadas las pruebas de lixiviación, se procedió a realizar las mediciones de cloruro remanente, oro y plata remanente en los ripios, análisis mediante microscopia electrónica de barrido para determinar la morfología de las especies formadas y análisis por difracción de rayos x para la determinación de las especies presentes.

CAPÍTULO 4. TRABAJO EXPERIMENTAL.

4.1 Preparación de mineral.

El mineral recibido se homogenizó y cuarteó, con el fin de obtener muestras representativas uniformes para los posteriores análisis y pruebas a realizar. El desarrollo de la homogenización se realiza en un paño de roleo, utilizando la técnica de 12 esquinas para obtener así un óptimo resultado de dicho proceso.

Luego el mineral se somete a un proceso de cuarteo para su división en distintas muestras representativas, formándose en primer lugar un cono para su posterior división en cuatro partes de tamaños lo más semejantes posibles. Posteriormente, en medida que sea necesario una de las cuatro muestras representativas es sometida a un proceso de separación fraccionada, haciendo pasar la muestra por un cuarteador hasta obtener porciones de masas inferiores a 200 [g]. La Figura 14 muestra el partidor de rifles utilizado y la muestra de mineral a cuartear.

Figura 14. Partidor de rifles y muestra de mineral a cuartear en rojo.

La muestra cuarteada es llevada a un proceso de tamizaje, ensayado sobre un vibrador mecánico, utilizando la malla de tamiz #80 ASTM, una fotografía del proceso se puede ver en la Figura 15. Todo el mineral pasante será empleado

posteriormente para los distintos análisis, pretratamiento y pruebas correspondientes.

Figura 15. Proceso de tamizaje en tamizador vibratorio.

4.2 Caracterización química y mineralógica.

Para estas caracterizaciones, las muestras obtenidas en el proceso de tamizaje bajo malla #80 ASTM, deberán ser sometidas a un proceso de homogenización y posterior tamizaje bajo malla #200 y #400 ASTM respectivamente.

Para la determinación de plata total se utiliza una digestión en agua regia, según se detalla en anexo X. Este método se efectúa con la finalidad de obtener la ley de plata disponible en el mineral a analizar, la Figura 16 muestra el proceso de digestión utilizada.

Figura 16. Proceso de digestión con agua regia para determinación de plata total.

La caracterización mineralógica requiere un tamaño de partícula inferior a 40 micras, correspondiendo la malla ASTM #400 la equivalente. Las muestras de no más de 1 [g] son llevadas a un análisis de difracción de rayos X (DRX), identificándose y cuantificándose las especies metálicas y no metálicas presentes en la muestra.

Para el caso del oro, este es sometido a un proceso de copelación previo, donde en una primera instancia el mineral es expuesto junto a una determinada cantidad de diversos reactivos a una temperatura mayor a 1000 ºC en un crisol, la Figura 17 muestra los crisoles al ser retirados del horno.

Figura 17. Crisoles sacados de horno de mufla.

Posterior a este proceso se destruye el crisol para liberar el regulo de plomo que contiene el oro. Una vez separado el regulo, se procede a exposición en una copela a una temperatura de 960 ºC fundiendo y volatilizando todo el plomo presente, para dejar como remanente un botón de oro y plata que será digerido mediante agua regia para su posterior cuantificación por espectroscopia de absorción atómica, determinando así la cantidad de oro presente en el mineral. Las copelas recién sacadas del horno y el botón de doré remanente del proceso de copelación se muestran en la Figura 18.

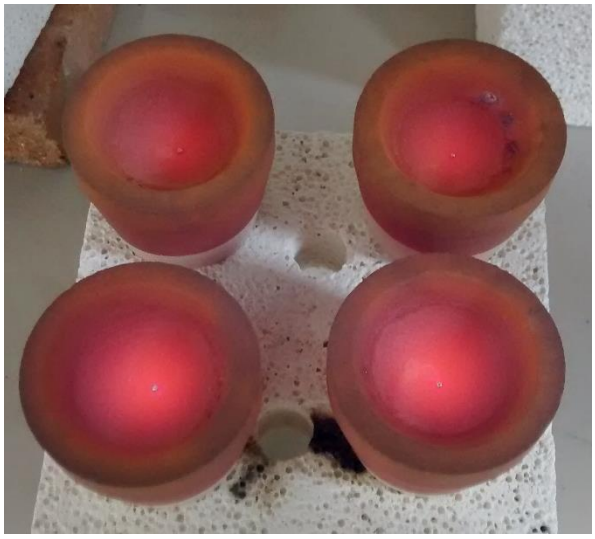


Figura 18. Copelas retiradas del horno, se puede apreciar botón de doré.

4.3 Caracterización física

Los análisis físicos tienen el fin de determinar las densidades aparente y absoluta, humedad natural y de impregnación, finalmente se debe calcular el consumo de ácido estándar del mineral, todas estas caracterizaciones proceden siguiendo los procedimientos descritos en el Anexo II, III, IV, V y VI respectivamente.

4.4 Pretratamiento.

En base a los resultados obtenidos en la caracterización física del mineral, específicamente consumo de ácido, es posible determinar las concentraciones de cloruro y nitrato de sodio, necesarias para lograr en los productos una razón de 3:1 de ácido clorhídrico y nítrico respectivamente, para producir agua regia durante el

pretratamiento. La concentración de sales oxidantes se calcula en base a un 100% estequiométrico en base al consumo de ácido estándar, correspondiendo la reacción (1) la principal para esta etapa.

$$NaNO_3 + 3NaCl + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Na_2SO_4 + HNO_3 + 3HCl \quad (1)$$

El pretratamiento se hizo para 100 g de mineral y sobre un paño de roleo, agregándose el nitrato y cloruro de sodio simultáneamente, una vez adicionadas estas sales, se efectúa una homogenización para asegurar que la mayor cantidad de mineral se encuentre en contacto con los agentes oxidantes, tal como se muestra en la Figura 19.

Figura 19. Adición de sales oxidantes y roleo.

Terminada la etapa anterior, se procede a realizar el proceso de mayor importancia durante el pretratamiento, esta corresponde a la adición de ácido sulfúrico y agua desionizada, aplicándose ambos en conjunto. La adición de ácido sulfúrico implica una reacción exotérmica con las sales oxidantes, emitiéndose una gran cantidad de gases al ambiente, es por esto que se debe realizar en un reactor cerrado para evitar así la perdida de dichos gases, siendo estos de vital importancia para que el pretratamiento del mineral se efectúe de manera óptima. La adición de agua desionizada tiene como fin humectar el mineral pretratado, la adición de agua y ácido en conjunto no debe superar el porcentaje de humedad de impregnación obtenido en la caracterización física. Una vez adicionados (ácido sulfúrico y agua),

se procede a realizar un roleo para homogenizar la muestra y contactar la mayor cantidad de mineral con los reactivos, como resultado se formarán glomeros de mineral pretratado, ajustándose la adición de agua hasta obtener la mayor cantidad de glomeros posibles sin desencadenar en la formación de un barro. La Figura 20 muestra los glomeros formados al final de la etapa de pretratamiento.

Figura 20. Glomeros formados en pretratamiento.

Una vez terminada la formación de glomeros, el mineral pretratado se deja reposar en recipientes cerrados para evitar la pérdida de gases, cuantificando previamente la masa final de mineral pretratado. Durante los días siguientes se debe controlar la humedad del mineral, midiendo la variación másica como referencia. La pérdida de humedad se compensa con la adición de una solución de agua a pH 1. La Figura 21 muestran el pesaje y posterior reposo en recipientes plásticos cerrados.

Figura 21. Pesaje en recipiente plástico a la izquierda y posterior reposo de mineral al fondo.

4.5 Lixiviación

Al terminar la etapa de pretratamiento, el mineral es sometido a una etapa de lixiviación, donde el mineral es puesto en contacto con una solución lixiviante previamente preparada y con una concentración de cloruro determinada.

La masa de mineral pretratado a utilizar es de 100 gramos, una vez contactado con la salmuera se procederá a iniciar el proceso de lixiviación por agitación, ajustando el pH de la solución a 1, mediante la adición de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio para bajar o subir el pH respectivamente. Durante el proceso de lixiviación se deberán tomar muestras a determinados intervalos de tiempo, esto con el fin de construir una curva de extracción, durante la toma de muestras se deberá controlar el pH y Eh correspondiente para la determinación de la zona de trabajo en el diagrama de pourbaix correspondiente. La Figura 22 muestra el sistema utilizado para realizar la lixiviación agitada a 400 RPM.

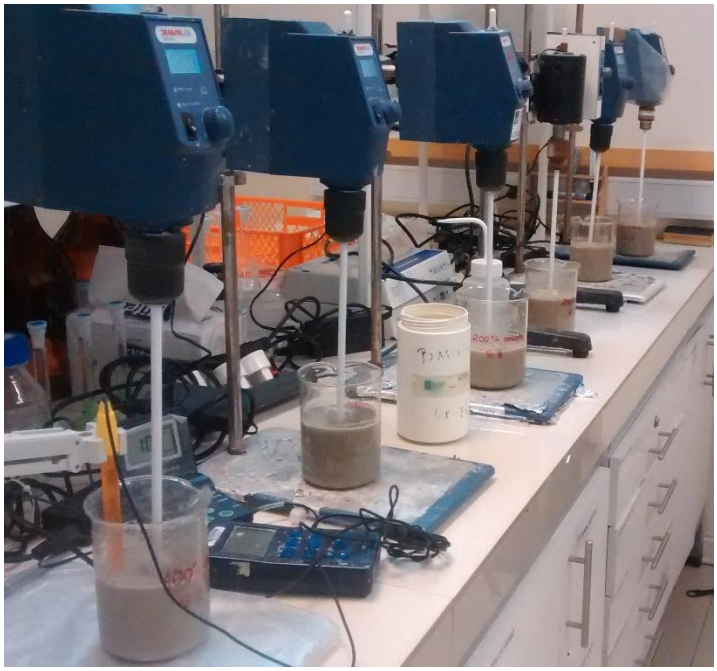


Figura 22. Lixiviación agitada a 400 RPM.

Una vez terminada la etapa de agitación, se procede a filtrar la solución con el fin de separar el sólido que no ha reaccionado de la solución acuosa cargada con los iones de interés. Dicha separación se lleva a cabo mediante un filtrado al vacío, los ripios (solidos) son secados y guardados para un posterior análisis químico para determinar las cantidades de oro y plata remanente. De la solución lixiviante cargada (PLS) se tomará una muestra para un posterior análisis de cloruros presentes y otra para ser llevada a espectroscopia de absorción atómica y determinar el porcentaje de extracción de oro y plata alcanzado.

4.6 Lavado.

Al mineral pretratado químicamente restante, se le realizo un lavado a 20 [g/l] de concentración de cloruro en solución lixiviante y 1 hora de agitación a 400 RPM, esto con el fin de determinar la influencia del pretratamiento en la extracción de los metales de interés. Posteriormente se filtró y tomó dos muestras de la solución liquida, la primera para cuantificar la cantidad de cloruro remanente en solución mediante el método potenciométrico, la segunda para cuantificar la cantidad de oro y plata en solución mediante lectura por espectroscopia de absorción atómica.

4.7 Espectroscopia de absorción atómica.

Las muestras tomadas durante el proceso de lixiviación para ser llevadas a espectroscopia de absorción atómica (EAA), deben ser filtradas previamente, esto con el fin de eliminar la totalidad de solidos presentes, evitando así errores y problemas durante el proceso de lectura.

Una vez filtradas, las muestras son llevadas al equipo de EAA, donde en primera instancia se leen las curvas para cada elemento preparadas previamente, esto con el fin de estandarizar la lectura diaria, una vez concluida la lectura de las curvas las muestras son sometidas a un procedimiento de lectura, los elementos de interés Au y Ag son leídos arrojando un valor promedio de absorbancia para cada medición. Estos valores son posteriormente contrastados con las curvas de cada elemento medidas anteriormente, este contraste nos arroja como valor la concentración presente de cada elemento en cada muestra, obteniendo así la cantidad del elemento de interés, disuelto en solución.

Esta etapa entrega la cantidad de oro y plata obtenida mediante el proceso de lixiviación. Siendo de gran importancia para cuantificar la efectividad de los procesos realizados. El equipo utilizado corresponde a un espectrofotómetro de absorción atómica marca PerkinElmer, modelo PinAAcle 900F como se muestra en la Figura 23, el cual fue usado con lámparas de cátodo hueco de Au y Ag principalmente, marca PerkinElmer.

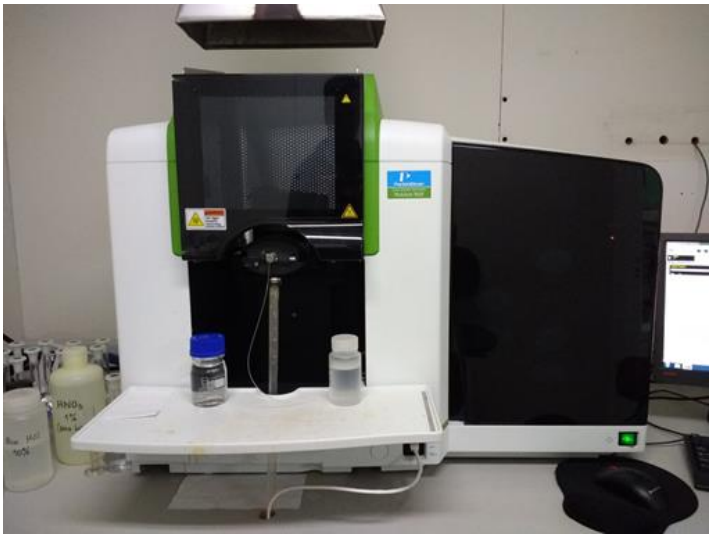


Figura 23. Espectrofotómetro de absorción atómica utilizado para lectura de iones en soluciones acuosas.

4.8 Balance Másico.

Para la cuantificación del balance másico, se desarrolla el mismo procedimiento por vía húmeda utilizado para la determinación de ley del mineral de cabeza de las especies oro y plata, esta vez se pondrá en contacto los ripios resultantes de las filtraciones del proceso de lixiviación, como se muestra en imagen Figura 24.

Figura 24. Vaso de precipitado con ripios que serán sometidos a digestión en agua regia.

Para la determinación del porcentaje de oro remanente, se debe incluir el paso adicional de copelación, al igual que para la determinación de ley para el mineral de cabeza, pasando una vez que se obtiene el doré a la digestión acida mediante agua regia.

Una vez terminado el proceso de digestión por agua regia, las muestras son llevadas a un matraz de aforo para luego ser leídas por absorción atómica. Los resultados entregaran los valores presentes de los elementos oro y plata, permitiendo así realizar el balance másico mediante la diferencia de gramos por tonelada del mineral de cabeza y los ripios. El proceso de digestión se muestra en la imagen Figura 25.

Figura 25. Proceso de digestión mediante agua regia.

4.9 Lectura de cloruro.

La lectura es realizada posterior a las etapas de lixiviación y lavado, con el fin de determinar las cantidades remanentes de cloruro de ambas etapas.

El método utilizado para dicha lectura corresponde al potenciométrico, el cual se realiza mediante la implementación de un puente salino gelificado llamado agar-agar, poniendo en contacto una solución de nitrato de potasio 1 molar, con la muestra de los procesos anteriormente mencionados inmersa en una solución buffer. Mediante la adición de nitrato de plata a la solución muestreada se logra

cuantificar la cantidad de cloruro presente, debido a un cambio notorio en el potencial medido en cada adición.

Como el nitrato de plata es fotosensible y se descompone a plata metálica por acción de la luz, cada día que se efectúen mediciones se debe estandarizar la concentración de este, la estandarización se hace con una solución salina, donde la concentración de cloruro es conocida.

Todas las mediciones realizadas, deben ser efectuadas con sus respectivos duplicados para asegurar así una mejor precisión del método. La Figura 26 muestra el sistema empleado para la lectura de cloruro.

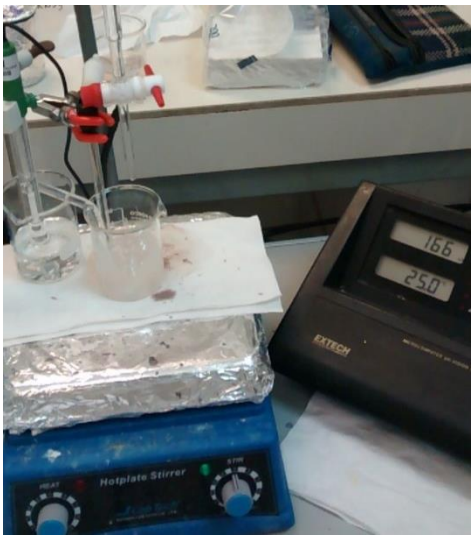


Figura 26. Sistema medición de cloruro.

4.10 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Con el fin de tener un análisis del cambio morfológico en las especies presentes entre el mineral de cabeza y los ripios, estos deben ser sometidos a lectura de microscopia electrónica de barrido. Determinando la concurrencia de los distintos elementos presentes, para el mineral de cabeza, mineral pretratado y mineral lixiviado. Incluyendo además la verificación de partículas porosas en los ripios, esto

con el fin de validar la utilización del modelo del núcleo sin reaccionar, para la determinación de la etapa controlante durante el proceso de lixiviación.

Para la preparación de las muestras, estas deben ser secadas, con el fin de eliminar la humedad y agentes nocivos remanentes de las etapas anteriores.

El microscopio utilizado para el análisis es de propiedad de la Universidad Técnica Federico Santa María Casa Central, perteneciente al departamento de Física. El equipo es marca Carl Zeiss, modelo EVO-MA10 que consta con un detector EDS marca Oxford Instruments, modelo x-act, como se muestra en la Figura 27.

Figura 27. Microscopio electrónico de barrido.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Caracterización mineralógica.

