

NOTAS DE CLASE

PROGRAMA DE LA ASIGNATURA:

HIDROMETALURGIA APLICADA

LINEA DE METALES PRECIOSOS

Presentado por:

ANA CECILIA GAVIRIA C.  
OSCAR JAIME RESTREPO B.  
M. OSWALDO BUSTAMANTE R.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
SEDE MEDELLÍN  
FACULTAD DE MINAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES  
MEDELLÍN, JUNIO DE 2007.

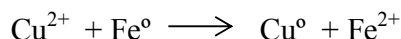
## CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 ASPECTOS GENERALES

La Metalurgia Extractiva es la rama de la ingeniería que involucra las operaciones asociadas al beneficio, concentración y extracción de metales y/o compuestos, aplicando las leyes de la mecánica y la termodinámica a las operaciones de reducción de tamaño, separación sólido/sólido, sólido/líquido. En general, la metalurgia extractiva se define como el arte de extracción mediante métodos físico - químicos; cuando estos métodos se desarrollan en medio acuoso, se define como HIDROMETALURGIA; cuando se desarrollan a altas temperaturas, tenemos a la PIROMETALURGIA y, por último la ELECTROMETALURGIA, corresponde a los métodos electrolíticos; aunque esta última se ubica generalmente integrada con la hidro y piro – metalurgia.

### 1.2 BREVE RESEÑA HISTÓRICA DE LA HIDROMETALURGIA

En el desarrollo de la humanidad frecuentes son las evidencias de la pirometalurgia como técnica para la obtención de metales como se referencia a través de la historia y prehistoria en la Edad de los Metales, hacia los años 4000 a 3000 AC. En cambio la Hidrometalurgia solo aparece referenciada bastante después, por lo que puede ubicarse dentro de la historia de la humanidad como reciente. Un primer reporte de la Hidrometalurgia se muestra en el libro escrito por el rey de Huian (Liu-An, perteneciente a la dinastía Han de China) en su libro “Huinancius”, reportado entre los años 100 AC, el cual referencia la transformación del hierro en cobre metálico al ponerlo en contacto con el sulfato de cobre o Calcantita; sin embargo, la Lixiviación como tal de los minerales de cobre, aparece referenciada en este mismo país hacia el siglo VII DC. El mundo occidental solo presenta reportes asociados a los desarrollos hidrometalúrgicos desde el siglo VII, cuando los alquimistas de la edad media, mostraron la transmutación de hierro en cobre al ponerlo en contacto con una solución de sulfato de cobre (vitriolo azul), hoy sabemos que la reacción es como se presenta a continuación, pero desconociendo la reacción, los alquimistas llegaron a pensar en la transmutación del hierro en cobre o en oro.



Entre los hechos más relevantes de la evolución de la Hidrometalurgia podemos citar:

- ✓ El descubrimiento en el siglo VIII, del *agua regia*, constituida por una mezcla de HCl – HNO<sub>3</sub>, en proporciones de 3:1 o de 5:2, como disolvente del oro, lo que permitió, la lixiviación de este metal valioso hasta finales del siglo XIX, cuando apareció el cianuro como alternativa.
- ✓ La producción de potasa, para la fabricación de jabones, obtenida de la lixiviación del la ceniza de la madera en agua y posteriormente evaporación a sequedad, durante el siglo XVIII.

- ✓ El siglo XIX, adquiere gran importancia para la historia de la Hidrometalurgia, puesto que aparecen los procesos extractivos para la lixiviación de metales preciosos empleando cianuro en medio alcalino, desarrollado por los hermanos William y Robert Forrest y el señor John MacArthur y, la lixiviación de bauxitas, para la obtención del hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), conocido con el nombre de su inventor el señor Kart J. Bayer.
- ✓ En el siglo XX frecuentes avances hidrometalúrgicos han sido reportados, tales como la lixiviación en pilas, la extracción por solventes, la electroobtención, las aplicaciones del carbón activado, la biooxidación seguida de lixiviación etc., además de las combinaciones de estos procesos, aplicados fundamentalmente a depósitos abandonados por su bajo contenido de mineral de interés.

### 1.3 APLICACIÓN DE LA HIDROMETALURGIA

La etimología de la palabra HIDROMETALURGIA proviene de la raíz “Hidro” y puede entonces decirse que es el arte y la ciencia de la extracción en un ambiente acuoso, de los metales desde los minerales y/o materiales que los contienen. Varios son las etapas que involucra un procesos hidrometalúrgico, tal y como se presenta en la Figura 1.

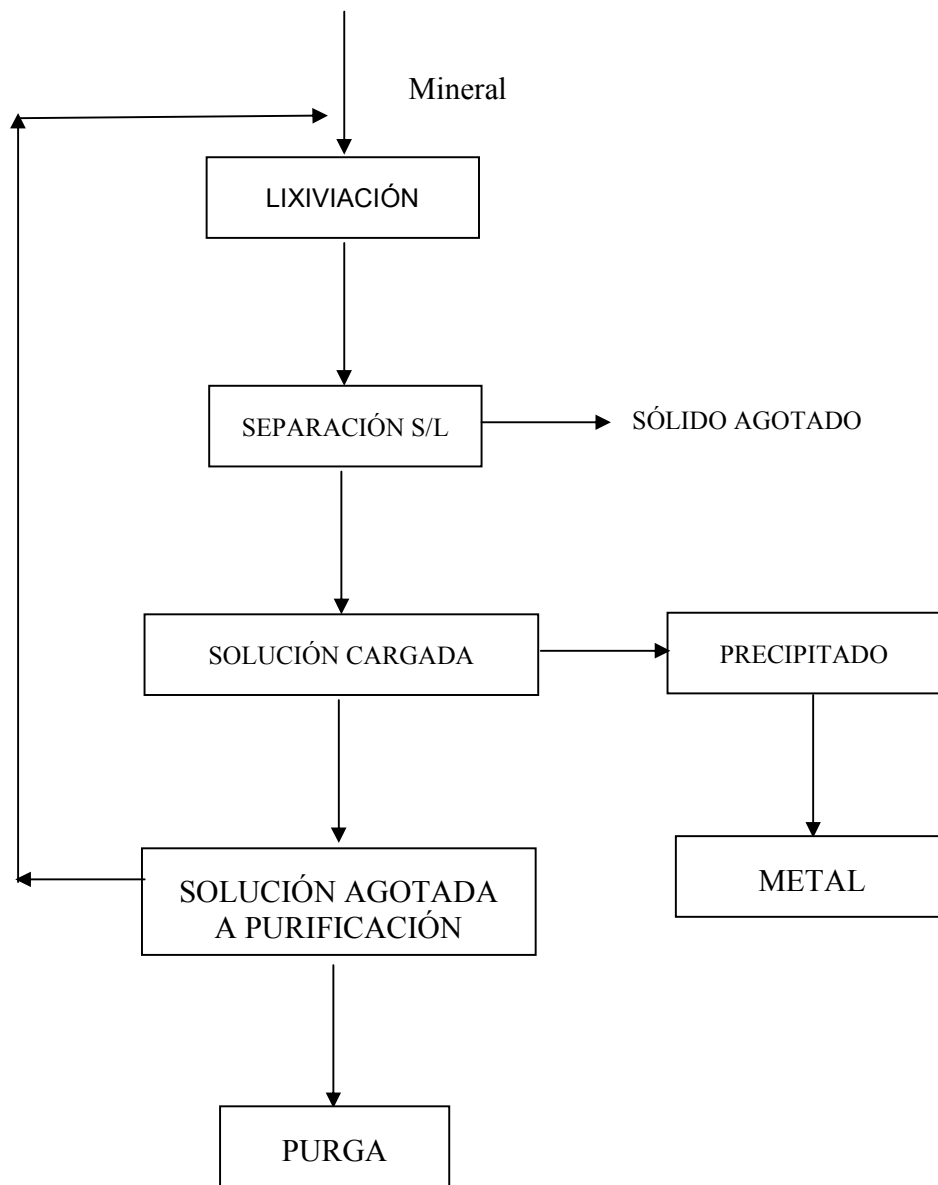
En esta figura, la primera etapa, LIXIVIACIÓN, corresponde a la disolución selectiva de los metales de interés, contenidos en los minerales hacia el medio acuoso, el cual porta los reactivos modificadores adecuados y claro, el agente lixivante encargado de realizar la disolución por reacciones de oxido / reducción.