El análisis de difracción de rayos x entrega como principales especies mineralógicas presentes en el mineral de cabeza variados tipos de silicatos y sulfuros. Teniendo en su mayoría calcio y aluminio, los cuales tienden a ser consumidores de ácido sulfúrico. El oro se encuentra presente en una aleación con aluminio (4,8%) y como cloruro de oro (0,91%), mientras que la plata se encuentra como clorato de plata (3,53 %). El porcentaje en peso y las respectivas formulas químicas obtenidas para todas las especies presentes se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Especies mineralógicas presentes en el mineral de cabeza.

Fase Mineral	Fórmula Química	Composición % en peso
Cuarzo	SiO_2	36,55
Silicato de Calcio Aluminio	$Ca_{0.88}$*0.12$Al_{1.77}Si_{2.23}O_8$	9,62
Sulfito de Calcio	$CaSO_3$	8,48
Cloruro de Sodio Cromo	Na_2CrCl_4	6,74
Silicato de Calcio Magnesio Aluminio	Ca-Mg-Al-Si-O	6,64
Aluminio Oro	Al_3Au_8	4,8
Clorato de plata	$AgClO_3$	3,53
Alúmina	Al_2O_3	3,51
Esseneita	$CaFe^{+3}AlSiO_6$	3,46
Digenita	Cu_9S_5	2,54
Silicato de Sodio Zinc	Na_2ZnSiO_4	2,3
Sulfuro de Zinc	ZnS	1,86
Cromo Silicio	$CrSi_2$	1,72
Cromato de Niquel	$NiCrO_4$	1,27
Nantokita	CuCl	1,26
Sulfato de Sodio	Na_2SO_4	1,08
Cloruro de Oxido de Sodio	Na_3OCl	1,04
Oxido de Cobre Hierro	$Cu_6Fe_5O_7$	0,95
Cloruro de Oro	Au_4Cl_8	0,91
Aluminiosilicato de sodio	$Na_6Al_6Si_{10}O_{32}$	0,63
Oxido de Cobre Hierro	Fe_5CuO_8	0,58
Galena	PbS	0,3
Lima	CaO	0,2

5.2 Densidad Aparente y Absoluta.

Utilizando el procedimiento mostrado en el anexo II y anexo III se obtienen los siguientes valores para la densidad aparente y absoluta:

- Densidad aparente:1.6955 [g/ml].
- Densidad absoluta: 0,6443 [g/ml].

5.3 Humedad natural e impregnación.

Para el caso de la humedad natural se utiliza el procedimiento descrito en el anexo IV obteniéndose un valor de:

- Humedad natural: 0.2 [%]

Mientras que para la humedad de impregnación obtenida según el protocolo mostrado en anexo V se calcula un valor de:

- Humedad de impregnación: 68,45 [%].

Este valor es crucial para el desarrollo experimental, siendo este porcentaje el tope máximo permitido de adición de agua y ácido sulfúrico al mineral para la etapa de pretratamiento químico.

El elevado valor obtenido se debe a la gran cantidad de silicatos y alumino silicatos presentes, los cuales absorben una gran cantidad de humedad ambiente. Esto tendrá repercusión en las variaciones másicas diarias del mineral pretratado, presentando por lo general un aumento y no una perdida en su peso.

5.4 Consumo de ácido estándar

El valor del consumo de ácido estándar, se calcula mediante la utilización del protocolo descrito en el anexo VI, realizando las mediciones en duplicado y obteniéndose un valor promedio de:

- Consumo de ácido estándar: 175,805 [Kg/Ton de mineral].

Dicho valor es altamente elevado en comparación a consumos de ácido sulfúrico para minerales oxidados donde los consumos suelen alcanzar valores entre 20-60 [kg/ton] y aún más para minerales sulfurados donde los consumos suelen estar entre 5-10 [kg/ton]. Esto se debe principalmente a la alta presencia de calcio y aluminio en la gran variedad de especies mineralógicas oxidadas presentes, los cuales consumen gran cantidad de ácido sulfúrico. Las adiciones posteriores de cloruro y nitrato de sodio fueron calculadas estequiométricamente en base al valor de consumo de ácido obtenido. Por lo que se obtuvieron elevados valores de adición de sales oxidantes al mineral de cabeza para el proceso de pretratamiento químico.

5.5 Análisis Químico

Para la determinación de los porcentajes de abundancia de los elementos de interés, el mineral fue sometido a una digestión ácida con el fin de dejar los elementos en solución y ser cuantificados por espectroscopia de absorción atómica. Para el caso del oro y ante la dificultad de su lectura por el método anteriormente descrito, se procedió a realizar su cuantificación mediante una copelación previa a la digestión acida, para determinar así la cantidad presente de oro en el mineral de cabeza. Los resultados obtenidos para la digestión ácida se muestran en la Tabla 11, mostrándose leyes de oro del orden de 0,19 [oz/ton] y 0,65 [oz/ton] para la plata.

Tabla 11. Ley de principales elementos de interés.

Elemento	Ley	PPM
Au	0,19 [oz/ton]	5,50
Ag	0,65 [oz/ton]	18,41
Fe	0.02 %	-
Zn	0,70 %	-
Pb	1,52 %	-

5.6 Determinación de mejor consumo de ácido en pretratamiento químico y mejor concentración de cloruro en solución lixiviante.

Con el fin de determinar la incidencia del consumo de ácido en el pretratamiento se efectuaron experimentos a diversos porcentajes de este último. Pretratando químicamente 120 [g] de mineral de cabeza y calculando la adición de cloruro y nitrato de sodio en base a un 100% del estequiométrico para la reacción (1) presentada en el capítulo 2.5.4, obteniéndose para las adiciones de cloruro y nitrato de sodio en base a un determinado consumo de ácido, los valores mostrados en la Tabla 12 a continuación:

Tabla 12. Cantidad de reactantes adicionados en pretratamiento químico.

Consumo de ácido [%]	H_2SO_4 [ml]	$NaNO_3$ [g]	NaCl [g]
100	11,50	9,10	18,90
150	17,20	13,70	28,30
200	22,90	18,30	37,70
250	28,70	22,90	47,10
300	34,40	27,40	56,60

Los datos mostrados en la Tabla 12 son utilizados para cada uno de los porcentajes de consumo de ácido, estos 5 porcentajes son realizados en totalidad para 4 lixiviaciones a concentraciones de cloruro distintas. Las lixiviaciones posteriores se realizaron a concentraciones de cloruro en solución lixiviante de 10, 50, 90 y 120 [g/l]. Las muestras fueron sometidas a 10 días de pretratamiento químico en recipientes sellados, los valores másicos correspondientes al primer y décimo día para cada porcentaje de consumo de ácido y las 4 concentraciones de lixiviación se indican en la Tabla 13. Cabe señalar que ante disminución en el valor másico entre distintos días, se procedía a humectar con agua a pH 1 y una etapa de roleo con el fin de homogenizar las muestras pretratadas, para luego ser devueltas a su recipiente y selladas posteriormente.

Tabla 13. Masa inicial y final para los minerales pretratados químicamente a distintas condiciones.

Consumo de ácido [%]	10 g/l		50 g/l		90 g/l		120 g/l	
	Masa inicial [g]	Masa final [g]	Masa inicial [g]	Masa final [g]	Masa inicial [g]	Masa final [g]	Masa inicial [g]	Masa final [g]
100	133,80	134,10	154,15	155,15	135,38	140,38	150,45	150,45
150	189,40	188,10	177,08	179,08	182,28	184,28	181,38	181,38
200	416,90	416,00	374,01	374,01	386,31	390,31	366,08	366,08
250	214,40	215,10	210,93	211,93	208,54	212,54	203,80	203,80
300	247,50	248,20	240,03	241,03	229,52	231,52	224,38	225,38

Los valores mostrados en la Tabla 13 no contabilizan las adiciones de agua a pH 1 durante los 10 días de pretratamiento químico, por lo que se verifica un aumento másico en la gran mayoría de los experimentos realizados, debiéndose a la gran cantidad de arcillas presentes en la composición del mineral de cabeza, las cuales absorben humedad ambiente durante los días de exposición al pretratamiento. Todos los días, aunque no se percibiera disminución másica (lo que conlleva humectación y posterior roleo) se procedía a realizar la etapa de roleo con el fin de asegurar las mismas condiciones de trabajo para todos los días.

Solo existe diferencia en el procedimiento de la etapa de pretratamiento para las muestras que fueron lixiviadas a 10 g/l, estas fueron pretratadas químicamente y dejadas en recipientes en contacto con el ambiente y no en recipientes sellados como la totalidad de los demás experimentos, siendo el motivo de cambio evitar la pérdida de gas cloro y otro tipo de gases con cloro presente que son de vital importancia para el proceso de extracción del oro al entregar un fuerte poder oxidante, al mismo tiempo se aumentó la temperatura del ambiente de pretratamiento durante los primeros días al evitar el escape de los gases emanados.

Una vez terminada la etapa de pretratamiento químico se desarrollaron etapas de lixiviación según se describe en el anexo VIII. Los porcentajes de recuperación de

oro para una concentración de cloruro en solución lixiviante de 10 [g/l] se muestran en la Figura 28, donde se observa un incremento en la extracción de oro a medida que se aumenta el porcentaje de consumo de ácido en la etapa de pretratamiento. Para un 100% de consumo de ácido se registran porcentajes de extracción cercanos a un 15%, mientras que para 150, 200, 250 y 300% de consumo de ácido, se registran porcentajes de extracción del orden de 20, 25, 30 y 35%, respectivamente. Evidenciando que la mayor adición de ácido sulfúrico, cloruro y nitrato de sodio en la etapa de pretratamiento químico previa, tiene alta incidencia en el aumento de las extracciones de oro en etapas de lixiviación clorurada posteriores.

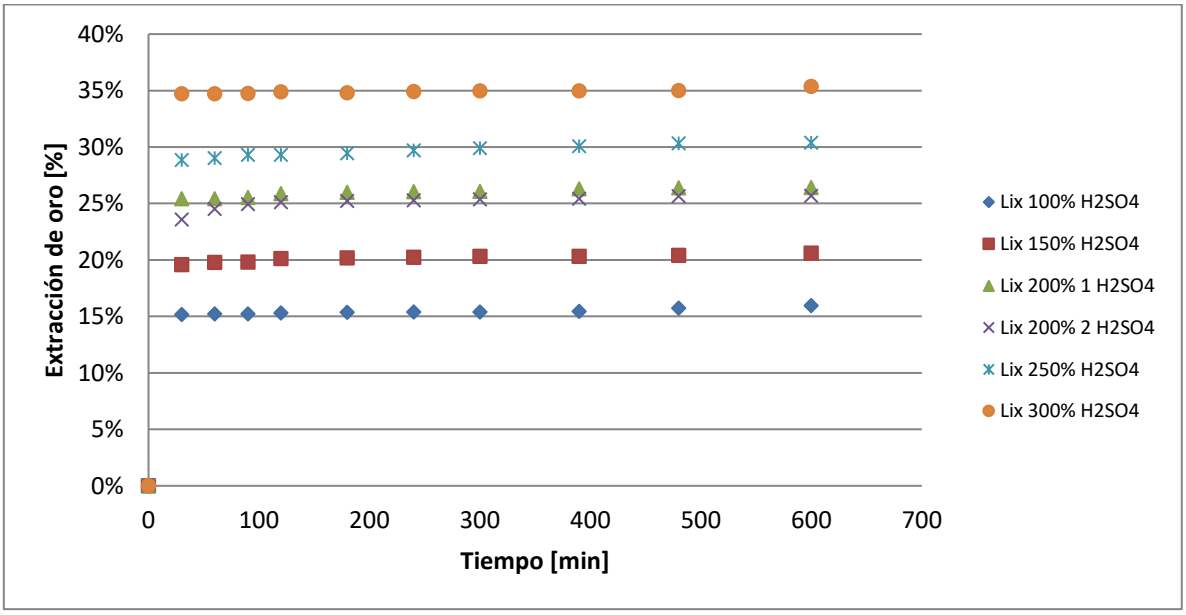


Figura 28. Curva de extracción de oro vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 10 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento.

Los porcentajes de extracción de plata se muestran en la Figura 29, obteniéndose porcentajes de extracción finales para 100, 150, 200, 250 y 300 % de consumo de ácido en la etapa de pretratamiento químico de aproximadamente un 53, 55, 59, 57 y 60 %, respectivamente. Quedando en claro que, a mayores adiciones de ácido sulfúrico, cloruro y nitrato de sodio en la etapa de pretratamiento tienen incidencia en los porcentajes de extracción de plata en etapas de lixiviación posteriores. Esto puede deberse a la precipitación de cloruro de plata a bajas concentraciones de cloruro en la solución lixiviante, lo que se refleja en leves aumentos en los

porcentajes de extracción para los distintos experimentos de pretratamiento químico. El punto medio presenta un mayor porcentaje de extracción ya que uno de los duplicados presento mayores valores, pero no supero el 5% de error en comparación a su duplicado por lo que no se consideró significativo.

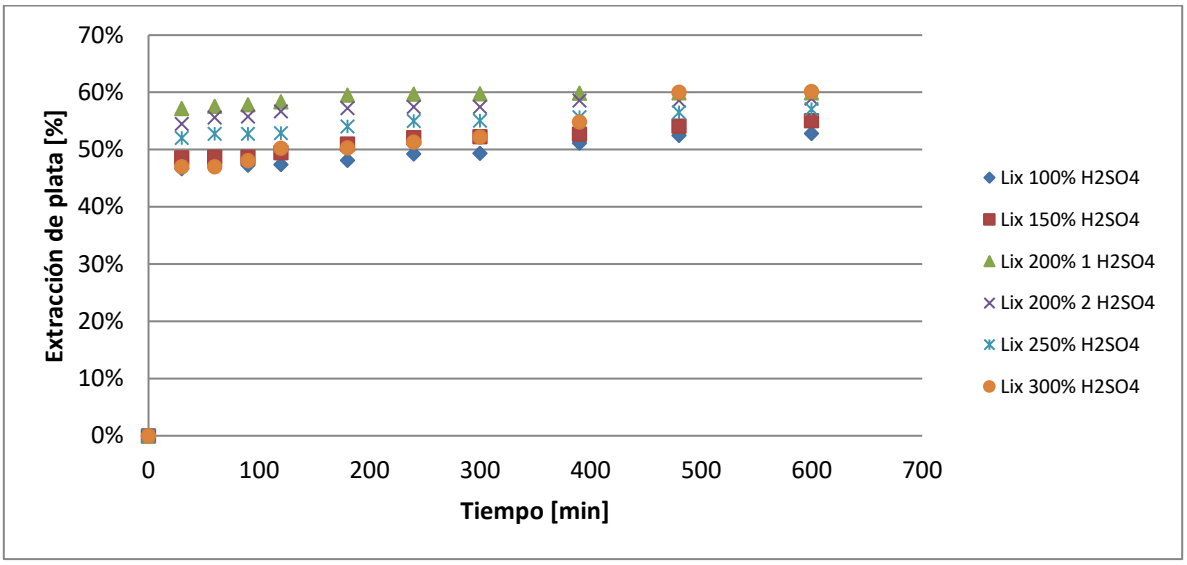


Figura 29. Curva de extracción de plata vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 10 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento.

De la Figura 28 y Figura 29 se observa que las curvas de extracción no presentan gran variación a partir de las 2 horas de lixiviación agitada y los análisis de esta etapa tienen un fin cuantitativo para determinar las concentraciones más adecuadas de lixiviación y no un análisis cinético, las lixiviaciones posteriores a concentraciones de 50, 90 y 120 [g/l] fueron realizadas a un tiempo de lixiviación de 2 horas con el fin de reducir los tiempos de experimentación.

Para una concentración de 50 [g/l] de cloruro en solución lixiviante se obtienen las extracciones presentadas en la Figura 30, para los distintos porcentajes de consumo de ácido en la etapa de pretratamiento a 100, 150, 200, 250 y 300% las extracciones de oro alcanzan porcentajes cercanos al 20, 23, 28, 35 y 41%, respectivamente. Quedando en claro que un aumento en la concentración de cloruro en la solución lixiviante, promueve mayores extracciones de oro para pretratamientos realizados a las mismas condiciones y concentraciones, aumentando dichos porcentajes entre

3 y 6% en comparación a las lixiviaciones obtenidas a 10 [g/l] de concentración de cloruro.

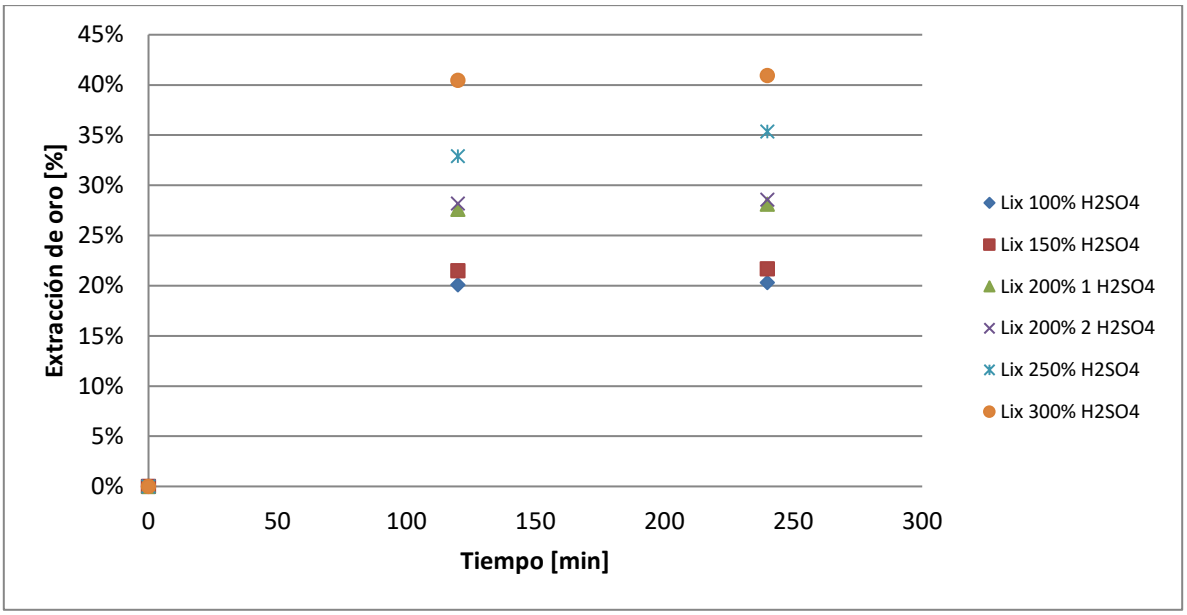


Figura 30. Curva de extracción de oro vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 50 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento.

Para la extracción de plata, los valores corresponden a los mostrados en la Figura 31, donde las extracciones para los porcentajes de consumo de ácido de 100, 150, 200, 250 y 300 % utilizados en la etapa de pretratamiento alcanzan valores de 56, 71, 73, 80 y 81 % respectivamente. Verificándose un aumento en las extracciones cercana al 20% en comparación a la lixiviación a 10 [g/l] para todos los experimentos realizados, obteniéndose mayores extracciones a medida que se aumentan los porcentajes de consumo de ácido en la etapa de pretratamiento. Este aumento se debe a una mayor concentración de cloruro en la solución, lo que aumenta la formación de compuestos solubles de plata tal como se explicó en el capítulo 2.14.

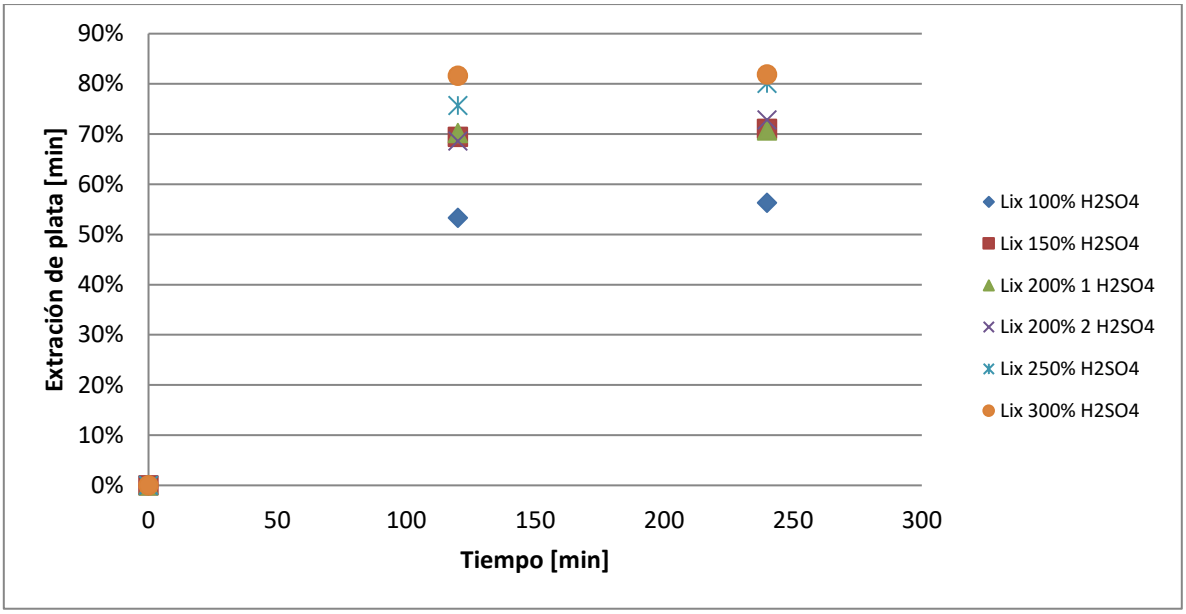


Figura 31. Curva de extracción de plata vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 50 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento.

Los porcentajes de extracción de oro para una concentración de cloruro en solución lixiviante de 90 [g/l] son mostrados en la Figura 32, donde para los porcentajes de consumo de ácido de 100, 150, 200, 250 y 300 % en la etapa de pretratamiento se registran porcentajes de extracción de oro de 32, 39, 43, 46 y 47 % respectivamente. Verificándose mayores aumentos para los consumos de ácido menores en la etapa de pretratamiento, mientras que para el consumo de ácido a un 300% se registran incrementos en la extracción de oro cercanos a un 7% en la etapa de lixiviación.

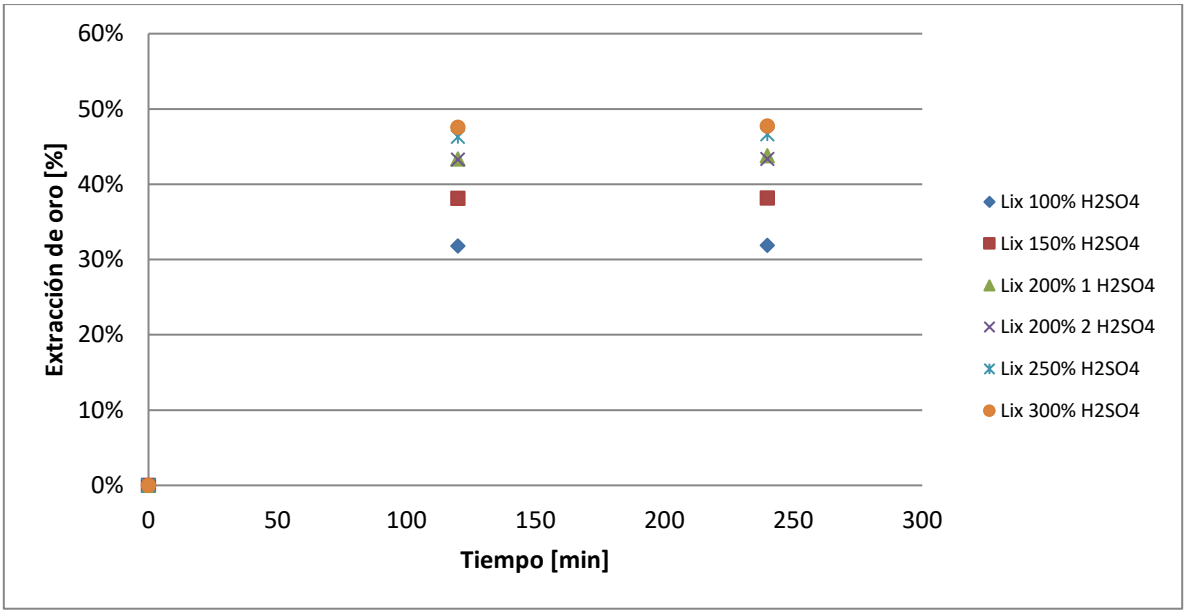


Figura 32. Curva de extracción de oro vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 90 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento.

Para la extracción de plata los valores obtenidos corresponden a los presentados en la Figura 33, donde para los consumos de ácido de 100, 150, 200, 250 y 300% en la etapa de pretratamiento se obtienen porcentajes de extracción de plata de 75, 76, 83, 80 y 84 % respectivamente. Presentándose un aumento casi nulo para las extracciones en los consumos de ácido más elevados que se emplearon en la etapa previa de pretratamiento químico. De manera contraria, para menores porcentajes de consumo de ácido en la etapa de pretratamiento, se registran elevaciones en el porcentaje de extracción entre un 6 y 20%. De igual manera se puede afirmar que para mayores adiciones de sales oxidantes y ácido sulfúrico en la etapa de pretratamiento químico, mayores son los porcentajes de extracción de plata obtenidos en la etapa de lixiviación clorurada. Debiéndose al aumento de la solubilidad de los complejos de plata formados.

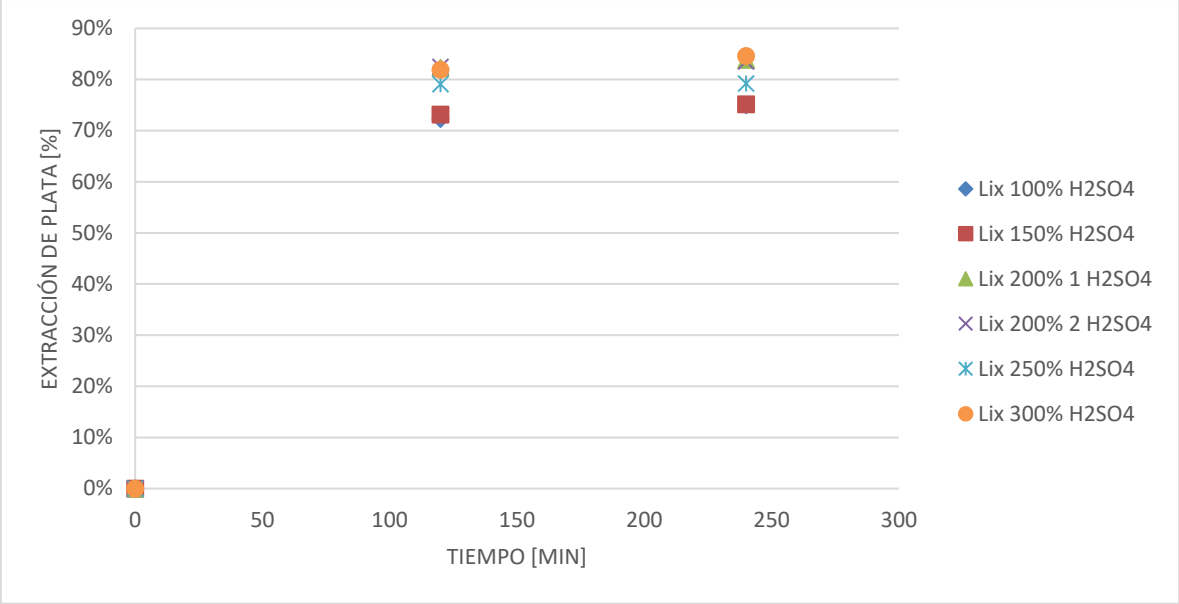


Figura 33. Curva de extracción de plata vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 90 [g/l] de concentración de cloruro y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento.

A una concentración de cloruro de 120 [g/l] en solución lixiviante se obtienen las extracciones de oro mostradas en la Figura 34, donde para los experimentos a consumos de ácido de 100, 150, 200, 250 y 300 % en la etapa de pretratamiento químico, se logran extracciones de 32, 39, 45, 47 y 48 % para cada uno respectivamente. A partir de estos valores, se verifican leves aumentos en los porcentajes de extracción al elevar de una concentración de cloruro en solución lixiviante de 90 a 120 [g/l], esto podría deberse a una saturación de la solución en cloruro, una pasivación sobre el metal de interés o una mayor cantidad de acomplejamientos que disminuyen la extracción de oro del medio, al igual que una imposibilidad de disolver la matriz donde se presenta el oro.

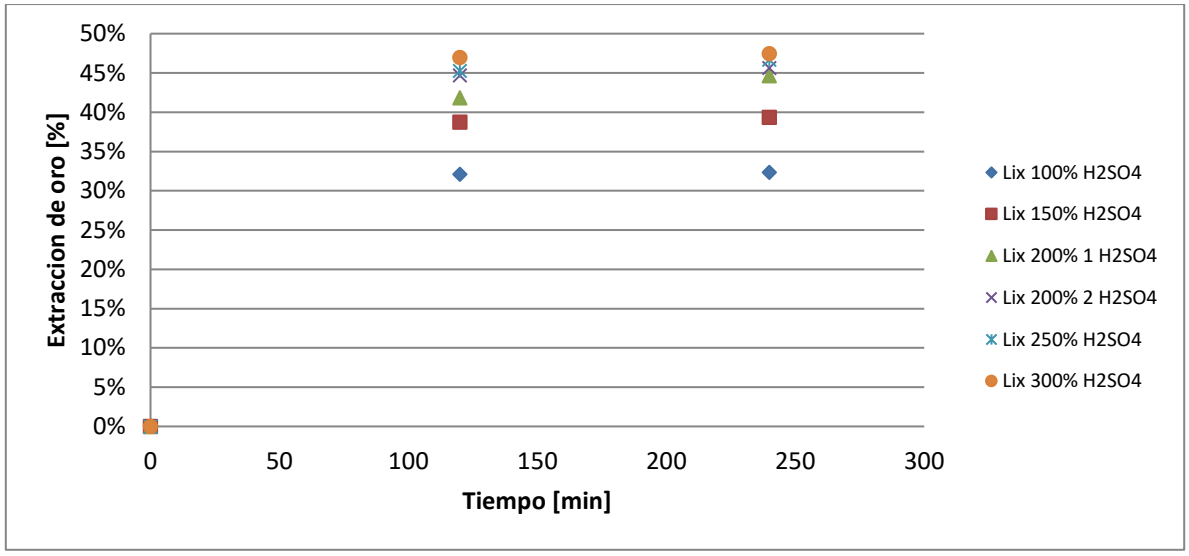


Figura 34. Curva de extracción de oro vs tiempo, 10 días de pretratamiento, lixiviación a 120 [g/l] de cloruro en solución y distintos consumos de ácido en etapa de pretratamiento.

Para la extracción de plata los valores son presentados en la Figura 35, donde para los consumos de ácido de 100, 150, 200, 250 y 300 % usados en la etapa de pretratamiento químico se obtienen extracciones de plata equivalentes a 75, 75, 83, 84 y 87 % respectivamente. Verificándose una nula o leve extracción en comparación a una concentración de cloruro de 90 [g/l] descrita anteriormente.

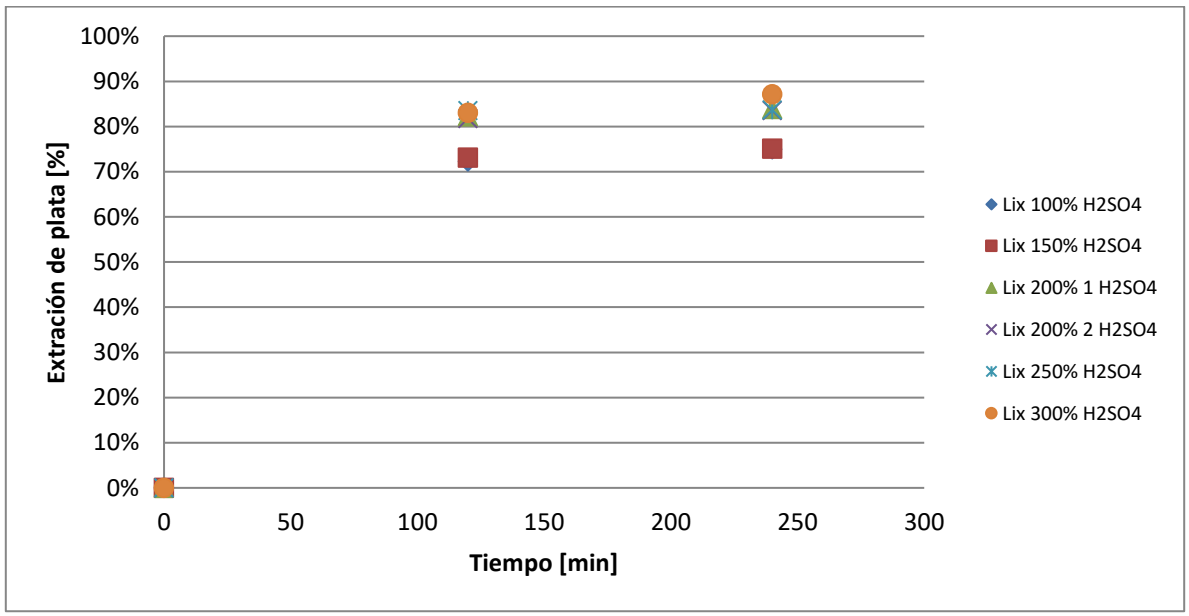


Figura 35. Curva de extracción de plata vs tiempo, 10 días de pretratamiento y lixiviación a 120 [g/l].

Teniendo en cuenta todos los porcentajes de extracción presentados anteriormente, para los experimentos realizados a las 4 concentraciones de cloruro en solución lixiviante y considerando tanto los valores de extracción de oro y plata, se escogió la combinación de un pretratamiento químico a 150% de consumo de ácido estándar y una solución lixiviante a 90 [g/l] de concentración de cloruro como la mejor condición de trabajo, al tener la mejor relación de extracción de oro y plata versus cantidad de ácido sulfúrico, nitrato y cloruro de sodio utilizado en la etapa pretratamiento y cantidad de cloruro de sodio adicionado para lograr la concentración de cloruro deseado en la etapa de lixiviación.

En base a estas condiciones seleccionadas:

- 150 % de consumo de ácido estándar en etapa de pretratamiento.
- 90 [g/l] de concentración de cloruro en solución lixiviante.

Se procede a realizar experimentos para determinar la influencia de los días de exposición al pretratamiento químico en los porcentajes de extracción de los metales de interés. El efecto del pretratamiento en los porcentajes de extracción de oro y plata fue evaluado durante estos experimentos.

5.7 Determinación de tiempo de pretratamiento químico.

Con el fin de evaluar la incidencia de los días de pretratamiento químico, se efectuaron experimentos variando la cantidad de días de exposición. Los pretratamientos fueron realizados a 5, 15 y 20 días con el fin de comparar sus porcentajes de extracción en la etapa de lixiviación, estos son comparados además con los valores ya obtenidos para un pretratamiento químico a 10 días de exposición.

La Tabla 14 muestra la variación másica entre el primer y último día para cada pretratamiento químico. De igual manera que para los pretratamientos anteriores realizados a 10 días, se verifican aumentos en la masa total de las muestras pretratadas en comparación a su masa inicial, esto sin contabilizar la adición de

agua a pH 1 adicionada en los casos de disminución másica entre distintos días, debiéndose este fenómeno al igual que el pretratamiento a 10 días, a la absorción de humedad ambiente presentada por parte de la gran cantidad de silicatos presentes en el mineral de cabeza. Cabe señalar que los pretratamientos fueron realizados en base a 100 [g] de mineral de cabeza y no 120 [g] como se realizó en los experimentos anteriores.