La etapa de SEPARACIÓN SÓLIDO/LÍQUIDO se encarga de recoger adecuadamente, bien sea por decantación, sedimentación y/o filtración, la solución enriquecida con los metales disueltos, mientras que el sólido agotado es enviado para tratamiento y desecho, teniendo cuidado de neutralizar la acción de reactivos que puedan afectar el entorno.

La solución cargada con los metales disueltos, pasa a la etapa de recuperación selectiva o precipitación de donde pasa a otros procesos metalúrgicos (pirometalúrgicos o electrometalúrgicos), en donde se recupera el metal como un producto sólido.

La solución estéril, es enviada luego de su regeneración, al proceso en la etapa de LIXIVIACIÓN o bien, si su capacidad se ha agotado, es desechada como purga del sistema y debidamente neutralizada antes de su descarga al medio ambiente.

Como puede inferirse entonces, tres etapas físico-químicas distintas y secuenciales son necesarias en todo proceso hidrometalúrgico.



**Figura 1.** SECUENCIA DE ETAPAS FÍSICO – QUÍMICAS DE LA HIDROMETALURGIA

#### 1.4 ASPECTOS COMPARATIVOS ENTRE LA HIDROMETALURGIA Y LA PIROMETALURGIA

Realizar una comparación entre estas dos ramas de la metalurgia extractiva, es hoy posible dado el descenso de la *Ley* o *Tenor* de los metales dentro de los depósitos naturales. La Tabla 1, presenta las ventajas y/o desventajas de la Hidro y la Pirometalurgia para diferentes variables consideradas.

**Tabla 1. ASPECTOS COMPARATIVOS ENTRE HIDRO Y PIROMETALURGIA**

<b>VARIABLE</b>	<b>HIDRO</b>	<b>PIRO</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
Consumo de energía	<i>V</i>	<i>D</i>	Las plantas Hidrometalúrgicas tienen bajo consumo de combustible, dado que las reacciones se llevan a cabo a temperaturas ambiente o menores a 100°C
Velocidad o tiempo de proceso.	<i>D</i>	<i>V</i>	Como en Hidrometalurgia las temperaturas son bajas, los tiempos de reacción son mayores, sin embargo, esto se compensa con el bajo consumo de energía.
Tto de minerales complejos	<i>V</i>	<i>D</i>	La Pirometalurgia requiere múltiples etapas para el retiro de impurezas; mientras que en la Hidrometalurgia, es relativamente fácil lograr la extracción selectiva del metal de interés
Tto de minerales de baja Ley o Tenor	<i>V</i>	<i>D</i>	Si se cuenta con un reactivo de extracción adecuadamente selectivo, la extracción por vía hidrometalúrgica es más eficiente y directa. En cambio, la Pirometalurgia requeriría etapas de concentración adicionales y costos mayores.
Contaminación	<i>D</i>	<i>D</i>	Si bien los residuos sólidos hidrometalúrgicos presentan menores dificultades ambientales, existen algunos problemas con el manejo de residuos de tamaño fino. Los residuos líquidos deben también ser neutralizados y si es posible deberán ser aprovechados como fuente natural de subproductos; no existe normalmente emisiones de gases en los procesos hidrometalúrgicos. El los procesos Pirometalúrgicos se presentan problemas con el manejo de escorias y con la emisión de gases a la atmósfera
Economía	<i>V</i>	<i>D</i>	Los proyectos Pirometalúrgicos adquieren rentabilidad cuando se consideran economías de escala, puesto que no son rentables a pequeñas escalas debido a los elevados costos de inversión requeridos en cada fundición. En cambio las plantas Hidrometalúrgicas pueden diseñarse en forma económica a cualquier escala.

Debemos resaltar que estas variables consideradas, como ventajosas o desventajosas no pueden hacer excluyente cualquier tipo de metalurgia, más bien es normal encontrar en los procesos extractivos combinaciones de las diferentes ramas, por ejemplo:

- ✓ Es frecuente encontrar la tostación de un concentrado de sulfuros metálicos, para posteriormente lixiviar las calcinas, con el objeto de la extracción metálica específica.
- ✓ La lixiviación de residuos pirometalúrgicos (escorias) de metales básicos, para la recuperación selectiva de cobre, níquel o cinc.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- ✓ HABASHI F., Principles of Extractive Metallurgy”, vol I, “General Principles”, Gordon & Breach, 1980.
- ✓ DOMIC E. Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones. ISBN 956-291-083-0, 2001.
- ✓ ROSENQVIST, T., Principles of Extractive Metallurgy, McGraw-Hill, 1983.

## CAPITULO 2. FUNDAMENTOS DE LA HIDROMETALURGIA

### 2.1 El Agua

El agua es una sustancia líquida formada por la combinación de dos volúmenes de hidrógeno y un volumen de oxígeno, que constituye el componente más abundante en la superficie terrestre.

Hasta el siglo XVIII se creyó que el agua era un elemento, fue el químico inglés Cavendish quien sintetizó agua a partir de una combustión de aire e hidrógeno. Sin embargo, los resultados de este experimento no fueron interpretados hasta años más tarde, cuando Lavoisier propuso que el agua no era un elemento sino un compuesto formado por oxígeno y por hidrógeno, siendo su fórmula  $H_2O$ .

El agua es la única sustancia que existe a temperaturas ordinarias en los tres estados de la materia: **sólido** en los polos, glaciares, nieve, granizo y escarcha principalmente; **líquido** en la lluvia, el rocío, lagos, ríos, océanos y mares y; **gas** en la niebla y las nubes.

#### 2.1.1 Propiedades:

- FÍSICAS

El agua es un líquido inodoro e insípido. Tiene un cierto color azul cuando se concentra en grandes masas. A la presión atmosférica (760 mm de mercurio), el punto de fusión del agua pura es de  $0^{\circ}C$  y el punto de ebullición es de  $100^{\circ}C$ , cristaliza en el sistema hexagonal, llamándose nieve o hielo según se presente de forma esponjosa o compacta, se expande al congelarse, es decir aumenta de volumen, de ahí que la densidad del hielo sea menor que la del agua y por ello el hielo flota en el agua líquida. El agua alcanza su densidad máxima a una temperatura de  $4^{\circ}C$ , que es de  $1g/cc$ .

Su capacidad calorífica es superior a la de cualquier otro líquido o sólido, siendo su calor específico de  $1 cal/g$ , esto significa que una masa de agua puede absorber o desprender grandes cantidades de calor, sin experimentar apenas cambios de temperatura, lo que tiene gran influencia en el clima (las grandes masas de agua de los océanos tardan más tiempo en calentarse y enfriarse que el suelo terrestre). Sus calores latentes de vaporización y de fusión ( $540$  y  $80 cal/g$ , respectivamente) son también excepcionalmente elevados.

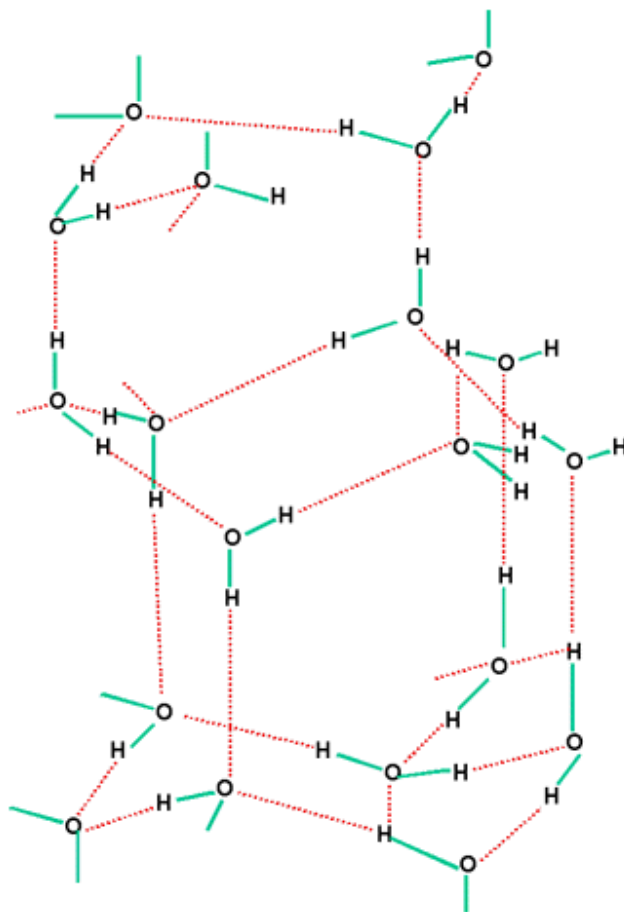
- QUÍMICAS

El agua es el compuesto químico más familiar para nosotros, el más abundante y el de mayor significación para nuestra vida. Su excepcional importancia, desde el punto de vista químico, reside en que casi la totalidad de los procesos químicos que ocurren en la naturaleza, no solo en organismos vivos, sino también en la superficie no organizada de la tierra, así como los que se llevan a cabo en el laboratorio y en la industria, tienen lugar entre sustancias disueltas en agua, esto es en disolución. Normalmente se dice que el agua es el disolvente universal, puesto que todas las sustancias son de alguna manera solubles en ella.

No posee propiedades ácidas ni básicas, combina con ciertas sales para formar hidratos, reacciona con los óxidos de metales formando ácidos y actúa como catalizador en muchas reacciones químicas.

### 2.1.2 Estructura del Agua

En la molécula del agua, el núcleo de hidrógeno no se posiciona en línea recta, además de los enlaces covalentes entre el oxígeno y el hidrógeno, existen 2 pares de electrones en la capa exterior del oxígeno; esto genera que los centros de cargas positivas no coincida con los centros de cargas negativas haciendo que la molécula del agua sea polar. Como resultados de la polaridad de las moléculas, el hidrógeno se posiciona entre los mismos dipolos de las moléculas de agua. La Figura 2, representa la polaridad del agua y la formación de los puentes de hidrógeno. Estos últimos son débiles y como consecuencia requieren bajos niveles de energía para romperse.



**Figura 2.** la polaridad del agua y la formación de los puentes de hidrógeno.



- **Ionización del agua y escala de pH**

Dos moléculas polares de agua pueden ionizarse debido a las fuerzas de atracción por puentes de hidrogeno que se establecen entre ellas.

Un ión hidrogeno se disocia de su átomo de oxígeno de la molécula (unidos por enlace covalente), y pasa a unirse con el átomo de oxígeno de la otra molécula, con el que ya mantenía relaciones mediante el enlace de hidrógeno.

El agua no es un líquido químicamente puro, ya que se trata de una solución iónica que siempre contiene algunos iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$ . (Se utiliza el símbolo  $\text{H}^+$ , en lugar de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

**El producto  $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]= 10^{-14}$ , se denomina producto iónico del agua o producto de solubilidad** y puede variar con la temperatura, tal como se presenta en la Tabla2; además constituye la base para establecer la escala de pH, que mide la acidez o alcalinidad de una disolución acuosa, es decir, su concentración de iones  $[\text{H}^+]$  o  $[\text{OH}^-]$  respectivamente, como en el agua pura la concentración de hidrogeniones ( $\text{H}^+$ ) y de hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) es la misma, significa que la concentración de hidrogeniones es de  $1 \times 10^{-7}$ . Para simplificar los cálculos *Sorensen* ideó expresar dichas concentraciones utilizando logaritmos, y así definió el pH como el logaritmo cambiado de signo de la concentración de hidrogeniones. Los ácidos y las bases son reactivos de uso corriente en Hidrometalurgia, entonces un ácido es una sustancia que una vez disociada en agua, produce iones  $\text{H}^+$  y viceversa, una base es una sustancia que una vez disociada en agua produce iones ( $\text{OH}^-$ ), teniendo en cuenta esto se presenta:

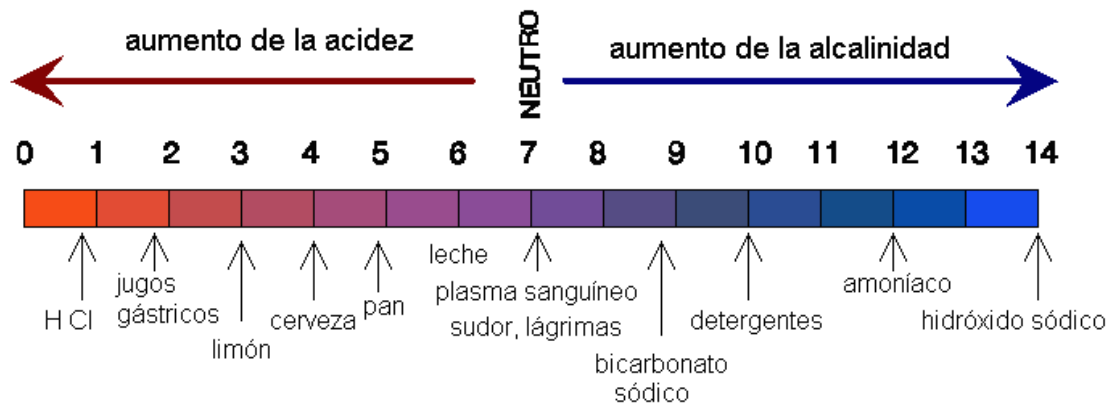
- ✓ disolución neutra  $\text{pH} = 7$
- ✓ disolución ácida  $\text{pH} < 7$
- ✓ disolución básica  $\text{pH} > 7$

En la Figura 3. se señala el pH de algunas soluciones. En general hay que decir que la vida se desarrolla a valores de pH próximos a la neutralidad.

Los organismos vivos no soportan variaciones del pH mayores de unas décimas de unidad y por eso han desarrollado a lo largo de la evolución sistemas de tampón o *buffer*, que mantienen el pH constante mediante mecanismos homeostáticos. Los sistemas tampón consisten en un *par ácido-base conjugada* que actúan como dador y aceptor de protones respectivamente, en muchos procesos hidrometalúrgicos, es importante que el pH no se desvie mucho de un valor determinado y las soluciones tampón o amortiguadoras ayudan a mantener inalterado el sistema.

- **Hidratación e Hidrólisis**

Como consecuencia de la polaridad del agua, los iones en solución se encuentran hidratados o rodeados de moléculas de agua, lo que se considera para nuestra



**Figura 3.** pH de algunas soluciones

Asignatura como **hidratación**. Para el caso de la **hidrólisis** se presenta una reacción química del agua con una sustancia. Entre las sustancias que pueden sufrir esta reacción se encuentran numerosas sales, que al ser disueltas en agua, sus iones constituyentes se combinan con los iones hidronio,  $H_3O^+$  o bien, con los iones hidroxilo,  $OH^-$ , o ambos. Dichos iones proceden de la disociación o autoprotólisis del agua. Esto produce un desplazamiento del equilibrio de disociación del agua y como consecuencia se modifica el valor del pH.