Tabla 14. Valores másicos iniciales y finales para pretratamiento a 150% de consumo de ácido y distintos días.

	5 días (1)	5 días (2)	15 días (1)	15 días (2)	20 días (1)	20 días (2)
Masa inicial [g]	154,60	159,00	154,40	156,90	155,80	154,90
Masa final [g]	155,20	159,40	155,00	159,00	156,50	155,40

La posterior etapa de lixiviación para cada caso fue realizada a 90 [g/l] de concentración de cloruro en la solución lixiviante y durante 5 horas de lixiviación agitada a 400 RPM, esto con el fin de determinar además la incidencia del tiempo de lixiviación en los porcentajes de extracción en esta etapa en comparación con los valores obtenidos anteriormente para 10 días de pretratamiento y 2 horas de lixiviación.

Los porcentajes de extracción obtenidos en la etapa de lixiviación para el oro se muestran en la Figura 36, donde se incluyen los valores para los 5, 15 y 20 días de pretratamiento realizados en duplicado. Cabe mencionar que dichos duplicados fueron realizados con un día de desfase entre sí con el fin de disminuir los errores experimentales cometidos en un mismo día entre ambos experimentos. Como se aprecia en la Figura 36, los porcentajes de extracción de oro no presentan gran variación para distinto tiempo de exposición a pretratamiento químico, las extracciones promedio de los duplicados corresponden a 38, 39 y 40 % para 5, 15 y 20 días de pretratamiento respectivamente. Verificándose la baja incidencia de un

mayor tiempo de exposición a un pretratamiento químico, debiéndose esto básicamente a la posible formación de capas pasivantes sobre las zonas de ocurrencia del oro. Los valores de extracción para los duplicados, presentan diferencias porcentuales menores al 5% para todos los casos.

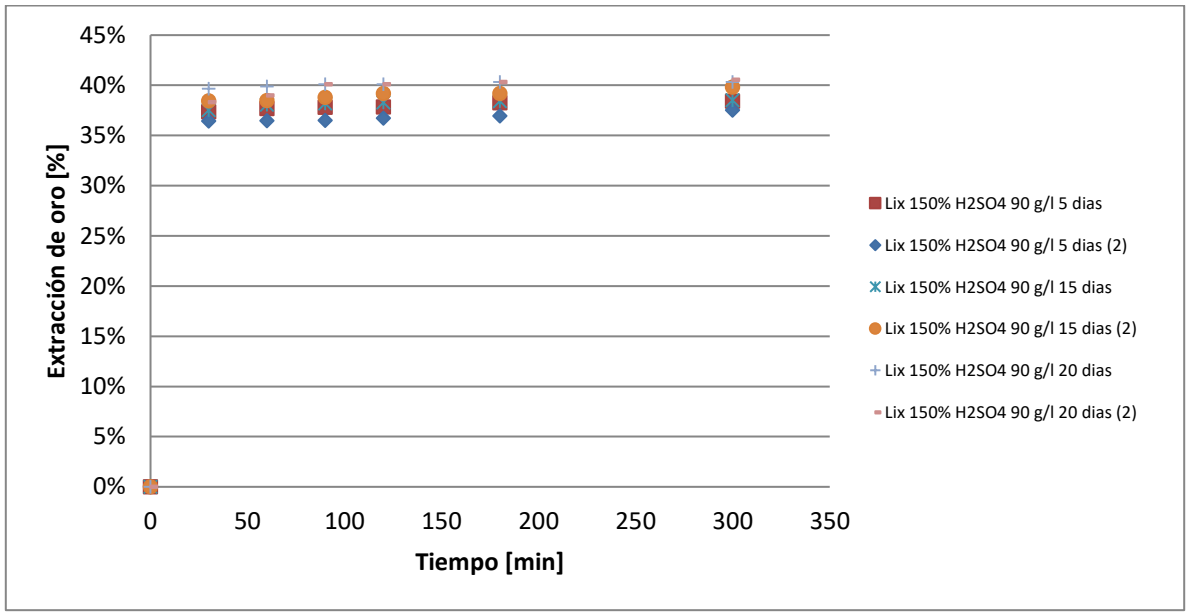


Figura 36. Curva de extracción de oro vs tiempo, para distintos tiempos de pretratamiento químico, 150% consumo de ácido en la etapa de pretratamiento y lixiviación a 90 [g/l] de concentración de cloruro.

Para la extracción de plata los valores obtenidos corresponden a los presentados en la Figura 37, donde se observa al igual que para el caso del oro, una baja incidencia en la extracción de plata con el aumento de los días de pretratamiento, siendo los porcentajes de extracción de plata promedio para los experimentos realizados en duplicado de 80, 79 y 85 % para 5, 15 y 20 días de pretratamiento químico respectivamente. De manera similar al caso del oro, se registran aumentos en el porcentaje de extracción de plata obtenido en la etapa de lixiviación al aumentar los días de exposición al pretratamiento químico, pero dichos valores no son realmente significativos si se contrastan con la cantidad de días que se deben exponer los experimentos al pretratamiento para obtener un aumento del 5% en la extracción final.

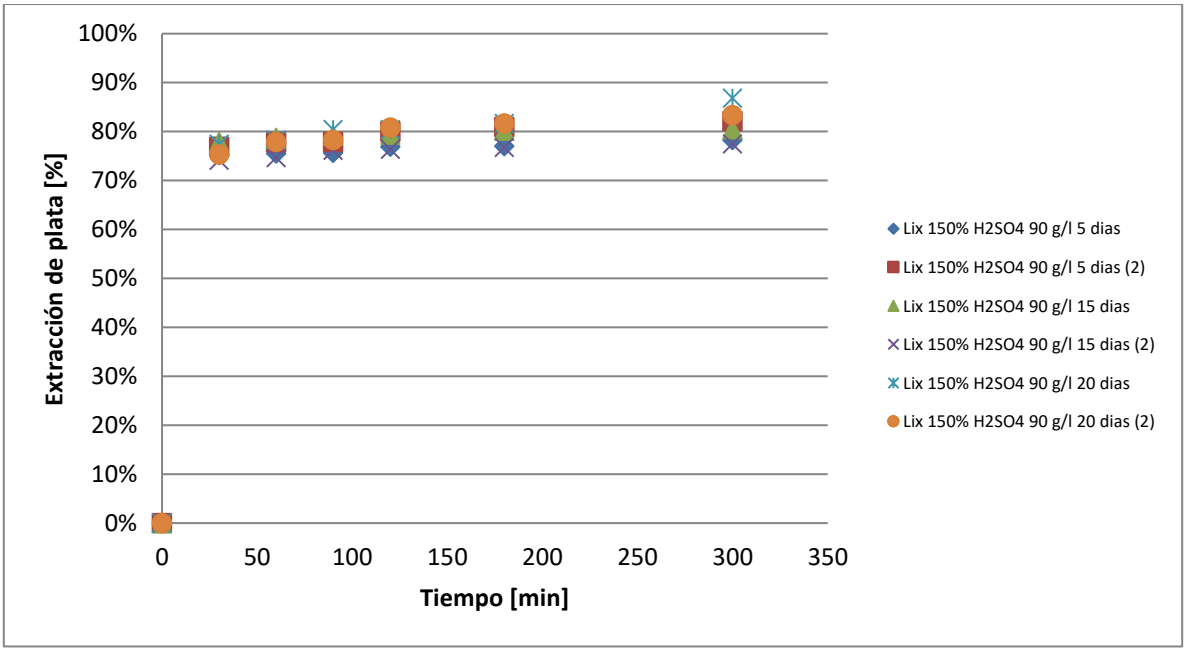


Figura 37. Curva de extracción de plata vs tiempo, para distintos tiempos de pretratamiento químico, 150% consumo de ácido en la etapa de pretratamiento y lixiviación a 90 [g/l] de concentración de cloruro.

5.8 Proceso completo en las mejores condiciones.

En base a los experimentos anteriores y comparando los valores de extracción de oro y plata entre todos los días de pretratamiento realizados, se determinó que la mejor condición para los días de pretratamiento en base a la relación entre el porcentaje de extracción de oro y plata versus los días aplicados de pretratamiento corresponde a 10 días. Con esta determinación se procedió a realizar una nueva experimentación de pretratamiento químico a 10 días, 150% de consumo de ácido y lixiviación a 90 [g/l] de concentración de cloruro en solución lixiviante, con el fin de corroborar los valores obtenidos en capítulo 5.6, variando además el tiempo de lixiviación de 2 a 5 horas para hacer los resultados comparables con los experimentos mostrados en el capítulo 5.7, de igual manera se realizó una prueba bajo las mismas condiciones de pretratamiento químico, pero a 150 [g/l] de concentración de cloruro en solución lixiviante. Todos los experimentos fueron realizados en duplicado con un día de desfase entre estos mismos, con el fin de minimizar los errores experimentales cometidos.

Los valores másicos al primer y décimo día de pretratamiento químico de los experimentos realizados en duplicado, para posteriores lixiviaciones a concentraciones de cloruro en solución lixiviante de 90 y 150 [g/l] son mostrados en la Tabla 15, donde al igual que para todos los experimentos realizados anteriormente se verifica un leve aumento en la masa final comparada con la masa obtenida el primer día de pretratamiento químico, todo esto sin contabilizar los volúmenes de agua a pH adicionados, este aumento másico es causado por absorción de humedad ambiente debido a la gran cantidad de silicatos presentes en el mineral de cabeza pretratado.

Tabla 15. Valores másicos iniciales y finales para 10 días de pretratamiento para condiciones de lixiviación distintas.

	Masa inicial [g]	Masa final [g]
90 g/l (1)	155,00	155,80
90 g/l (2)	161,50	162,00
150 g/l (1)	157,30	157,60
150 g/l (2)	157,30	157,60

Los porcentajes de extracción promedio de oro para los duplicados obtenidos mediante lixiviación a 90 y 150 [g/l], además de un lavado a una hora agitado a 400 RPM y con una concentración de cloruro a 20 [g/l] se muestran en la Figura 38, obteniéndose extracciones de oro de un 41 y 46 % para concentraciones de cloruro en solución lixiviante de 90 y 150 [g/l] respectivamente. Verificándose que existe un aumento en la extracción de oro a una concentración de cloruro mayor en la solución lixiviante como se había determinado anteriormente, siendo este aumento de extracción considerable si se compara en base al valor del metal de interés vs la adición de cloruro de sodio para una concentración lixiviante mayor, pero desde el punto de vista experimental implica más consumo del reactivo cloruro de sodio para lograr la concentración de cloruro deseada en la solución lixiviante.

Además, se obtiene para 60 minutos de lavado a una concentración a 20 [g/l] de cloruro, extracciones de 25 y 26 % para las lixiviaciones a concentraciones de

cloruro de 90 y 150 [g/l] respectivamente, este valor es casi idéntico para el promedio de los duplicados realizados en ambos casos debido a que los experimentos son realizados bajo la misma condición de pretratamiento a un 150% del consumo de ácido estándar y 10 días de exposición.

Teniendo en consideración los valores promedios de los duplicados para las extracciones de oro de los lavados y las lixiviaciones para ambos casos, se considera que las extracciones de los lavados corresponden a la extracción directa realizada por la aplicación del pretratamiento químico, el porcentaje aportado por el pretratamiento a la extracción final de oro corresponde a un 62 y 57 % para las lixiviaciones a 90 y 150 [g/l] de concentración de cloruro respectivamente. Es decir, para ambos casos el pretratamiento químico tiene incidencia en más de la mitad del porcentaje de extracción de oro final obtenido.

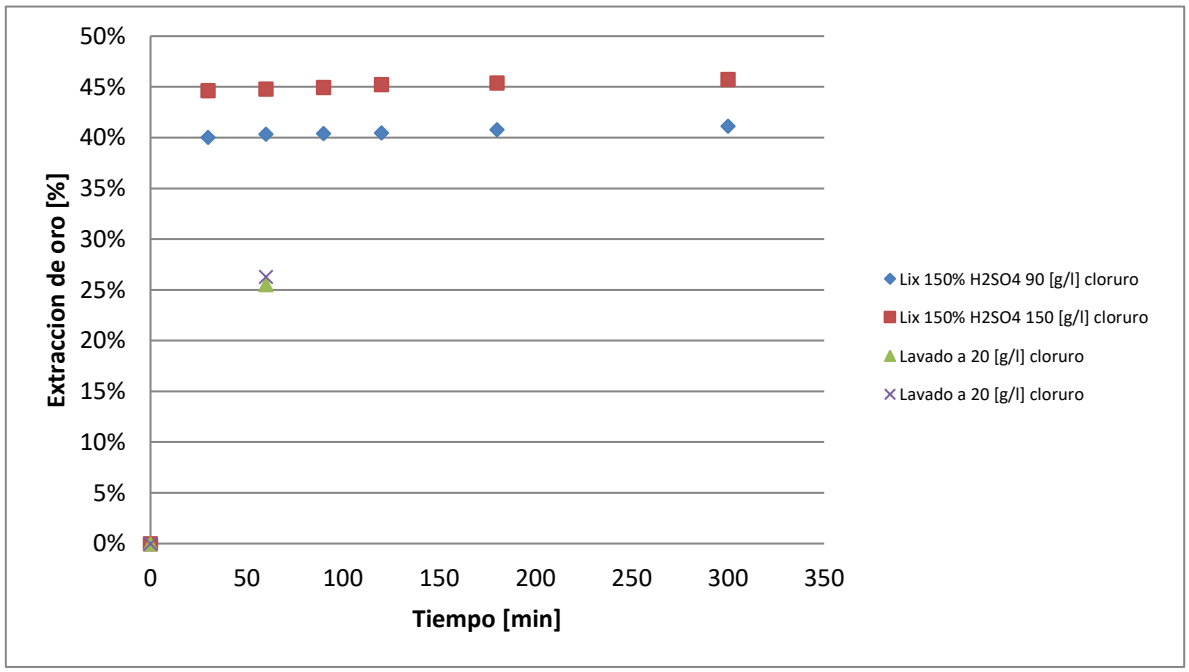


Figura 38. Curva de extracción de oro promedio de los duplicados realizados vs tiempo, para 10 días de pretratamiento, 150% consumo de ácido y lixiviación a 90 y 150 [g/l] de concentración de cloruro en solución lixiviante.

Para la extracción de plata mediante procesos de lixiviación a 90 y 150 [g/l] de concentración de cloruro presente en la solución lixiviante y lavados a una hora de

agitación a 400 RPM y 20 [g/l] de concentración de cloruro, los valores promedios de extracción de plata son presentados en la Figura 39, obteniéndose extracciones de 80 y 83 % para las lixiviaciones a concentraciones de cloruro de 90 y 150 [g/l] respectivamente. Dejando en claro que a mayores concentraciones de cloruro en la solución lixiviante se verifica un aumento en la extracción de plata, esto se debe al aumento en la formación de complejos $AgCl_2^-$ o $AgCl_3^{-2}$ ambos solubles en la solución lixiviante.

De la misma Figura 39 se verifican partir de los lavados realizados a 60 minutos y 20 [g/l] para el promedio de los duplicados, extracciones de plata de 62 y 63 % para las lixiviaciones realizadas a concentraciones de cloruro de 90 y 150 [g/l] respectivamente, al igual que para el caso del oro, los valores son similares debido a que los experimentos fueron realizados bajo el mismo pretratamiento químico a 150 % del consumo de ácido estándar.

A partir de los porcentajes de extracción obtenidos para los lavados y las respectivas lixiviaciones, se obtiene la incidencia del pretratamiento en la extracción de plata final obtenida median lixiviación a 90 y 150 [g/l], el porcentaje aportado a la extracción final de plata es de 78 y 75 % respectivamente. Dejando en claro la alta incidencia del pretratamiento sobre los porcentajes de extracción de plata finales obtenidos por lixiviación.

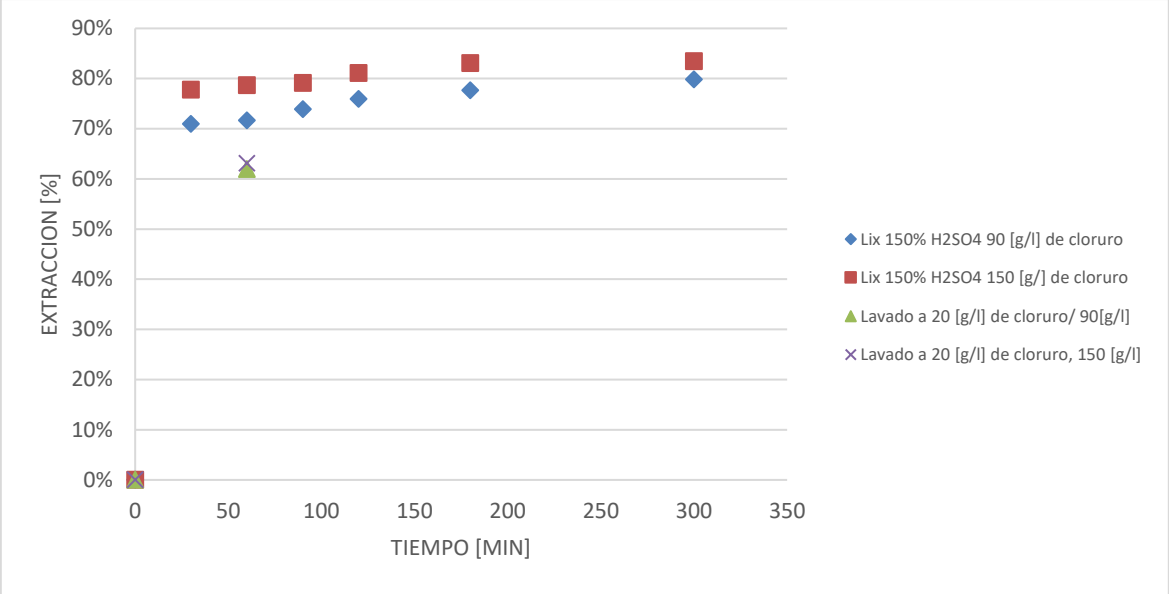


Figura 39. Curva de extracción de plata promedio de los duplicados realizados vs tiempo, para 10 días de pretratamiento, 150% consumo de ácido, lixiviación a 90 y 150 [g/l].

La variación en el tiempo de los pH y potenciales se muestra en la Figura 40 y Figura 41 respectivamente, donde se muestran los valores obtenidos para las lixiviaciones realizadas a 90 y 150 [g/l] de concentración de cloruro en solución lixiviante, verificándose una variación máxima de 0,2 en pH, esto debido a que se controló rigurosamente con el fin de mantener la solución a un pH 1 con un error de +/- 0,1. Para el caso de los potenciales se verifica que estos disminuyen a medida que avanza el tiempo de lixiviación, teniendo esto incidencia en los porcentajes de extracción de oro y plata, ya que se verifican variaciones muy pequeñas en la extracción para mayores tiempos de exposición.

Por medio de la utilización de los puntos obtenidos para ambas figuras (Figura 40 y Figura 41), es posible encontrar a partir de estos, la zona de trabajo en los respectivos diagramas de Pourbaix para la plata y el oro, dichas zonas se muestran en la Figura 42 y Figura 43, respectivamente, donde se verifican además las especies estables presentes tanto en solución como precipitados, correspondiendo para el caso de la plata a las especies AgCl y $AgCl_2^-$. Mientras que para el caso del oro se verifica la formación de los compuesto $AuCl_2^-$ y $AuCl_4^-$, pero como se explicó anteriormente en el capítulo 2.14 y en la reacción (25), la estabilidad del complejo

auroso es prácticamente nula en soluciones cloruradas, siendo este oxidado al complejo áurico que presenta una amplia zona de estabilidad, la cual se amplía al disminuir las concentraciones de oro y aumentar las concentraciones de cloruro en solución, teniéndose una concentración de oro presente en solución del orden de 10^{-6}.

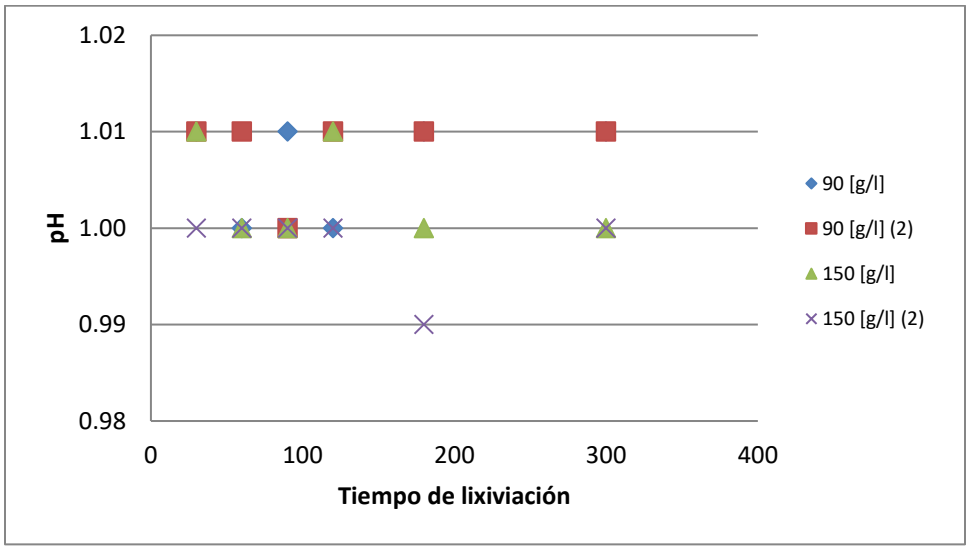


Figura 40. Variación de pH en el tiempo de lixiviación.

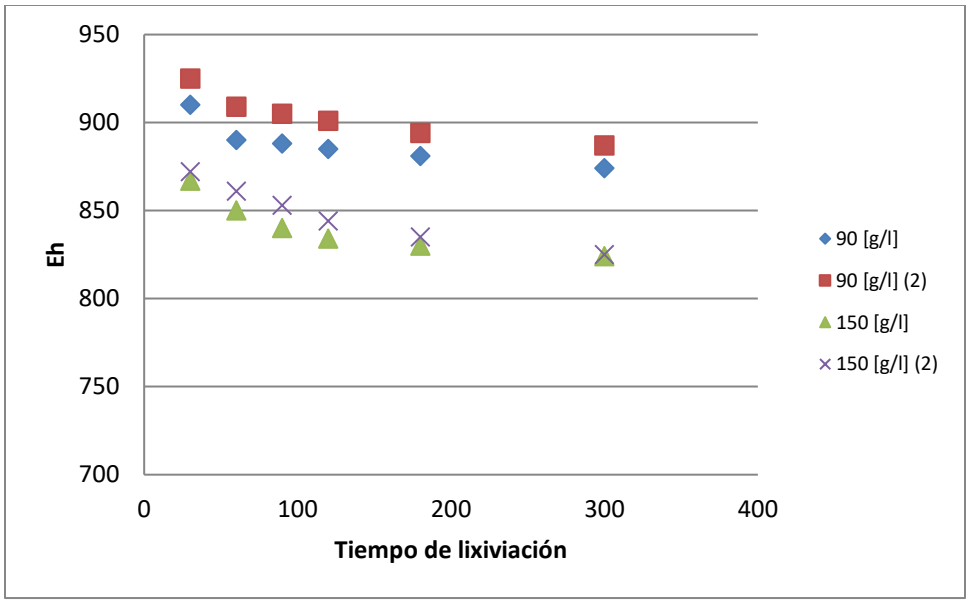


Figura 41. Variación de Eh en el tiempo de lixiviación.

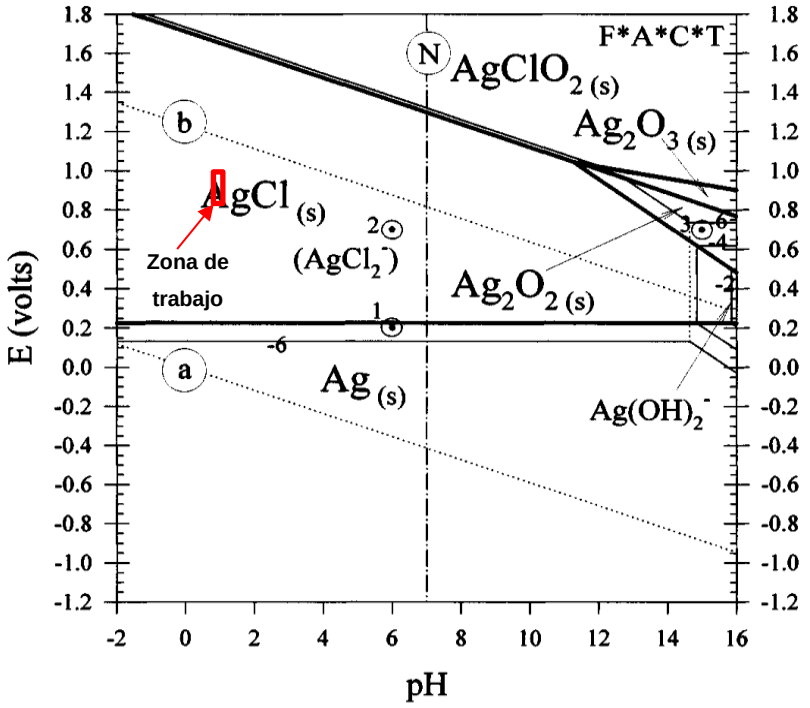


Figura 42. Diagrama de pourbaix a 25 °C y a concentración 1 [m] de Cl^-, se incluye la zona de trabajo obtenida mediante las variaciones de Eh y pH en el proceso de lixiviación.

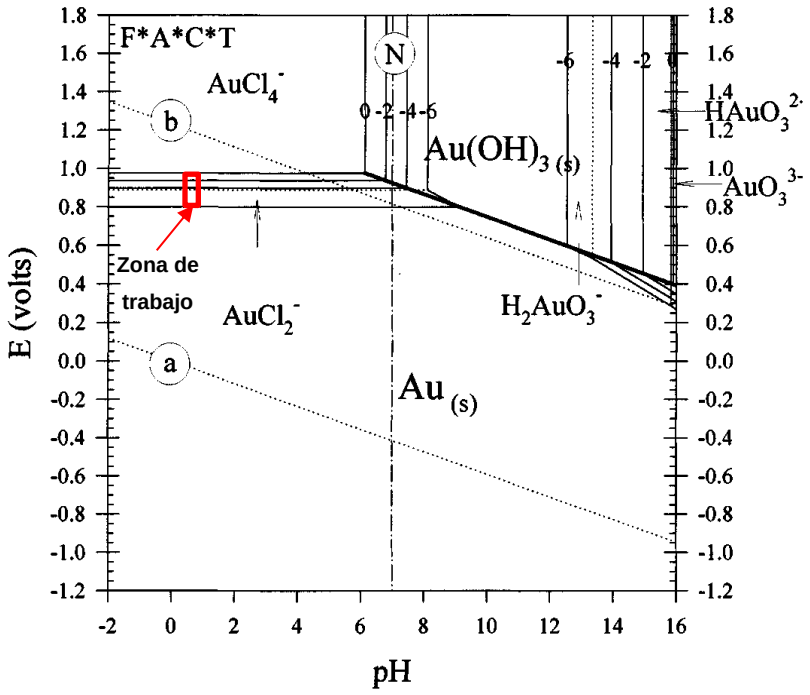


Figura 43. Diagrama de pourbaix para el sistema Au-Cl-H_2O a 25 °C, a concentración 1 [m] de Cl^- y concentraciones de Au a 10^{-6}, 10^{-4}, 10^{-2} y 1 [m], se incluye la zona de trabajo obtenida mediante las variaciones de Eh y pH en el proceso de lixiviación.

5.8 Pretratamiento a ripios de lixiviación.

Para determinar la factibilidad de un aumento en la recuperación global de oro, se realizó un pretratamiento de 5 días a un ripio obtenido a una lixiviación a 90 [g/l] de concentración de cloruro, posterior al pretratamiento se procedió a realizar una lixiviación corta de una hora y a 90 [g/l] de concentración de cloruro. Siendo el ripio resultante sometido a un proceso de copelación y posterior digestión acida para determinar la cantidad de oro remanente, presentando porcentajes de extracción global superiores al 84 % de oro. Es decir, se obtuvo una extracción de un 41% en la primera etapa de pretratamiento químico y lixiviación, más un 43% aproximado en una segunda etapa de pretratamiento químico y lixiviación al ripio obtenido en la primera etapa, completando un total de 10 días de pretratamiento combinado entre ambas etapas y 2 horas de lixiviación agitada donde se alcanzó una extracción comparable a los procesos de cianuración comúnmente utilizados. Para el caso de la plata en cambio, no se registran aumentos de extracción ya que la cuantificación se realizó mediante copelación directa a los ripios obtenidos y una posterior digestión acida, existiendo el problema de perdida de concentración de plata durante el proceso de copelación, por lo que la extracción global de este elemento se asume como el valor obtenido en la primera etapa de lixiviación donde ya se habían obtenido valores del orden de 80 % de extracción.

5.9 Balance másico.

Con el fin de corroborar los valores obtenidos mediante el proceso de lixiviación se desarrolló un proceso de cuantificación para oro y plata a los ripios obtenidos en la etapa de lixiviación. Estas cuantificaciones fueron realizadas mediante una copelación y posterior digestión acida para el caso del oro, como se detalla en el anexo IX, realizándose la cuantificación de oro mediante digestión acida y no por gravimetría debido a una disminución no medible de la plata adicionada para la realización del ensayo. Mientras que para la plata se realizó una digestión ácida directa a los ripios como se describe en el anexo X. La Tabla 16 muestra la diferencia entre la cantidad inicial presente en la muestra de cabeza y las cantidades obtenidas mediante las digestiones acidas de los ripios, los valores son expresados

en % de extracción permitiendo así su comparación con los valores obtenidos en la etapa de lixiviación, verificándose variaciones menores a un 5% en comparación a esta última.

Tabla 16. Balance global de oro y plata realizado en duplicado a los ripios, para lixiviación a 150 [%] H_2SO_4, 90 [g/l] de cloruro y 10 días de pretratamiento químico.

Pretratamiento químico [días]	Extracción [%]			
	oro (lavado a 20 [g/l])	oro	plata (lavado a 20 [g/l])	plata
5	27,20	37,70	63,60	79,90
10	25,50	41,10	63,20	79,10
15	26,50	39,90	76,40	80,40
20	27,50	38,00	79,10	84,60

Además, fueron realizados análisis por microscopia electrónica de barrido, para verificar la ocurrencia de partículas de oro y plata en algunos ripios obtenidos y obtener además un porcentaje de los elementos presentes, la Figura 45 muestra la presencia de elementos encontrados y la Tabla 17 muestra la cantidad en porcentaje de elementos encontrados en determinados puntos seleccionados como se muestra en la Figura 44, donde se analizó que podría existir presencia de oro y plata. Como se observa en la Tabla 17, existe una alta cantidad de plomo presente en la gran mayoría de los puntos seleccionados, la presencia de plomo y azufre enmascaran las lecturas de oro al tener amplitudes de onda muy similares en los extremos de su espectro, dificultando la búsqueda de partículas de oro cuando este se encuentra en una pequeña cantidad.

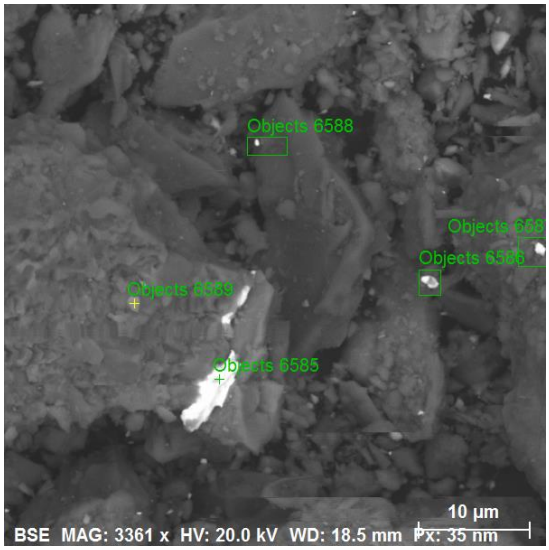


Figura 44. Puntos de análisis seleccionados a 3361X para un ripio obtenido por lixiviación a 90 [g/l] de cloruro, 150% consumo de ácido y 10 días de pretratamiento.

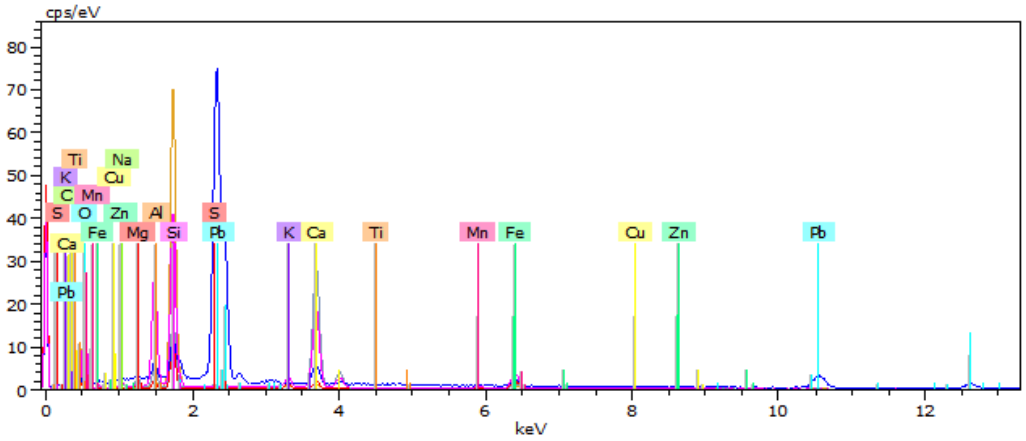


Figura 45 Espectrograma obtenido para la ventana de puntos analizados, donde se verifican los elementos presentes en los puntos seleccionados.

Tabla 17. Valores obtenidos en porcentaje para los distintos puntos seleccionados.

Norm. mass percent (%)

Spectrum	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Objects 6585	-	15.32	-	-	1.06	2.12	4.90	-	3.42	-	-	1.81	-	-	71.37
Objects 6586	5.15	39.25	-	1.74	3.09	17.55	0.05	3.27	5.75	0.42	1.52	16.77	1.51	3.93	-
Objects 6587	-	48.79	0.35	1.45	2.70	7.49	0.16	1.63	30.71	-	1.84	3.23	-	1.64	-
Objects 6588	-	46.17	0.18	-	0.68	39.75	-	0.49	1.54	-	-	2.60	-	-	8.58
Objects 6589	-	42.32	0.53	0.16	12.35	17.17	-	1.47	16.50	-	1.13	8.36	-	-	-
Mean value:	5.15	38.37	0.35	1.12	3.98	16.82	1.70	1.72	11.58	0.42	1.50	6.55	1.51	2.79	39.97

5.10 Lectura cloruro remanente.

Con el fin de determinar la cantidad de cloruro remanente en los PLS para los distintos días de pretratamiento y una concentración de 90 g/l de cloruro en solución lixiviante, se realizan experimentos potenciométrico siendo los resultados expuestos en la Tabla 18, donde se consideran las concentraciones de cloruro adicionadas en la etapa de pretratamiento químico y posterior etapa de lixiviación. Observándose que para las soluciones de lavados se tiene en promedio un 45 % del cloruro total adicionado remanente en solución, esto quiere decir que alrededor de un 55 % del cloruro adicionado reacciona o pequeña parte de este se pierde durante las etapas de pretratamiento y lixiviación. Para el caso de los PLS en cambio, se identifica que existe en promedio para los distintos días de pretratamiento un 52% de cloruro presente en base al total adicionado en todas las etapas realizadas, esto quiere decir que alrededor de un 48 % del total adicionado reacciona o de igual forma que para los lavados parte de este se pierde durante las distintas etapas realizadas. Las posibles pérdidas están asociadas a las etapas de roleo, deposito en los recipientes sellados y perdidas por emanación de gases.