Las sales de los ácidos débiles o bases débiles se hidrolizan por acción del agua, dependiendo, el grado de la reacción, de la debilidad del ácido o la base. Es decir, cuanto más débil sea el ácido o la base, mayor es la hidrólisis.

- **Constante Dieléctrica**

El agua tiene una de las constantes dieléctricas más elevadas y corresponde esta constante a la habilidad que una sustancia tiene para neutralizar un campo eléctrico que se le aplica; es por esto que las sustancias polares presentan constantes dieléctricas relativamente altas si se comparan con la del vacío que tiene un valor de 1, al igual que la del aire. La Tabla 3, presenta los valores de las constantes dieléctricas de algunas sustancias

- **Solubilidad en el Agua**

Para establecer la solubilidad de una sustancia en el agua, debe hacerse asociación a la polaridad del agua así:

- ✓ Gases: Los gases son parcialmente solubles en el agua y esta solubilidad disminuye al aumentar la temperatura, pero aumenta con la elevación de la presión.
- ✓ Moléculas polares como el alcohol, la acetona y el amoníaco, forman con el agua enlaces de hidrogeno y por lo tanto son solubles en ella, aunque esta solubilidad se ve afectada por la temperatura, debido a lo débil de la energía del enlace de hidrógeno. El ácido clorhídrico, HCl, y en general los ácidos anhídridos son también solubles en agua.

**Tabla 2.** Producto iónico del agua a diferentes temperaturas

<i>Temperatura</i>	$K_{H_2O} \times 10^{14}$
0	0.1139
10	0.2920
20	0.6809
25	1.008
30	1.469
37	2.57
40	2.919
50	5.474
60	9.614
70	15.1
80	23.4
90	35.5
100	51.3
300	400

**Tabla 3.** Constante dieléctrica para algunos compuestos

Compuesto	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) a 298° K
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>78.5</b>
Metanol	32.6
Etanol	24
H <sub>2</sub> S	9.3
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.2
CCl <sub>4</sub>	2.2
CH <sub>4</sub>	1.7
Aire	1.00006
Mica	5.4
Poliestireno	2.5

- ✓ Cristales iónicos: estos cristales presentan tendencia a hidratarse y la alta constante dieléctrica del agua, hace que disminuyan las fuerzas de atracción entre los iones positivos y negativos, permitiendo así la solubilidad o disolución en el agua.
- ✓ Moléculas No polares: El agua no puede formar enlaces de hidrógeno con las moléculas no polares, por lo tanto, no es posible solubilizar estas sustancias, entre este tipo de moléculas están:  $\text{CCl}_4$ , tetracloruro de carbono, benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , etc.
- ✓ Cristales no iónicos: la mayoría de estos cristales presentan enlaces covalentes, lo que imposibilita la unión con el agua a través de los puentes de hidrógeno, como ejemplo: cristales de sílice,  $\text{SiO}_2$ .

## 2.2 Operaciones Unitarias en Hidrometalurgia

### 2.2.1 Agentes Lixiviantes

La escogencia de un reactivo que actúe como agente lixiviante, debe considerar varios factores tales como:

- ✓ Costo del reactivo
- ✓ Selectividad del agente lixiviante
- ✓ Carácter físico / químico del elemento a lixiviar.
- ✓ Efecto del reactivo en el reactor de lixiviación.
- ✓ Capacidad para ser regenerado y reintegrado al proceso.

En este orden de apreciación se pueden clasificar los Agentes Lixiviantes en los siguientes grupos:

- ✓ Agua
- ✓ Soluciones de sales acuosas
- ✓ Soluciones ácidas
- ✓ Soluciones básicas

La mayoría de reacciones que se presentan en Hidrometalurgia, son del tipo sólido / sólido, con excepciones, como la extracción por solventes en donde tenemos líquido / líquido, además puede darse el caso de una reacción gas / sólido, pero en este caso la fase gaseosa estará debidamente disuelta en la fase líquida. Debido a estas consideraciones es lógico entonces considerar que los procesos hidrometalúrgicos involucran reacciones heterogéneas. Teniendo en cuenta esto, es necesario que se realice en forma general un reconocimiento de la estructura de la fase sólida; ya que acabamos de considerar la fase líquida (agua) y, de los fenómenos de disolución.

### 2.2.2 Estructura de los Minerales

La estructura cristalina de los minerales, esta basada en la unión entre átomos; estas uniones pueden realizarse por enlaces primarios o secundarios, según sea la energía de

enlace que interviene. Los enlaces atómicos primarios son aquellos que desarrollan grandes fuerzas interatómicas y se pueden dividir en las 3 clases siguientes: metálicos, iónicos y covalentes, aunque no es raro encontrar estructuras cristalinas en las que se presentan diferentes enlaces primarios. Los defectos de punto y de línea en la estructura cristalina de los materiales, ocasionan desviaciones de una estructura ideal y esto a su vez, genera variaciones en las propiedades eléctricas y como consecuencia en la reactividad global del sólido, como consecuencia del movimiento de los electrones. Como ejemplo de esto se presentan en la naturaleza varios ejemplos de compuestos minerales oxidados y sulfurados, estables, pero no estequiométricos como por ejemplo la pirrotina, FeS, la esfalerita, ZnS, y la pirolusita, MnO<sub>2</sub>, entre otros.

- ✓ **Enlaces Iónicos:** En este actúan fuerzas intermoleculares relativamente grandes, por transferencia electrónica se producen iones positivos y negativos que se mantienen unidos por fuerzas de Coulomb (atracción entre iones positivos y negativos), el enlace iónico es un enlace no direccional y relativamente fuerte.
- ✓ **Enlaces Covalentes:** Actúan fuerzas interatómicas relativamente grandes creadas por la compartición de electrones entre átomos dando lugar a la formación de un enlace direccional.
- ✓ **Enlace Metálico:** Actúan fuerzas interatómicas relativamente grandes creadas por la compartición de electrones deslocalizados, es decir electrones que ya no pertenecen a un átomo individual sino al cristal considerado como un todo.
- ✓ **Enlaces Mixtos:** Existen muchos sistemas minerales que parecen pertenecer a tipos de enlaces intermedios, como ejemplo tenemos: Enlace metálico – iónico se presenta en las especies Galena, Pbs. Esfalerita, ZnS, Calcopirita, FeCuS<sub>2</sub>; enlace metálico – covalente evidente en la Pirita, FeS<sub>2</sub>, Enlace covalente – iónico como es el caso del AgCl.

### 2.2.3 Métodos de Lixiviación

Los diferentes métodos de lixiviación que trataremos a continuación, responden al objeto fundamental de todo proyecto metalúrgicos es decir, alcanzar el máximo de beneficio económico con el mínimo de costos y procesos posibles. Por lo tanto, cada uno de estos métodos busca lograr el correcto balance entre los recursos aportados y el beneficio alcanzado al procesar estos recursos.

En esta búsqueda, es necesario involucrar operaciones unitarias cuyo carácter es fundamentalmente físico y solo en ocasiones (cuando se involucra la concentración por flotación o algún pretratamiento químico), físico – químico. Estas operaciones son:

- Explotación minera y transporte del mineral útil.
- Procesos asociados al Beneficio del Mineral tales como: trituración, clasificación en seco, molienda o conminución y clasificación en húmedo.
- Procesos de Concentración empleando la propiedad preferencial más acorde a las características entre el mineral útil y la ganga. Como son: la gravedad específica, la

susceptibilidad magnética y eléctrica y aspectos asociados a la química de superficie como la concentración por flotación.