Tabla 18. Lecturas de cloruro remanente en PLS y soluciones de lavado.

Lectura cloruro 90 [g/l]	g/l adicionados pretratamiento	gr/l lixiviación	Total gr/l en solución	gr/l medidos en muestra	% presente
5 días	47,66	90,00	137,66	62,01	45,04%
lavado 5 días	47,66	20,00	67,66	29,16	43,09%
10 días	47,66	90,00	137,66	65,78	47,78%
lavado 10 días	47,66	20,00	67,66	30,23	44,68%
15 días	47,66	90,00	137,66	74,36	54,02%
lavado 15 días	47,66	20,00	67,66	31,93	47,18%
20 días	47,66	90,00	137,66	85,24	61,92%
lavado 20 días	47,66	20,00	67,66	32,00	47,30%

5.11 Aplicación de un modelo cinético.

Las curvas de extracción obtenidas anteriormente, para la condición de 150% de consumo de ácido a 10 días de pretratamiento químico y 90 [g/l] de cloruro en

solución lixiviante agitada a 400 RPM por 5 horas. Fueron analizadas utilizando el modelo cinético del núcleo sin reaccionar. Como se muestra en el lado derecho de la Figura 46, mediante un análisis por microscopia electrónica de barrido, se puede apreciar el aumento de porosidades en la morfología de las partículas una vez realizado el proceso de lixiviación (comparación lado derecho vs izquierdo de la figura), esto corrobora la formación de elementos reaccionados alrededor de la partícula que contiene el elemento de interés, siendo justificada la aplicación del modelo propuesto. Mas imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido se pueden observar en el anexo XV En la Tabla 19 se muestran los valores obtenidos mediante la aplicación de dicho modelo para el caso del oro, mientras que la Tabla 20 muestra los valores para el caso de la plata. Los resultados obtenidos indican para ambos casos valores de $[t/\tau]$ mayores para el caso de una etapa controlada por la reacción química, donde τ representa el tiempo necesario para que exista un 100% de conversión de la partícula de interés y t el tiempo transcurrido para una determinada conversión.

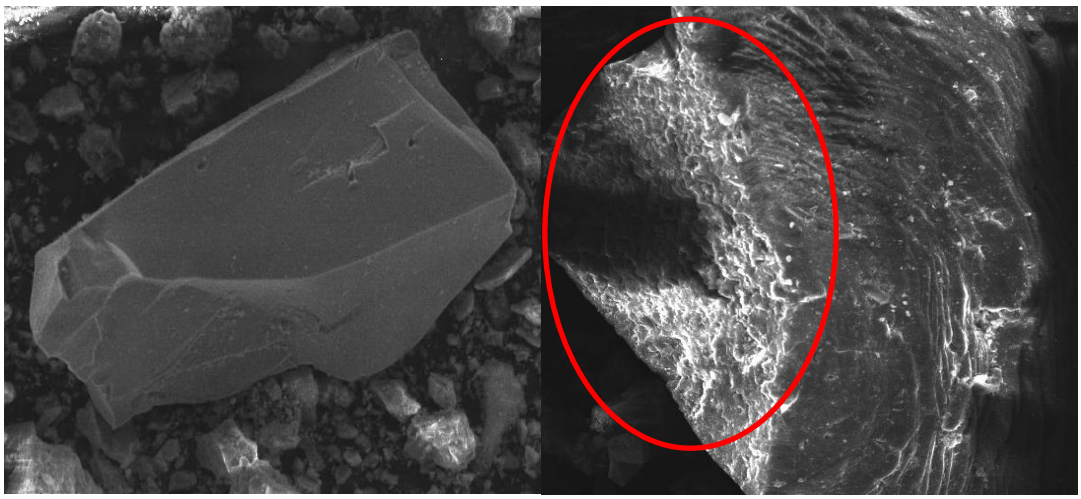


Figura 46. Morfología de una partícula a 698X presente en el mineral de cabeza a la izquierda, a la derecha a 700X se verifica en rojo el inicio de formación de porosidades alrededor de una partícula.

Tabla 19. Valores de *[t/τ]* en lixiviación de oro basado en modelo del núcleo sin reaccionar. A 150% H2SO4, 10 días de pretratamiento y 90 g/l de cloruro en solución lixiviante.

Tiempo [min]	Extracción [%]	Xb	Capa de elementos reaccionados *[t/τ]*	Reacción química *[t/τ]*
0	0%	0.00	0.00	0.00
30	40%	0.40	0.07	0.16
60	40%	0.40	0.07	0.16
90	40%	0.40	0.07	0.16
120	40%	0.40	0.07	0.16
180	41%	0.41	0.07	0.16
300	41%	0.41	0.07	0.16

Tabla 20. Valores de *[t/τ]* en lixiviación de plata basado en modelo del núcleo sin reaccionar. A 150% H2SO4, 10 días de pretratamiento y 90 g/l de cloruro en solución lixiviante.

Tiempo [min]	Extracción [%]	Xb	Capa de elementos reaccionados *[t/τ].*	Reacción química *[t/τ]*
0	0%	0.00	0.00	0.00
30	70%	0.70	0.25	0.33
60	70%	0.70	0.26	0.33
90	71%	0.71	0.27	0.34
120	72%	0.72	0.28	0.35
180	74%	0.74	0.30	0.36
300	77%	0.77	0.34	0.39

Teniendo en consideración que las partículas se encuentran en el seno del líquido y en un medio de lixiviación agitado, con el fin de determinar la incidencia y preponderancia de ambos controles, se procede a graficar el progreso de la reacción medido en función del tiempo necesario para una completa conversión de la partícula de oro y plata como se muestra en la Figura 47 y Figura 48 respectivamente, donde se observa que para ambos casos existe un claro control por parte de la reacción química, eso debido a que para alcanzar una misma fracción de conversión se requieren valores de *[t/τ]* mayores para las curvas de la reacción química en comparación a la perteneciente a capa de elementos

reaccionados. Definiéndose entonces para las extracciones de oro y plata, que las velocidades de reacción están controladas por la etapa de reacción química. De igual manera para el análisis cinético de la plata mostrado en la Figura 48 se infiere que la incidencia de los controles tiene una clara tendencia a cambiar (de control químico a difusional), ya que el control por difusión en la capa de elementos reaccionados posee una menor pendiente y para el punto máximo de $[t/\tau]$ se observa la cercanía de para ambos controles.

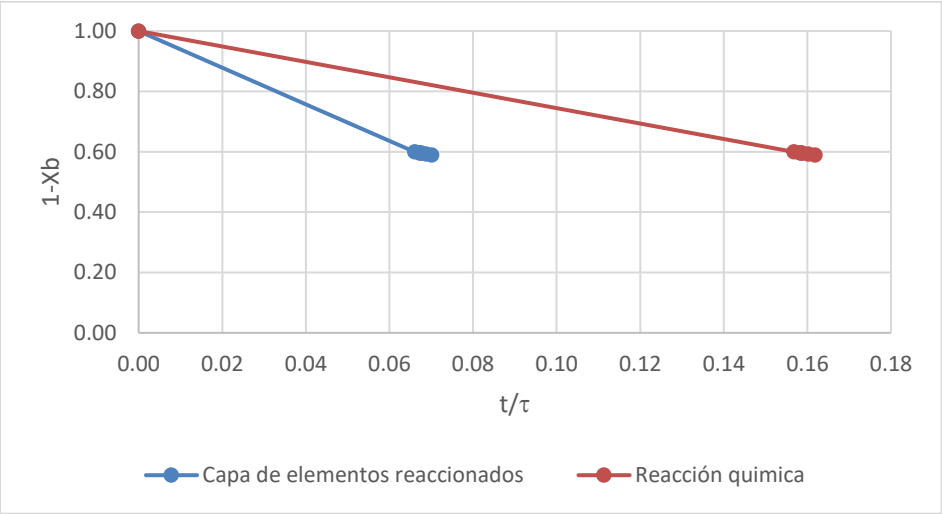


Figura 47. Progreso de la reacción de una sola panícula de oro esférica con el fluido circundante medido en función del tiempo necesario para la conversión completa.

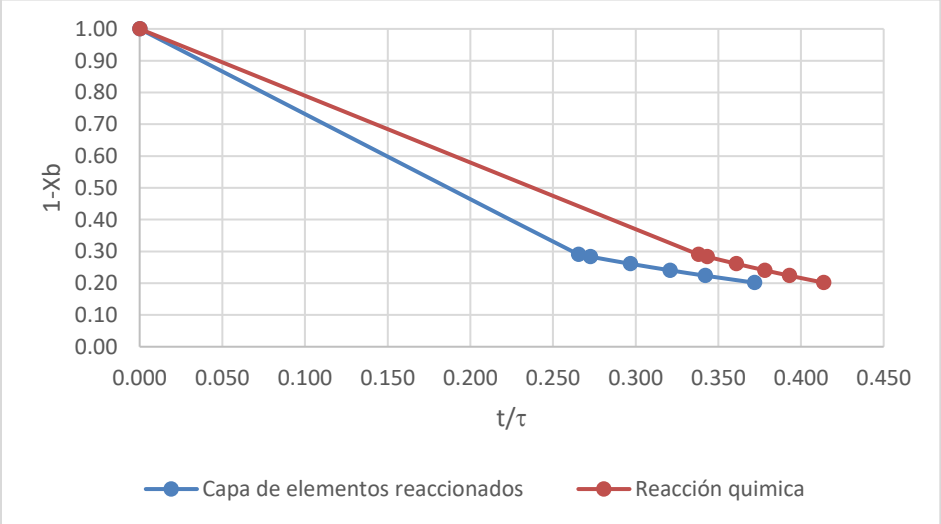


Figura 48. Progreso de la reacción de una sola panícula de plata esférica con el fluido circundante medido en función del tiempo necesario para la conversión completa.

Si se comparan los resultados obtenidos para $[t/\tau]$ para la cinética del oro obtenidos a distintos días de pretratamiento a un consumo de ácido del 150% y lixiviaciones a 90 [g/l] de concentración de cloruro en la solución lixiviante como se muestra en la Tabla 21, se infiere que a mayor tiempo de pretratamiento no existen variaciones destacables en el modelo cinético utilizado, esto debido a que para todos los casos se evidencia un mayor valor de $[t/\tau]$ para el control por reacción química, haciendo nula la incidencia de los días de pretratamiento sobre el modelo planteado. Mismo caso se observa para el caso de la plata como se muestra en la Tabla 22, donde ante un aumento en el tiempo de pretratamiento no se verifica un cambio en el tipo de control cinético obtenido mediante el modelo seleccionado, siendo la reacción química la etapa controlante para la plata al igual que para el caso del oro.

Para el caso del oro se puede ver en la Tabla 21, que las exposiciones a mayores tiempos de lixiviación, no tienen incidencia alguna en los valores de $[t/\tau]$ obtenidos mediante los experimentos realizados, esto debido a que no existe variación en los porcentajes de extracción de oro después de los 30 minutos. La incidencia del tiempo en los valores de $[t/\tau]$ para la plata mostrado en la Tabla 22, indica que a mayores tiempos de lixiviación existe un acercamiento entre los valores descritos anteriormente, lo cual se debe a un futuro cambio de la etapa controlante del proceso cinético, tal como se mostró en la Figura 48 para el experimento realizado a 10 días de pretratamiento a una concentración de 150% de consumo de ácido y una lixiviación a 90 [g/l] de cloruro en solución lixiviante.

Tabla 21. Valores de $[t/\tau]$ para la cinética del oro obtenidos para distintos días de pretratamiento a un consumo de ácido de 150% y una lixiviación a 90 [g/l] de cloruro.

Tiempo [min]	5 días		10 días		15 días		20 días	
	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	0.05	0.14	0.07	0.16	0.06	0.15	0.06	0.15
60	0.06	0.14	0.07	0.16	0.06	0.15	0.06	0.15
90	0.06	0.14	0.07	0.16	0.06	0.15	0.07	0.16
120	0.06	0.14	0.07	0.16	0.06	0.15	0.07	0.16
180	0.06	0.15	0.07	0.16	0.06	0.15	0.07	0.16
300	0.06	0.15	0.07	0.16	0.06	0.15	0.07	0.16

Tabla 22. Valores de $[t/\tau]$ para la cinética de la plata obtenidos para distintos días de pretratamiento a un consumo de ácido de 150% y una lixiviación a 90 [g/l] de cloruro.

Tiempo [min]	5 días		10 días		15 días		20 días	
	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	0.32	0.38	0.27	0.34	0.32	0.38	0.31	0.37
60	0.33	0.38	0.27	0.34	0.33	0.38	0.34	0.39
90	0.33	0.39	0.30	0.36	0.34	0.39	0.35	0.40
120	0.35	0.40	0.32	0.38	0.34	0.39	0.39	0.42
180	0.36	0.41	0.34	0.39	0.35	0.40	0.40	0.43
300	0.38	0.42	0.37	0.41	0.36	0.41	0.43	0.45

Por medio de los resultados de $[t/\tau]$ para el caso del oro obtenidos para 10 días de pretratamiento y consumos de ácido de 100 y 300% para lixiviaciones a 50 y 120 [g/l] de cloruro en la solución lixiviante, tal como se muestran en la tabla Tabla 23,

se infiere que el aumento en los consumos de ácido utilizados en la etapa de pretratamiento y las concentraciones de cloruro utilizadas en la etapa de lixiviación, no tienen incidencia sobre un cambio en los tipos de control cinético obtenidos mediante el modelo seleccionado, pero si influyen en un aumento de los valores de $[t/\tau]$ al elevarse las cualquiera de las concentraciones mencionadas con anterioridad.

Para el caso de la plata los valores de $[t/\tau]$ registrados bajo las mismas condiciones que para el oro se muestran en la Tabla 24, donde se observa que ante el aumento tanto de los consumos de ácido utilizados en la etapa de pretratamiento y las concentraciones de cloruro implementadas en la etapa de lixiviación, se obtiene una proximidad en los valores de ambas etapas controlantes, esto indica que a mayores concentraciones se alcanza el punto donde se verifica un cambio de la etapa que controla el proceso cinético de la extracción de plata, pasando de un control por reacción química a uno por difusión a través de los elementos reaccionados depositados sobre la partícula que contiene el elemento de interés.

Para el análisis de la incidencia sobre la cinética ante la variación de los consumos de ácido y concentraciones de solución lixiviante, se seleccionaron los extremos para el caso de los consumos de ácido debido a que los experimentos intermedios presentaban la misma tendencia explicada anteriormente, mientras que para el caso de las concentraciones de lixiviación se seleccionó 50 [g/l] en lugar de 10 [g/l] debido a que los experimentos de esta última fueron realizados a distintos tiempos de lixiviación y no podían ser comparados con la concentración de cloruro en solución lixiviante a 120 [g/l].

Tabla 23. Valores de $[t/\tau]$ para la cinética del oro obtenidos a 10 días de pretratamiento para un consumo de ácido de 100% y 300% para una lixiviación a 50 [g/l] y 120 [g/l] de cloruro.

Tiempo [min]	Lixiviación a 50[g/l]				Lixiviación a 120[g/l]			
	100% consumo ácido		300% consumo ácido		100% consumo ácido		300% consumo ácido	
	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
120	0.01	0.07	0.07	0.16	0.04	0.12	0.08	0.18
240	0.02	0.07	0.07	0.16	0.04	0.12	0.10	0.19

Tabla 24. Valores de $[t/\tau]$ para la cinética de la plata obtenidos a 10 días de pretratamiento para un consumo de ácido de 100% y 300% para una lixiviación a 50 [g/l] y 120 [g/l] de cloruro.

Tiempo [min]	Lixiviación a 50[g/l]				Lixiviación a 120[g/l]			
	100% consumo ácido		300% consumo ácido		100% consumo ácido		300% consumo ácido	
	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$	Capa elementos reaccionados $[t/\tau]$	Reacción Química $[t/\tau]$
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
120	0.13	0.22	0.40	0.43	0.28	0.35	0.42	0.45
240	0.15	0.24	0.40	0.43	0.31	0.37	0.49	0.49

CAPITULO 6. CONCLUSIONES.

Por medio de la adición de cloruro de sodio, nitrato de sodio y ácido sulfúrico en una etapa de pretratamiento químico, se logró alcanzar extracciones de oro y plata (48 y 87 % respectivamente como máximas extracciones) comparables a los procesos de cianuración utilizados generalmente para la extracción de estos metales, por lo tanto, se cumple la hipótesis planteada para el presente trabajo.

Mediante la aplicación del procedimiento EMELA se estableció que los aumentos en las concentraciones de sales oxidantes para una etapa de pretratamiento químico, tienen alta incidencia en los porcentajes de extracción de oro y plata obtenidos en las lixiviaciones posteriores, alcanzándose mayores extracciones de ambos elementos ante el incremento de sales oxidantes y ácido sulfúrico adicionado. Debiéndose principalmente a la destrucción o aumento en la disolución de las matrices que encapsulan el oro y la plata. La influencia de la etapa de pretratamiento químico, es aproximadamente un 60 [%] de la extracción total de oro y un 77 [%] para la extracción total de plata.

Del mismo modo se determinó que los días a los que se expone el mineral a pretratamiento, no tienen gran impacto en los porcentajes de extracción de oro y plata obtenidos en una posterior lixiviación. Haciéndose irrelevante la sobre exposición a mayores tiempos de reposo que 10 días, debido a una posible pasivación sobre las matrices encapsuladoras de los metales de interés.

La concentración de cloruro en la solución lixiviante tiene alta influencia en los porcentajes de extracción de oro y plata por lixiviación agitada, obteniéndose mayores extracciones de ambos elementos a medida que se aumentan las concentraciones de cloruro en la solución lixiviante, esto debido a los altos potenciales obtenidos durante el proceso (aunque ante el aumento de concentraciones se verifica una disminución de potencial), encontrándose en todo momento en la zona de oxidación de Au° a Au (III), siendo este último acomplejado por los iones cloruros presentes en la solución formando $AuCl_4^-$. Para el caso de la

plata en cambio, mayores concentraciones de cloruro aseguran la solubilidad de las especies de plata formadas ($AgCl_2^-$, $AgCl_3^{-2}$), evitando así la precipitación de cloruro de plata (AgCl) que conlleva una disminución en los porcentajes de extracción del elemento.

A su vez una mayor cantidad de horas de exposición del mineral pretratado al proceso de lixiviación no tienen mayor incidencia en los porcentajes de extracción de oro, ya que la mayoría de recuperación obtenida se verifica durante la primera media hora de lixiviación agitada, evidenciándose que la reacción de acomplejamiento ocurre rápidamente sobre las zonas donde el oro se encuentra expuesto o la matriz que lo ocluye presenta fácil disolución, luego de esta primera media hora se presenta un control de tipo químico al no poder disolver las matrices que contienen el oro restante. Para el caso de la plata en cambio, mayores tiempos de lixiviación aseguran un incremento en los porcentajes de extracción, alcanzando un punto donde la preponderancia de la etapa controlante química y difusional se equiparán para luego dar paso a un control difusional.

Una etapa adicional de pretratamiento a los ripios obtenidos, asegura un mayor porcentaje de extracción de oro mediante una breve lixiviación agitada de una hora, alcanzándose recuperaciones globales por lixiviación agitada cercanas al 84 [%] del metal áureo (41% en primera instancia y 43% para el ripio pretratado). Dejando en claro la rápida velocidad que tiene la reacción entre el oro y el cloruro cuando estos se pueden poner en contacto.

CAPITULO 7. RECOMENDACIONES.

Tener en consideración que, a mayores adiciones de sales oxidantes y ácido sulfúrico en la etapa de pretratamiento químico, la masa efectiva de mineral adicionada a la etapa de lixiviación será menor, por lo que se debe tener el balance másico de la primera etapa para determinar cuál es el valor másico correcto para cada condición. O realizar todas las lixiviaciones manteniendo como condición una misma cantidad de mineral de cabeza adicionado a la etapa de lixiviación.

Realizar la determinación de oro extraído mediante un proceso de copelación, ya que las lecturas de muestras tomadas en la etapa lixiviante presentan alteraciones, que pueden ser provocadas por algún complejo formado.

Realizar análisis cinético a tiempos de lixiviación menores a 30 minutos, con el fin de determinar una cinética apropiada, de igual manera es necesario realizar experimentos a distintas temperaturas, con el fin de determinar la energía de activación y corroborar el modelo cinético seleccionado.

Realizar corrección a la reacción de pretratamiento, ya que la relación estequiométrica que se presenta entre el ácido clorhídrico y nítrico es de 3:1 pero para una correcta formación de agua regia se requiere que estos ácidos se encuentren en relación 3:1 volumétrica, esta corrección podría asegurar una mejor extracción de oro.

Mejorar el método de adición de sales oxidantes y ácido sulfúrico en la etapa de pretratamiento, asegurando un mayor contacto con el mineral de cabeza, para mejorar así los porcentajes de extracción de oro al lograr una mayor disolución de las matrices que ocluyen el elemento de interés.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Juan Cristóbal Ciudad, 2008, “Minería de oro en Chile: historia, desarrollo reciente y perspectivas futuras”.

[2] Servicio nacional de geología y minería, “Anuario de la Minería de Chile 2015”, pág. 42-48.

[2] Palacios C. Severo, “Lixiviación de menas auríferas con sales oxidantes en medio ácido mediante el proceso severo”, pág. 1-29.

[3] J. Ipinza, K, Sonnleitner, J. Ibañez, J, Flaquer, O, Engdalh, mayo 2016, “ensayo emela® para evaluar el efecto del pre-tratamiento de minerales refractarios a la lixiviación ácida”.

[4] Alexander Beltrán Aguilar,”Lixiviación de mineral aurífero con sales oxidantes en medio ácido”, pág. 19-46

[5] Esteban M. Domic M., “Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones”, pág. 187-213.

[6] Alvaro Paitan Q. Perú 2011, “Refractariedad del oro”.

[7] Oscar Delgado-Álvaro Mendoza, Bucaramanga 2006, “Activación con molienda mecánica como pretratamiento en la cianuración de minerales refractarios de oro”, pág. 14-28

[8] Octave Levenspiel, “Ingenieria de las reacciones químicas”, Tercera edición, 2004. Pag. 566-580.

[10] John O. Marsden and C. lain House, “The chemestry of gold extraction”,

[11] S. Syed, Arabia Saudita 2011, “Recovery of gold from secondary sources-A review”. Pag 33-35.

[12] A. Palomino- O. Ramos, Lima 2008, “Evaluación en la recuperación del oro y plata a partir de minerales sulfurados en una matriz de cuarzo”. Universidad Nacional de San Marcos.

[13] Zhang, H. y D.B dreisinger. 2002, “The adsorption of gold and copper onto ion-exchange resins from ammoniacal thiosulfate solutions”. Volumen 66. Pag 67-76.

[14] Nicol, M.J., y G. O’Malley. 2002. “Recovering gold from thiosulfate Leach pulps via ion Exchange. Journal of Metals. Pag 44-46.

[15] M. N. Lehmann, S. O’Leary and J.G. Dunn, 1999 Australia, “An evaluation of pretreatments to increase gold recovery from a refractory ore containing arsenopyrite and pyrrhotite” Pag 3-7

[16] M. Ghobeiti Hasab, F. Rashchi and Sh. Raygan, 2014 Iran, “Kinectic studies for gold leaching of refractory sulfide concéntrate by chloride-hypochlorite solution” Pag 5-10

[17] W.T. Thompson and M.H. Kaye, Canada 2000, “Pourbaix diagrams for multielement systems”, Pag 129-130.

[18] N. Iglesias, F. Carranza y I. Palencia, “La biolixiviación como pretratamiento de menas auríferas refractarias en matriz de sulfuros”, Rev. Metal. Madrid, 34(1), 1998, Pag 30.

[19] Adamnson R.J., Johannesburgo 1972, Gold Metallurgy in South Africa.

[20] Robert M. Smith y Arthur E. Martell, Critical stability constants volume 4: inorganic complexes, Springer Science+Business Media New York 1976. Pag 104-113.

[21] Dr. Jesús Sanz Asensio, Editorial visión libros, 2014, “Química. equilibrios químicos. teoría, ejercicios resueltos y prácticas.” Pag 253-254.

[22] Juan A. Conesa Ferrer, Universidad de Alicante, “Reacciones Sólido fluido no catalíticas”.

ANEXOS

I. Potenciales estándar para las semi reacciones de reducción de los complejos de oro.

Half-Reaction	Standard Potential, E^0 (V)
Au(I)/Au(0)	
$Au^+ + e \rightarrow Au$	1.68 to 1.83
$Au(CN)_2^- + e \rightarrow Au + 2CN^-$	−0.65 to −0.57
$AuCl_2^- + e \rightarrow Au + 2Cl^-$	1.154
$AuBr_2^- + e \rightarrow Au + 2Br^-$	0.960
$AuI_2^- + e \rightarrow Au + 2I^-$	0.578
$AuI + e \rightarrow Au + I^-$	0.530
$Au(SCN)_2 + e \rightarrow Au + 2SCN^-$	0.604 to 0.662
Au(III)/Au(0)	
$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1.42 to 1.52
$AuCl_4^- + 3e \rightarrow Au + 4Cl^-$	0.994 to 1.002
$AuBr_4^- + 3e \rightarrow Au + 4Br^-$	0.854
$AuI_4^- + 3e \rightarrow Au + 4I^-$	0.56
$Au(SCN)_4^- + 3e \rightarrow Au + 4SCN^-$	0.636
Au(III)/Au(I)	
$Au^{3+} + 2e \rightarrow Au^+$	1.36
$AuCl_4^- + 2e \rightarrow AuCl_2^- + 2Cl^-$	0.926
$AuBr_4^- + 2e \rightarrow AuBr_2^- + 2Br^-$	0.802
$AuI_4^- + 2e \rightarrow AuI_2^- + 2I^-$	0.55
$Au(SCN)_4^- + 2e \rightarrow Au(SCN)_2^- + 2SCN^-$	0.604 to 0.623

II. Obtención densidad aparente.

- Masar una probeta de 250 ml.
- Introducir mineral hasta tres cuartos del volumen de la probeta, manteniendo el extremo superior en un ángulo de 45°.
- Golpear la probeta fuertemente, con el fin de ordenar las partículas de mineral dentro de esta.
- Medir el volumen ocupado por el mineral.
- Masar la probeta junto al mineral
- Obtener la densidad aparente mediante la siguiente ecuación:

$$\cdot \rho_{ap} = \frac{masa\ mineral}{volumen\ total}$$

III. Obtención densidad absoluta.

- Masar picnómetro limpio y seco.
- Llenar el picnómetro con mineral hasta un tercio del volumen y pesar.
- Agregar agua al picnómetro hasta completar su volumen, procurando que no queden gotas adheridas al mineral y pesar.
- Lavar y secar el picnómetro.
- Agregar agua al picnómetro hasta completar el volumen y luego pesar.
- La densidad absoluta se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_{abs} = \frac{C - A}{B + C - (A + D)} \; x \; \rho H_2 O$$

A = Masa del picnómetro limpio y seco.

B = Masa del picnómetro con agua.

C = Masa del picnómetro con mineral.

D = Masa del picnómetro con mineral y agua.

IV. Obtención humedad natural

- Masar 100 g de mineral (realizar duplicado)
- Secar el mineral en estufa durante 2 horas a 105ºC.
- Secar y colocar en desecador durante 1 hora y luego pesar.
- La humedad natural se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$H = \frac{M_N - M_S}{M_S} \cdot 100$$

M_N = Masa mineral natural.

M_S = Masa mineral seco.

V. Obtención humedad de impregnación

- Contactar 50 [g] de mineral con agua en un vaso precipitado, dejando 50% de sólidos.
- Agitar durante 20 minutos.

- Filtrar en embudo de vidrio usando papel filtro previamente pesado.
- Dejar escurrir de forma natural durante 1 hora.
- Pesar el material filtrado.
- Descontar peso de papel filtro y mineral.
- La humedad de impregnación se obtiene con la siguiente formula:

$$Himp = \frac{Mimp - Mn - Mpf}{Mn}$$

Mimp = Masa total impregnada.

Mn = Masa mineral natural.

Mpf = Masa papel filtro.

VI. Obtención consumo de ácido estándar.

- Agregar 150 [ml] de agua destilada en un vaso precipitado.
- A continuación agregar 50 [g] de mineral.
- Agitar mecánicamente a 800 rpm.
- Con un gotario agregar ácido sulfúrico hasta llegar a pH 1.
- Contabilizar la cantidad de gotas agregadas.
- El consumo de ácido estándar se calcula mediante la siguiente formula:

$$C.A.[\frac{Kg}{Ton.mineral}] = \frac{N°gotas\ x\ V.gota\ x\ D,H_2SO_4\ x\ 1000}{M_m}$$

N°gotas = Numero de gotas adicionadas.

V.gota = Volumen por cada gota adicionada.

D, H_2SO_4 = Densidad ácido sulfúrico.

Mn = Masa mineral.

VII. Pretratamiento.

- Calcular la cantidad de reactantes necesarios en base al consumo de ácido estándar (nitrato y cloruro de sodio, ácido sulfúrico).
- Pesar 100 gramos de mineral.
- Pesar el cloruro y nitrato de sodio previamente calculado.
- Depositar el mineral y reactantes sobre el paño de roleo.
- Rolear para contactar la mayor cantidad de mineral con los reactantes.
- En una probeta verter el ácido sulfúrico necesario según estequiometria.
- Adicionar el ácido sulfúrico al mineral roleado.
- Rolear hasta la formación de glomeros, si fuese necesario adicionar agua desionizada, sin pasar la humedad de impregnación.
- Emplear un recipiente plástico previamente tarado para depositar el mineral pretratado.
- Pesar el recipiente con el mineral y posteriormente tapar el recipiente para evitar perdida de gases.
- Controlar diariamente la humedad del mineral, usando como referencia la variación másica.
- Humectar las muestras de ser necesario con agua a pH 1.
- Dejar reposar según días estipulados.

VIII. Lixiviación.

- Calcular la cantidad de cloruro de sodio necesario para la preparación de una solución lixiviante previamente determinada.
- Adicionar el cloruro a un vaso de precipitado con agua desionizada y ajustar el pH a 1.
- Conservar la solución lixiviante en un recipiente para su posterior utilización.
- Pesar 100 gramos de mineral pretratado.
- Añadir a un vaso de precipitado y adicionar la solución lixiviante.
- Agitar mecánicamente a rpm previamente definida.
- Medir EH y pH constantemente.

- Ajustar pH mediante la adición de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio de ser necesario.
- Registrar los valores de EH y pH cada vez que se tome una muestra.
- Una vez terminado el tiempo de lixiviación, se procede a filtrar la solución y almacenar el sólido remanente para posterior análisis.

IX. Copelación.

- Limpiar interior de horno de mufla
- Posicionar termocupla tipo k dentro del horno y conectar a un adquisidor de datos.
- Llevar temperatura hasta 1020 °C.
- Una vez alcanzada la temperatura se procede a ingresar un crisol con los siguientes reactivos previamente adicionados y homogenizados:

Detalle	Cantidad por Ensayo [g]
Mineral	25
Carbonato de Sodio Anhidro	30
Bórax Anhidro	15
Litargirio (PbO)	60
Sílice	10
Fluoruro de Calcio	1
Harina	3
Ag 5 [g/L] ($AgNO_3$)	4,5 ml

- A partir desde que el horno se vuelve a estabilizar a 1020 °C se debe esperar una hora para luego retirar y dejar enfriar.
- Posteriormente se debe romper el crisol para liberar desde el fondo de este, el regulo de plomo de la escoria.
- Una vez separado el regulo se coloca en una copela y se introduce nuevamente en el horno pero a 940 °C durante una hora.

- Una vez que se funda y volatilice todo el plomo presente y solo quede presente un botón de doré, se procede a retirar la copela del horno.
- El botón de doré debe ser digerido mediante la utilización de acido nítrico para disolver la plata en primera instancia y luego mediante agua regia para la disolución del oro.
- Las soluciones que contienen los metales de interés disueltos deben ser llevadas a espectrometría de absorción atómica.

X. Digestión acida para determinación de ley de oro y plata.

- Masar 5 gramos de mineral bajo malla #200 ASTM y depositar en un vaso de precipitado.
- Adicionar 40 [m] de agua regia, teniendo en consideración que su preparación se realiza mediante la mezcla de ácido clorhídrico y nítrico en proporción 3:1.
- Poner el vaso de precipitado con el mineral en contacto con agua regia en una placa de temperatura por una hora, calentando sobre 60°C para asegurar la efectividad del agua regia.
- Una vez pasado el tiempo de digestión, filtrar y aforar la solución pasante en un matraz de 50 [ml].
- Llevar a análisis de espectroscopia de absorción atómica para determinación de ley de oro y plata.

XI. Equipos y materiales.

- Chancador de mandíbula.
- Tamiz malla #80 y #200 ASTM.
- Partidor de rifles.
- Tamizador vibratorio.
- Equipo de espectrometría de adsorción atómica.
- Balanza analítica.
- Agitadores mecánicos de aspa.
- Vasos precipitados.

- pHmetro.
- EHmetro.
- Equipo difracción de rayos X.
- Estufa.
- Desecador.
- Tubos de ensayo para muestreo.
- Pipetas graduadas y aforadas.
- Bureta.
- Probetas.
- Receptáculo sellado para pre-tratamiento.
- Picnometro.
- Papel filtro.
- Embudo de Filtración.
- Bomba de filtrado.
- Matraz de kitasato.
- Copelas
- Crisoles
- Horno de resistencia eléctrica.

XII. Reactivos.

- Ácido sulfúrico.
- Cloruro de sodio.
- Nitrato de sodio
- Nitrato de plata.
- Nitrato de potasio.

XIII. Tablas de concentraciones obtenidas por lixiviación.

Tabla 25. PPM de oro obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 10 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido.

Tiempo [min]	100% H2SO4 [mg/L]	150% H2SO4 [mg/L]	200% (1) H2SO4 [mg/L]	200% (2) H2SO4 [mg/L]	250% H2SO4 [mg/L]	300% H2SO4 [mg/L]
30	0,28	0,36	0,47	0,43	0,53	0.64
60	0,28	0,36	0,47	0,45	0,53	0.64
90	0,28	0,36	0,47	0,46	0,54	0.64
120	0,28	0,37	0,47	0,46	0,54	0.64
180	0,28	0,37	0,48	0,46	0,54	0.64
240	0,28	0,37	0,48	0,46	0,54	0.64
300	0,28	0,37	0,48	0,46	0,55	0.64
390	0,28	0,37	0,48	0,47	0,55	0.64
480	0,29	0,37	0,48	0,47	0,56	0.64
600	0,29	0,38	0,48	0,47	0,56	0.65

Tabla 26. PPM de plata obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 10 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido.