La secuencia de estas operaciones se aplica a la lixiviación de concentrados, lo cual no corresponde al total de casos; puesto que en general, en la mayor parte de los casos de lixiviación, se aplica sobre las sustancias naturales siendo así el primer proceso de carácter químico a que es sometido el mineral. Y, con miras a mejorar el rendimiento de estos procesos químicos se involucran factores asociados a los parámetros tales como: concentración de reactivos, formas o métodos de lixiviación, variables como temperatura y presión. Sin embargo, el factor más determinante para alcanzar el objetivo de la lixiviación es el parámetro tiempo; es decir la duración del proceso extractivo.

Teniendo en cuenta lo anterior se presenta a discusión de los alumnos los principales métodos de lixiviación en orden al factor tiempo en que se desarrollan:

- **Lixiviación “IN – SITU”**

La lixiviación “in situ”, es una técnica poco conocida en la recuperación de minerales y elementos metálicos de los yacimientos minerales. Comprende métodos de disolución en agua y lixiviación mediante compuestos químicos acuosos que se inyectan en los depósitos minerales.

Existe un gran número de minerales que pueden recuperarse por estos métodos: Por disolución aprovechando la solubilidad en agua y la forma masiva de ocurrencia geológica; por lixiviación en el propio emplazamiento mediante soluciones químicas similar a la lixiviación superficial. Por lixiviación in situ puede recuperarse metales de yacimientos minerales en los que no son aplicables métodos convencionales de la minería mecanizada debido a su baja ley, profundidad de emplazamiento, disseminación y que poseen alto grado de permeabilidad natural o creada artificialmente mediante técnicas como la hidrofracturación del yacimiento.

En el pasado se aplicó con éxito en depósitos minerales de uranio y en forma experimental en yacimientos oxidados de cobre y oro libre. Esta técnica presenta grandes expectativas a futuro debido a las restricciones medio ambientales introducidas en los últimos años dado que el sistema no perturba ni contamina la naturaleza, es de bajo costo operativo y baja inversión en desarrollo, equipo e infraestructura siendo sus dos restricciones principales la posible contaminación de acuíferos subterráneos y su baja recuperación.

Otras razones para intensificar la investigación y uso de esta técnica son la tendencia de los yacimientos minerales a presentar cada vez menores tenores, disseminación de la (s) especie (s) de interés y mayor profundidad de ubicación de tal manera que se aleja de su factibilidad económica de explotación por métodos convencionales.

Dependiendo de la profundidad de los yacimientos y de la localización de acuíferos, se presentan 2 modalidades de lixiviación In Situ:

- ✓ **Lixiviación In Situ Gravitacional:** Se presenta cuando el depósito se ubica encima del nivel freático y la solución lixivante debe moverse por gravedad, lo cual requiere que

la roca sea permeable y/o exista una fragmentación previa por túneles antiguos. La solución se recupera por bombeo con accesos operativos en los niveles inferiores.

- ✓ Lixiviación In Situ Forzada: Cuando el yacimiento se ubica por debajo del nivel freático de los acuíferos subterráneos del lugar. En este caso se hace uso de la permeabilidad interna de la roca y de las condiciones de presión y temperatura que genera la profundidad. La solución lixivante se inyecta a través de pozos como los desarrollados por la exploración de petróleo y, se recupera el licor lixiviado por pozos colectores ubicados adecuadamente según la descripción geológica del depósito.

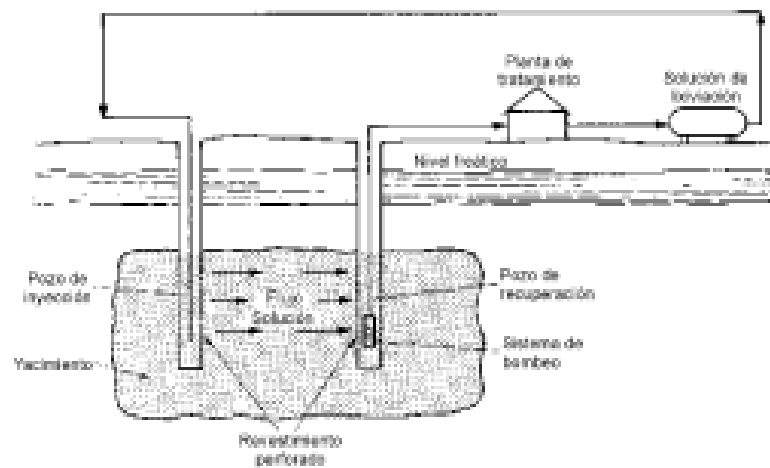
A mediados del Siglo XX, esta técnica permitió lixiviar depósitos de NaCl (alita), KCl (silvina), minerales de Uranio y fosfatos principalmente.

El tiempo del proceso puede ser de años y alcanza recuperaciones menores al 30%. La figura 4, tomada de <http://www.ucm.es/info/metal/transpare/Ballester/Premat12.pdf>, representa la lixiviación In Situ.

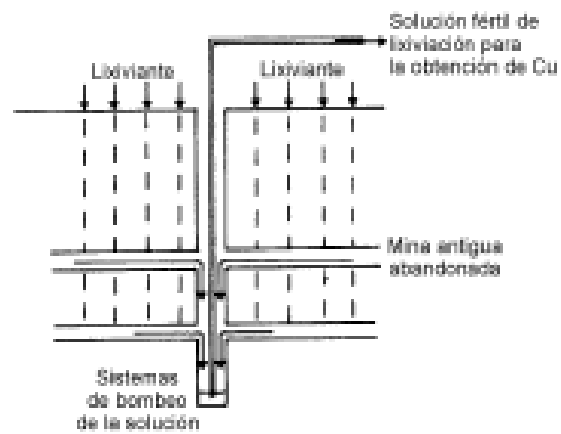
- **Lixiviación en Botaderos**

Se aplica al mineral estéril que debido a su bajo tenor, no clasifica para pasar a planta de beneficio; sin embargo, es llevado a superficie después de haber sido minado; también se aplica a las colas de procesos antiguos, actualmente se esta realizando a las colas de lixiviación de Chuquicamata, de procesos de comienzos del Siglo XX.

El material es cargado por buldózer o camiones formando capas de 5 o 10 metros de alto, después de ser lixiviada se desgarran o “ripea”, empleando un buldózer, antes de colocar una nueva capa de mineral. La solución se riega sobre la superficie usando aspersores o goteos en movimiento, esto depende del lugar en donde se realice la lixiviación pues se deben considerar parámetros tales como la disponibilidad de líquido (agua) y de la altura sobre el nivel del mar para controlar la evaporación. El terreno para realizar la lixiviación debe ser preparado con el fin de poder coleccionar las soluciones lixiviadas con el mínimo de pérdidas. Normalmente se prepara empleando membranas plásticas de baja o media densidad o bien emplear protección de PVC, este tipo de material es similar a los materiales empleados para el manejo y control de residuos sólidos, por los Ingenieros ambientales. El tiempo del proceso es largo puede tomar mas de un año y la mayor eficiencia reportada solo alcanza el 40 o 60% de extracción; sin embargo, esto se ve compensado por los bajos costos de operación



**Lixiviación *in situ*: yacimiento subterráneo**



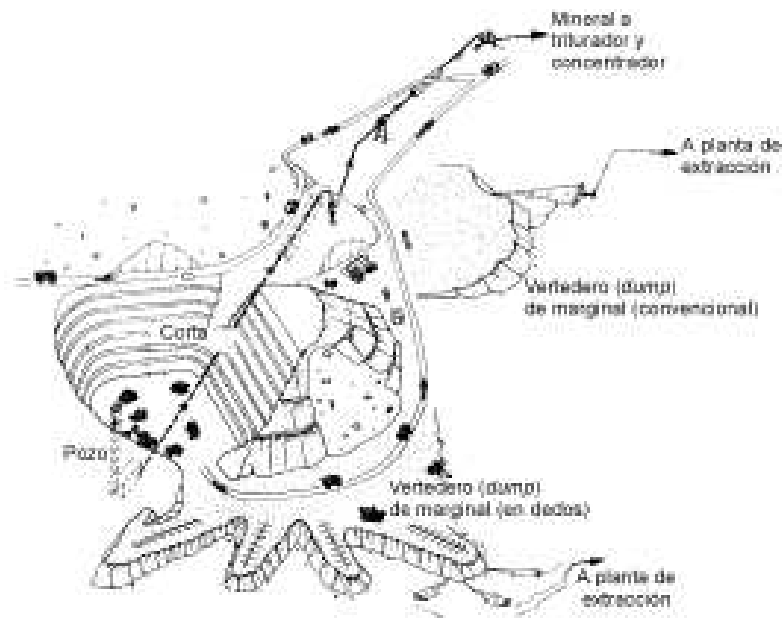
**Figura 4. Lixiviación “in – situ”**



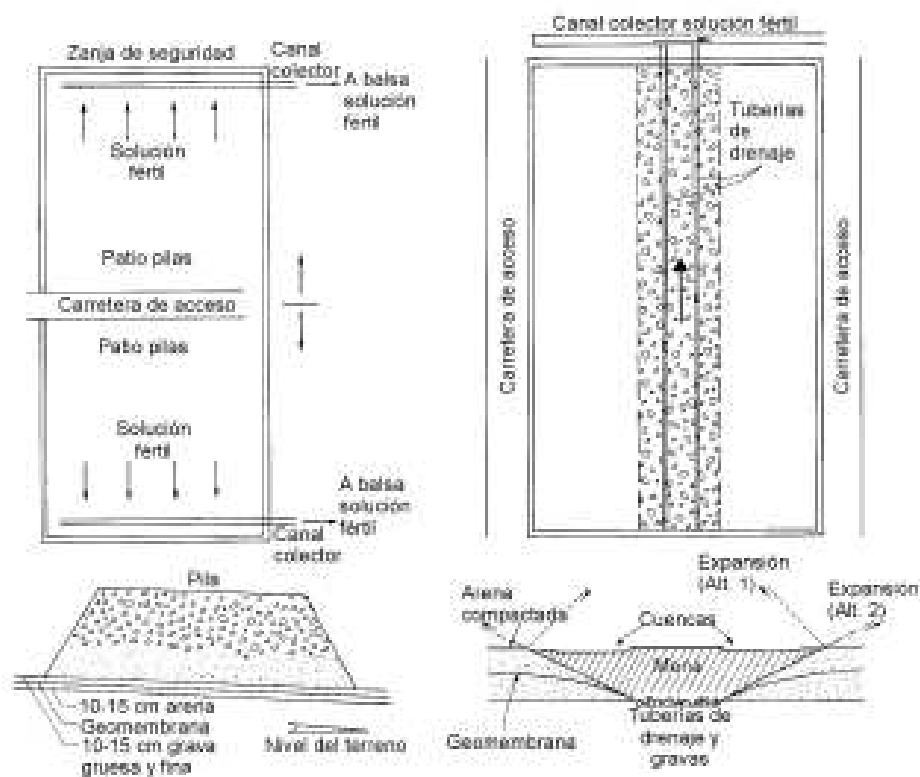
- **Lixiviación en Pilas**

Básicamente es similar a la lixiviación en botaderos, pero se diferencia en que el tenor del mineral es más alto y en la mayoría de los casos, el mineral sale como colas del proceso en la etapa de concentración. El terreno, las pilas y la solución se preparan forman y adicionan como en el caso de lixiviación en botaderos. En este tipo de lixiviación, se debe evitar la inundación del lecho, debida al sello que sobre este ejercen partículas de arcillas o partículas minerales de muy pequeño diámetro. Con este fin, se debe previamente pasar la mezcla por el tambor aglomerador, el cual es un cilindro metálico revestido con neopreno provisto de elevadores que permitan el deslizamiento adecuado de la carga y la formación de aglomerados o mezclas de mineral agente lixivante y agua curados, con el fin de permitir en la pila la lixiviación no inundada, lo cual facilita el proceso y ha recibido el nombre de lixiviación TL (Thin Layers) o lixiviación por capas delgadas.

Las pilas pueden ser *dinámicas*, cuando el mineral, terminada la lixiviación, se envía a botaderos y la base de la pila puede ser reutilizada o *permanentes* en las que las nuevas pilas se cargan sobre las anteriores aprovechando la permeabilidad existente. El tiempo del proceso puede tomar varios meses, según el tipo de mineral a tratar, el tenor del elemento o especie de interés y el tamaño de las partículas a lixiviar. Han sido reportadas extracciones del 70 al 85% por este sistema, similares a las alcanzadas en el proceso de percolación, que se vera a continuación. La Figura 5, representa los sistemas de lixiviación en botaderos y en pilas.



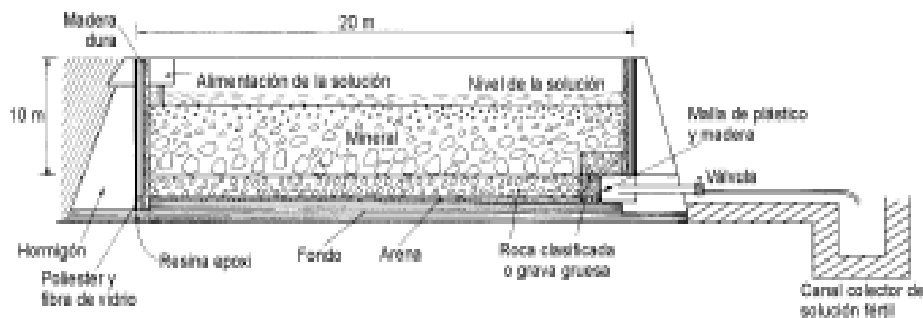
**Lixiviación estática en vertedero**



**Figura 5. Lixiviación en pilas**

- **Lixiviación por Percolación.**

Este tipo de lixiviación es también conocido como lixiviación en batea. Básicamente se trata de un tanque construido con forma de paralelepípedo, normalmente son hechos en materiales como ladrillo y cemento, revocados en cemento y recubiertos con un material resistente al ambiente ácido o alcalino dependiendo de lo que se lixivie. El fondo del recipiente es falso y normalmente esta hecho de un entramado removible el cual se recubre con un material filtrante para dar paso únicamente a la solución cargada. El mineral se carga en el tanque y luego se inunda con la solución lixivante. La solución por gravedad, atraviesa el mineral y se colecta, puede ser recirculada tantas veces como sea necesario buscando alcanzar el máximo de extracción, pero esta solución lleva un contenido de agente lixivante mayor que en los métodos anteriores. A diferencia de los otros métodos descritos antes, la percolación es un método dinámico lo que hace que sus ciclos sean muy cortos. El proceso en consecuencia suele tardar días (entre 1 o 2 semana) y se aplica generalmente a minerales con altos tenores, los cuales han sido previamente concentrados o procesados. La percolación suele ejecutarse en varias etapas y normalmente los tanques están colocados en serie de forma que puedan compartir una de las paredes. El número de tanques se limita en la instalación en planta por el espacio disponible lo que hace que el método sea poco flexible. Requiere de una inversión de media a alta y para optimizar el contacto es necesario tener granulometrías finas. La figura 6 representa un tanque percolador clásico.