Tiempo [min]	100% H2SO4 [mg/L]	150% H2SO4 [mg/L]	200% (1) H2SO4 [mg/L]	200% (2) H2SO4 [mg/L]	250% H2SO4 [mg/L]	300% H2SO4 [mg/L]
30	2,58	2,24	2,18	2,07	1,79	1,36
60	2,61	2,24	2,21	2,12	1,81	1,36
90	2,61	2,24	2,22	2,12	1,81	1,39
120	2,62	2,28	2,24	2,16	1,82	1,45
180	2,66	2,35	2,32	2,18	1,86	1,45
240	2,72	2,40	2,35	2,19	1,89	1,48
300	2,73	2,41	2,35	2,19	1,89	1,51
390	2,82	2,43	2,36	2,23	1,91	1,58
480	2,90	2,49	2,36	2,23	1,94	1,73
600	2,92	2,54	2,38	2,24	1,96	1,74

Tabla 27. PPM de oro obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 50 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido.

Tiempo [min]	100% H2SO4 [mg/L]	150% H2SO4 [mg/L]	200% (1) H2SO4 [mg/L]	200% (2) H2SO4 [mg/L]	250% H2SO4 [mg/L]	300% H2SO4 [mg/L]
120	0,37	0,39	0,51	0,52	0,60	0,74
240	0,37	0,40	0,52	0,52	0,65	0,75

Tabla 28. PPM de plata obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 50 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido.

Tiempo [min]	100% H2SO4 [mg/L]	150% H2SO4 [mg/L]	200% (1) H2SO4 [mg/L]	200% (2) H2SO4 [mg/L]	250% H2SO4 [mg/L]	300% H2SO4 [mg/L]
120	2,95	3,20	2,67	2,61	2,60	2,50
240	3,11	3,27	2,69	2,77	2,75	2,51

Tabla 29. PPM de oro obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 90 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido.

Tiempo [min]	100% H2SO4 [mg/L]	150% H2SO4 [mg/L]	200% (1) H2SO4 [mg/L]	200% (2) H2SO4 [mg/L]	250% H2SO4 [mg/L]	300% H2SO4 [mg/L]
120	0,58	0,70	0,80	0,79	0,85	0,87
240	0,58	0,70	0,80	0,80	0,86	0,88

Tabla 30. PPM de plata obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 90 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido.

Tiempo [min]	100% H2SO4 [mg/L]	150% H2SO4 [mg/L]	200% (1) H2SO4 [mg/L]	200% (2) H2SO4 [mg/L]	250% H2SO4 [mg/L]	300% H2SO4 [mg/L]
120	3,99	3,37	3,13	3,14	2,72	2,51
240	4,14	3,46	3,19	3,18	2,72	2,60

Tabla 31. PPM de oro obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 120 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido.

Tiempo [min]	100% H2SO4 [mg/L]	150% H2SO4 [mg/L]	200% (1) H2SO4 [mg/L]	200% (2) H2SO4 [mg/L]	250% H2SO4 [mg/L]	300% H2SO4 [mg/L]
120	0,59	0,71	0,77	0,82	0,83	0,82
240	0,59	0,72	0,82	0,84	0,86	0,87

Tabla 32. PPM de plata obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 120 [g/l] en solución lixiviante, 10 días de pretratamiento y distintos porcentajes de consumo de ácido.

Tiempo [min]	100% H2SO4 [mg/L]	150% H2SO4 [mg/L]	200% (1) H2SO4 [mg/L]	200% (2) H2SO4 [mg/L]	250% H2SO4 [mg/L]	300% H2SO4 [mg/L]
120	3,99	3,37	3,13	3,11	2,72	2,55
240	4,14	3,46	3,19	3,18	2,72	2,67

Tabla 33. PPM de oro obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 90 [g/l] en solución lixiviante, 150% de consumo de ácido y distintos días de pretratamiento.

Tiempo [min]	5 días (1) [mg/L]	5 días (2) [mg/L]	15 días (1) [mg/L]	15 días (2) [mg/L]	20 días (1) [mg/L]	20 días (2) [mg/L]
30	0,68	0,67	0,69	0,71	0,73	0,70
60	0,69	0,67	0,70	0,71	0,73	0,72
90	0,69	0,67	0,70	0,71	0,74	0,74
120	0,69	0,67	0,70	0,72	0,74	0,74
180	0,70	0,68	0,70	0,72	0,74	0,74
300	0,70	0,69	0,71	0,73	0,74	0,74

Tabla 34. PPM de plata obtenidas por lixiviación a determinados tiempos, una concentración de cloruro de 90 [g/l] en solución lixiviante, 150% de consumo de ácido y distintos días de pretratamiento.

Tiempo [min]	5 días (1) [mg/L]	5 días (2) [mg/L]	15 días (1) [mg/L]	15 días (2) [mg/L]	20 días (1) [mg/L]	20 días (2) [mg/L]
30	3,00	3,07	3,11	2,96	3,09	3,00
60	3,01	3,10	3,14	2,98	3,12	3,11
90	3,02	3,11	3,15	3,04	3,21	3,12
120	3,07	3,19	3,16	3,05	3,21	3,22
180	3,07	3,23	3,20	3,06	3,26	3,26
300	3,12	3,28	3,21	3,09	3,46	3,33

Tabla 35. PPM de oro obtenidas por lixiviación a un determinado tiempo, para concentraciones de cloruro de 90 y 150 [g/l] en solución lixiviante y 10 días de pretratamiento.

Tiempo [min]	90 [g/l] (1) [mg/L]	90 [g/l] (2) [mg/L]	150 [g/l] (1) [mg/L]	150 [g/l] (2) [mg/L]

30	0.74	0.73	0.81	0.82
60	0.74	0.74	0.82	0.82
90	0.74	0.74	0.82	0.83
120	0.74	0.74	0.83	0.83
180	0.75	0.74	0.83	0.83
300	0.76	0.75	0.83	0.84

Tabla 36. PPM de plata obtenidas por lixiviación a un determinado tiempo, para concentraciones de cloruro de 90 y 150 [g/l] en solución lixiviante y 10 días de pretratamiento.

Tiempo [min]	90 [g/l] (1) [mg/L]	90 [g/l] (2) [mg/L]	150 [g/l] (1) [mg/L]	150 [g/l] (2) [mg/L]
30	2,86	2.80	3.11	3.10
60	2,88	2.84	3.13	3.15
90	2,94	2.95	3.15	3.17
120	2,97	3.09	3.28	3.20
180	3,04	3.15	3.38	3.25
300	3,15	3.22	3.40	3.26

XIV. Figuras modelo cinético del núcleo sin reaccionar.

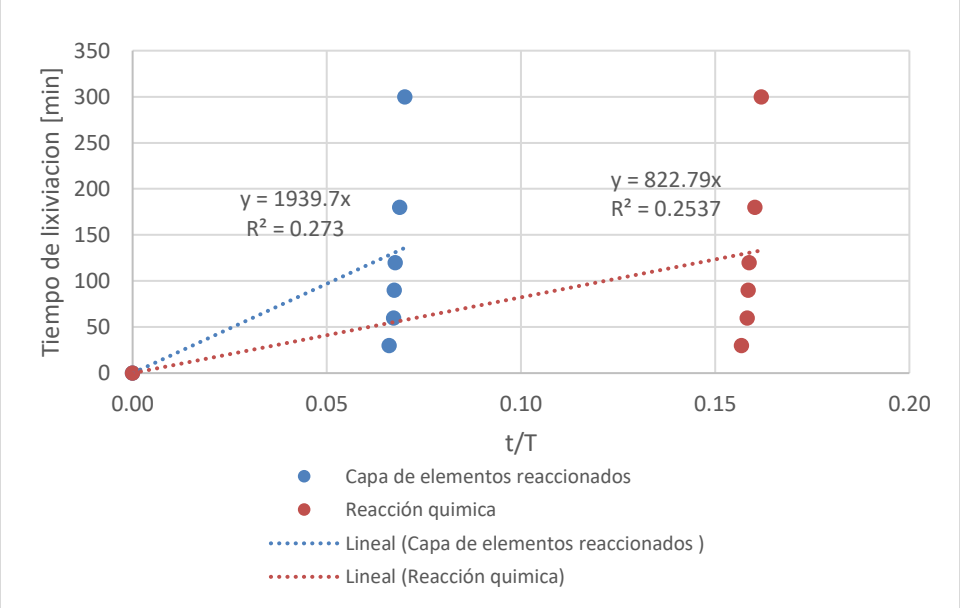


Figura 49. Tiempo de lixiviación vs t/T obtenido mediante el modelo cinético del núcleo sin reaccionar para la extracción del oro.

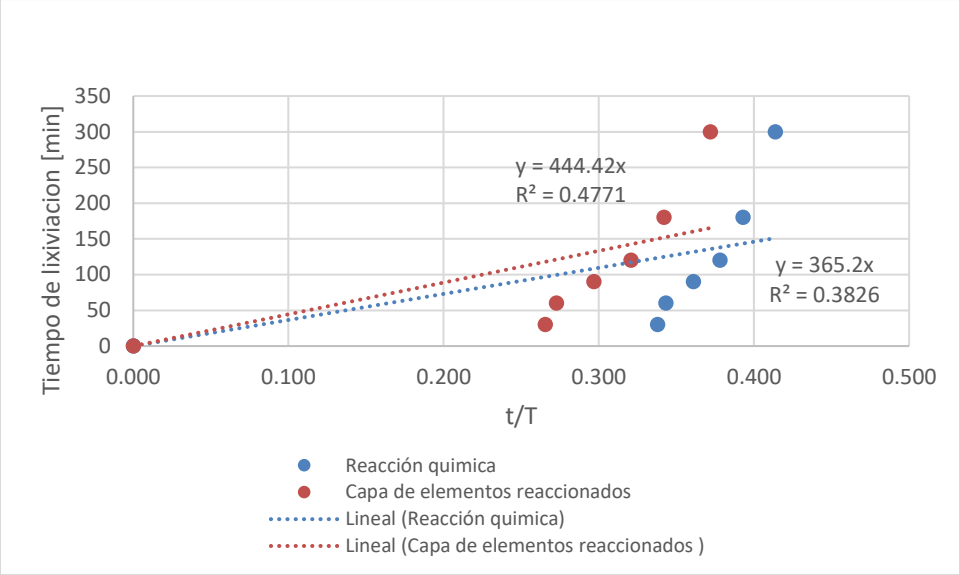


Figura 50. Tiempo de lixiviación vs t/T obtenido mediante el modelo cinético del núcleo sin reaccionar para la extracción del oro.

XV. Imágenes espectroscopia electrónica de barrido

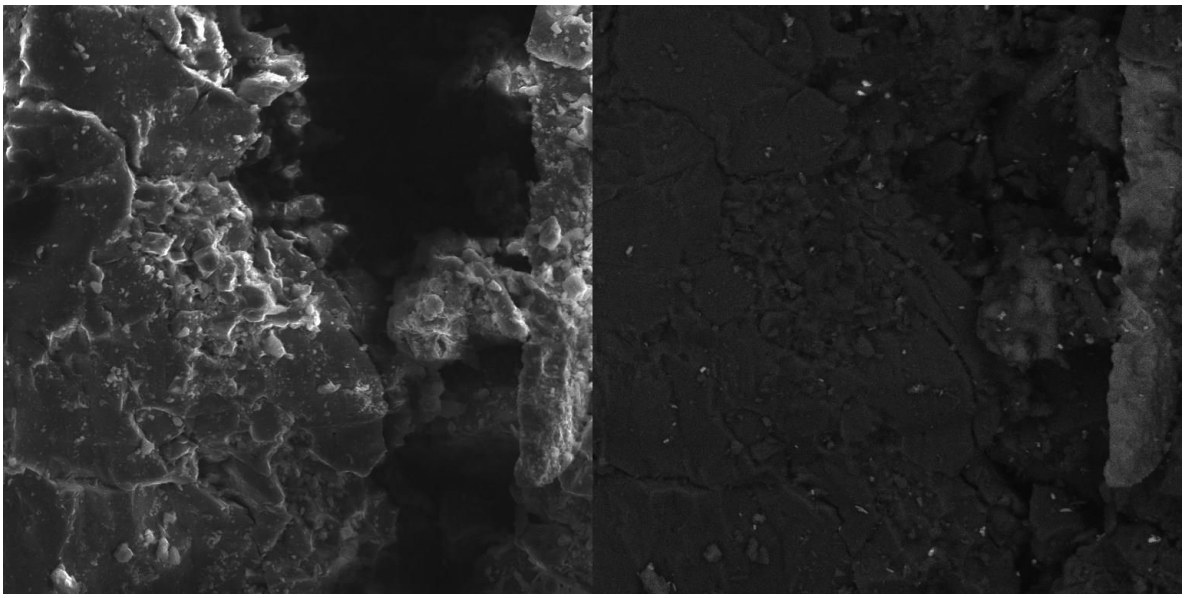


Figura 51 Imagen obtenida a 500X para un ripio obtenido por lixiviación, a la izquierda la morfología de las partículas mientras que a la derecha la imagen obtenida por cambios de densidades.

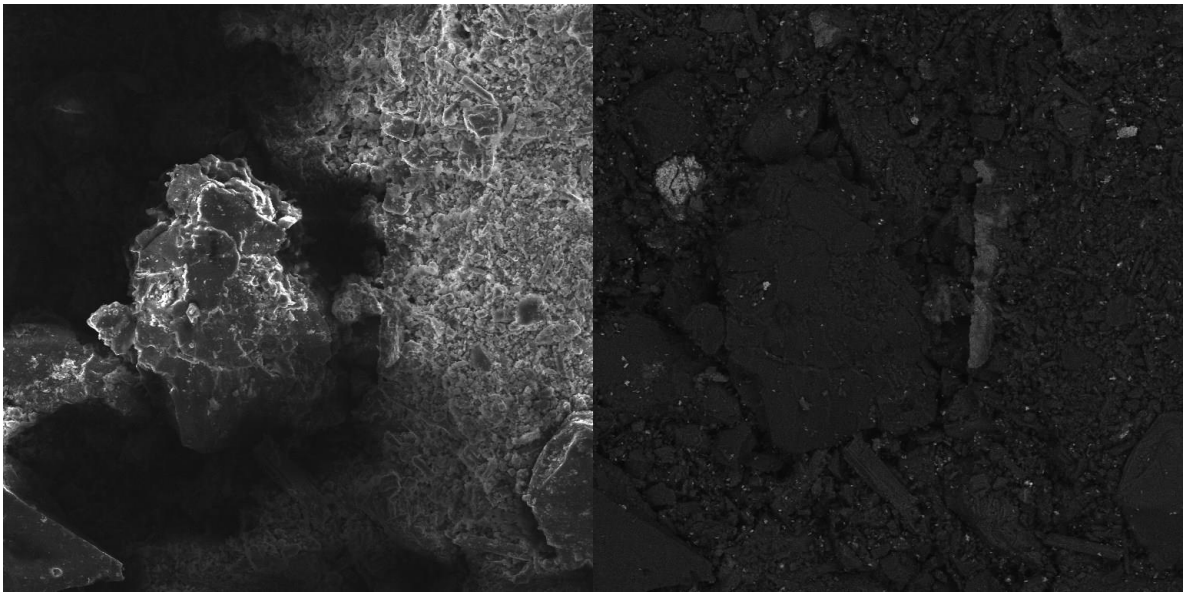


Figura 52. Imagen obtenida a 500X para un ripio obtenido por lixiviación, a la izquierda la morfología de las partículas mientras que a la derecha la imagen obtenida por cambios de densidades.

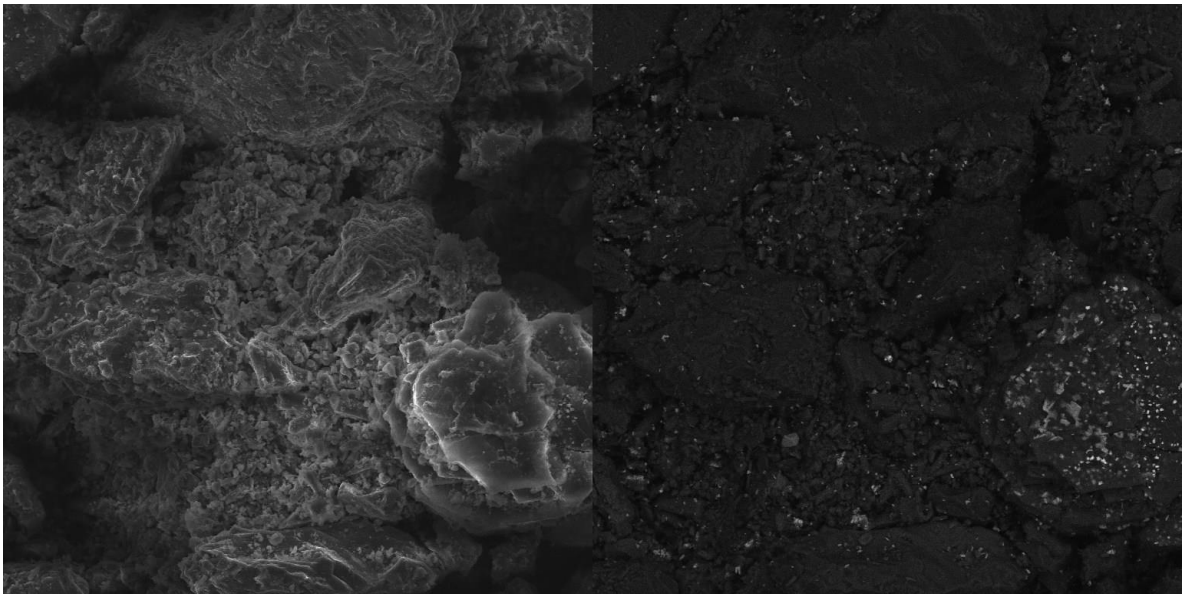


Figura 53 Imagen obtenida a 700X para un ripio obtenido por lixiviación, a la izquierda la morfología de las partículas mientras que a la derecha la imagen obtenida por cambios de densidades.