**Figura 6.** Tanque Percolador

- **Lixiviación por Agitación**

Se lleva a cabo en tanques agitados por alguna de las alternativas siguientes:

- ✓ Agitación Neumática

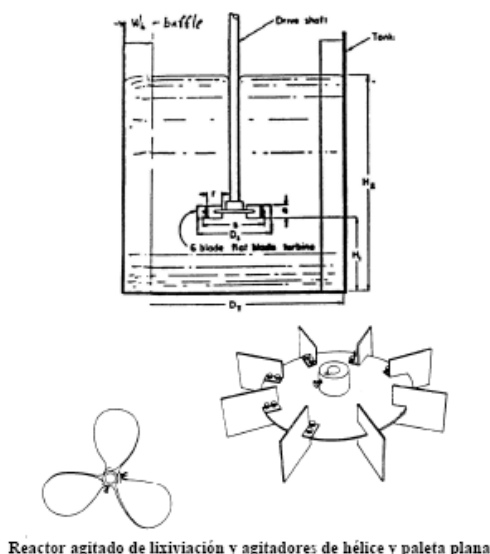
- ✓ Agitación Mecánica
- ✓ Agitación Mixta.

En la agitación neumática o por aire, se emplean los denominados elevadores de aire (“air-lift”), conocidos en nuestro medio como tanques Pachuca, los cuales aun son empleados por ejemplo en Zambia, para recuperar cobre y cobalto de antiguos relaves de flotación. La figura 7<sup>a</sup>, representa los tanques pachucas.

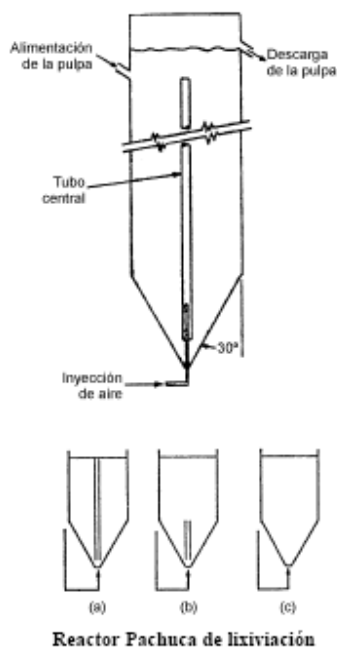
La agitación mecánica, ver Figura 7, se lleva a cabo en tanques generalmente cilíndricos, el agitador puede tener diferentes formas y esta geometría varía dependiendo de las características granulométricas del mineral y la viscosidad de la pulpa. La agitación mecánica asistida con la inyección de aire, ha demostrado ser un método excelente en los procesos extractivos de metales preciosos. El mineral que se trata por este método debe ser de alto tenor y su granulometría debe de ser fina (para minerales auríferos debe estar en la malla 200), requiere alta inversión de capital, pero este se recupera debido a la dinámica del proceso que suele tomar entre 6 a 24 horas. La extracción puede alcanzar el 95% y la concentración de agente lixiviante en las soluciones debe estar entre media a alta.

Después del proceso de lixiviación, se requiere hacer la separación sólido/ líquido, la cual generalmente se ejecuta mediante un lavado en contracorriente para lograr eliminar los sólidos agotados y que no queden impregnados de la solución cargada, para esto se instalan en planta los espesadores y, en algunas ocasiones, como en el caso de la mina El Roble, la separación puede hacerse mediante un filtro rotatorio.

La lixiviación bacteriana de concentrados de sulfuros auríferos, se realiza en reactores mecánicos dotados con controles de temperatura, nutrientes y velocidades.



**Figura 7.** Tanque e impeler, lixiviación por agitación



**Figura 7<sup>a</sup>.** Tanque pachuca

La tabla 4, tomada del libro Hidrometalurgia: Fundamentos, Procesos y Aplicaciones, escrito por el Dr. Esteban Domic, presenta una comparación de los parámetros de operación aplicados a estos métodos, pero para minerales de cobre, teniendo en cuenta la experiencia del Dr Domic, en proyectos de lixiviación de cobre en Chile.

**Tabla 4.** Comparación simplificada por parámetros, de diferentes métodos de lixiviación aplicados a minerales de cobre

Parámetro	Método de Lixiviación			
	Botaderos	Pilas (capas delgadas)	Percolación	Agitación
Tenor o Ley	Muy bajo	Bajo a medio	Medio a alto	Alto
Capacidad (ton/día)	Gran capacidad	Flexible	No flexible (limitado)	De acuerdo a la molienda
Inversión de Capital	bajo	medio	Medio a alto	Alta
Tamaño de partícula	Tal y como sale de la mina	Requiere trituración fina	Requiere molienda media a fina	Molienda fina

Tiempo de tratamiento	1 o más años	1 o más meses	1 a 2 semanas	6 a 24 horas
[Lixiviado] en solución (g/l)	Diluidas 1 a 2	Diluida a media 2 a 7	Media a concentrada 10 a 20	Medias 5 a 15
Recuperación (%)	40 a 60	70 a 85	70 a 85	80 a 95

## 2.3 Fundamentos Físico – Químicos de los Procesos Hidrometalúrgicos.

### 2.3.1 Termodinámica de Sistemas Acuosos

Para hacer el estudio de la termodinámica de estos sistemas se estudiarán los diagramas tensión – pH, conocidos en el todo el mundo como Diagramas de Pourbaix. Estos diagramas de equilibrio termodinámico, se basan en las reacciones que pueden presentarse en los procesos Hidrometalúrgicos, mostrando la extensión de las mismas y la dependencia de variables tales como temperatura, presión, actividad, pH de la solución y potencial.

Las funciones termodinámicas que cubren estas variables son las asociadas a la constante de equilibrio, referenciada a través de la ecuación de energía Libre de Gibbs y la relación de Nernst. Las propiedades dominantes de los sistemas acuosos son el pH y el potencial de oxidación, las demás variables son de menor importancia en la definición de las zonas de estabilidad ya que están relacionadas logarítmicamente y normalmente se fijan a elección del investigador del proceso.

Los diagramas de Pourbaix, aportan información valiosa de estabilidad de especies, así como los diagramas de Ellingham son la base para la visualización gráfica de los fenómenos a alta temperatura. Estos diagramas permiten establecer posibles reacciones sin tener que recurrir a cálculos termodinámicos para las reacciones que tiene lugar en soluciones electrolíticas acuosas; tales como la corrosión, electrodeposición, geoquímica y química analítica.

En los procesos Hidrometalúrgicos, los diagramas de Pourbaix, permiten establecer las zonas y las condiciones en que es posible lixiviar los minerales o compuestos. Es decir, las condiciones de estabilidad o inestabilidad termodinámica de los minerales en contacto con soluciones acuosas de una determinada composición, las propiedades de las soluciones en las que un mineral es inestable y debería descomponerse, las características de las soluciones obtenidas y las condiciones de recuperación o precipitación del elemento de interés.

Como estos diagramas potencial-pH son de carácter termodinámico, establecen tendencias o viabilidades para que sucedan ciertas reacciones pero, su principal desventaja radica en el hecho de que no pueden establecer la velocidad con que estas reacciones pueden ocurrir. En otras palabras, cualquier línea de equilibrio que se obtenga en un diagrama de Pourbaix,

que representa una reacción química o electrolítica, puede tener una velocidad que puede variar, desde valores tan altos que se controlan por la transferencia de masa, hasta valores tan bajo, que requerirían tiempos geológicos para poder ser observados.

La variación de la temperatura en los diagramas de Pourbaix tiene especial importancia debido a que cada diagrama es establecido para una temperatura específica, lo cual implica que se deben de construir para la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso y cuando sea necesario trabajar a varias temperaturas deberá disponerse de varias diagramas para explicar el proceso. La presión por el contrario tiene un efecto despreciable en la termodinámica de los sistemas acuosos, aunque su importancia puede asociarse a los aspectos cinéticos. Como parámetro de concentración solo se considerará los iones  $H^+$ , luego si se desea variar la concentración de otras especies, se obtendrán familias de líneas, normalmente, los diagramas de Pourbaix se construyen a presión de una atmósfera y a  $25^\circ C$ .

- **Relaciones Termodinámicas**

Los diagramas se derivan del conocimiento de la estequiometría de las reacciones y de los datos de las energías libres de formación de las especies que participan de ellas.

Para una reacción química en la que solo participan moléculas neutras o iones positivos o negativos la expresión que permite calcular la constante de equilibrio a la temperatura que interesa es:

$$\Delta G^0 = -4.575T \log K \quad (1)$$

El valor de la energía libre se puede determinar conociendo las energías libres estándar de formación y calculando como la suma de productos menos la suma de reactivos, respetando la estequiometría de cada reacción así:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0 \quad (2)$$

Donde:  $\Delta G^0$  es la energía libre de la reacción

$v_i$  es el coeficiente estequiométrico

$\mu_i^0$  energía libre de formación de los compuestos de la reacción

Tomando la ecuación 1, a  $25^\circ C$  queda entonces:

$$\Delta G^0 = -1363.35 \log K \quad (3)$$

En donde K es la constante de equilibrio y puede asociarse a las actividades de las especies que participan en la reacción y hacerla así dependen de la actividad de los iones  $H^+$  y de esta manera permite obtener el pH de equilibrio para la reacción química considerada a  $25^\circ C$ .

Para el caso de una reacción electroquímica, s decir, en la que participan además electrones, la reacción a usar es la de Nernst y se plantea así:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (4)$$

En donde.

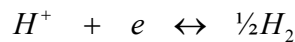
$E^0$  = Potencial de equilibrio estándar de la reacción electroquímica (voltios)

$n$  = Número de electrones que participan de la reacción

$F$  = Equivalente electroquímico. Toma valores de 96500 Coulombs o bien 23060 cal/volt-equivalente.

$\Delta G^0$  es la energía libre de la reacción y se calcula en (2)

Como las tensiones absolutas o los potenciales de equilibrio de electrodos no son accesibles a la medición, pero puesto que, la tensión en los bordes de una cadena electroquímica formada por dos o más electrodos es medible, se puede entonces referenciar, todas las tensiones de electrodos con respecto a la tensión de uno de ellos elegido convencionalmente. Se ha elegido como referencia para toda temperatura de electrodo normal al hidrogeno (ENH). Lo que corresponde a un electrodo de platino, cubierto de negro de platino, continuamente en contacto con  $H_2$  puro a una presión de 1 atm e inmerso dentro de una solución en donde los iones  $H^+$  tienen una actividad de 1 y que no contiene ninguna otra sustancia que afecte el potencial de electrodo del platino. El potencial entre este electrodo y la solución se considera nulo a toda temperatura. Las reacciones correspondientes son:



En donde  $a_{H^+} = 1$ ; y  $P_{H_2} = 1$  atm; por convención entonces  $E^0 = 0$  para  $\Delta G^0 = 0$

Entonces se puede saber la tensión absoluta de un electrodo referido a la tensión del electrodo de hidrogeno en las condiciones del estado estándar.

Escribiendo las reacciones electroquímicas en el sentido de la reducción se tiene:



Y la ecuación de Nernst se puede escribir:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox}{Red} \quad (6)$$

En donde  $E$  corresponde a la tensión de equilibrio de la reacción electroquímica, en voltios y el término logarítmico representa el valor recíproco de la constante de reacción  $K$ , la cual se hace depender de  $H^+$ .

La ecuación (6) puede escribirse reemplazando términos así:

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{Ox}{Red} \quad (7)$$

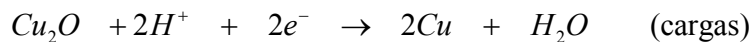
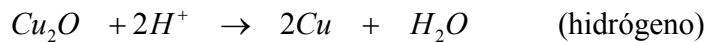
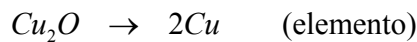


- **Balanceo de Ecuaciones y Tipos de Equilibrios.**

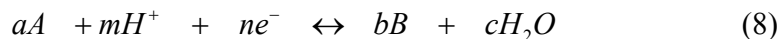
Para definir el balance de una reacción cualquiera se tomara el siguiente orden :

- ✓ Se balancean en primer lugar el elemento o los elementos que participan en la reacción.
- ✓ El oxígeno se balancea con agua
- ✓ El hidrogeno se balancea con iones  $H^+$
- ✓ Por último si queda desbalanceada la ecuación se balancea con cargas  $e^-$ .

Como ejemplo consideremos el equilibrio entre la cuprita y el cobre elemental :

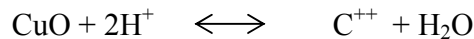


En forma general la reacción de transformación de una especie oxidada A en una especie reducida B se tiene:



Donde A y B pueden ser especies solubles o neutras o especies insolubles. Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos, podemos plantear varios casos o equilibrios así:

- ✓ Primer caso:  $n = m = 0$  se tiene la ecuación en la que no participan ni  $H^+$  ni  $e^-$ , es decir son ecuaciones independientes de tensión y pH.
- ✓ Segundo caso: equilibrio en donde participan cargas  $H^+$  es decir,  $n = 0$  y  $m \neq 0$ , es el equilibrio químico propiamente dicho y solo depende del pH. El ejemplo ilustra este equilibrio y la zona de estabilidad correspondiente:



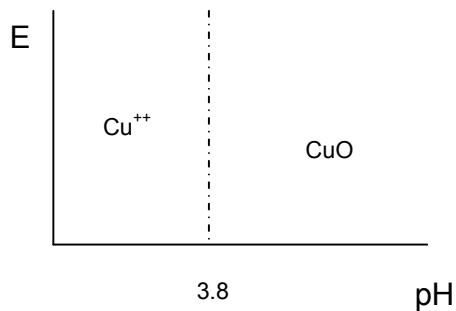
$$\Delta G_T^0 = -10,76 \text{ kcal}$$

A  $25^\circ C$  y empleando la ecuación (3) se obtiene:

$$\log K = -\frac{\Delta G^0}{1363.35} = 7.6 = \log \frac{(Cu^{++})}{(CuO)(H^+)^2}$$

Expresando la actividad de los iones  $H^+$  en términos de pH y considerando actividades unitarias de las demás especies involucradas en la reacción se tiene que :  
 $pH = 3.8$

En un diagrama de tensión- pH, la reacción de equilibrio estará representada por una línea recta vertical siendo por tanto, independiente de la tensión, en la Figura 8 así:

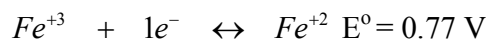


**Figura 8.** Equilibrio químico

Las zonas de estabilidad del  $\text{Cu}^{++}$  y del  $\text{CuO}$  pueden deducirse a partir de la expresión de la constante de equilibrio, calculando la relación de concentraciones de las especies, para un pH dado diferente al de la condición de equilibrio.

A un  $\text{pH} > 3.8$  el  $\text{Cu}^{++}$  se precipitaría desde su solución como  $\text{CuO}$ , lo que obligaría en los sistemas de lixiviación a mantener una cierta acidez libre mínima que evite este fenómeno

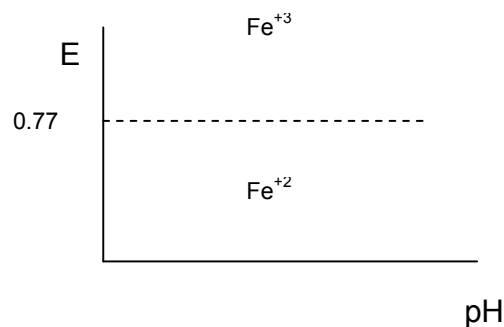
- ✓ Tercer caso:  $m = 0$  y  $n \neq 0$ . Para este caso consideremos la reacción:



Aplicando la ecuación (7) tenemos:

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}}$$

Considerando actividades iguales tenemos que  $E = E^0 = 0.77 \text{ V}$ , que corresponde a una línea horizontal independiente de pH, como se presenta en la figura 8<sup>a</sup>, así:

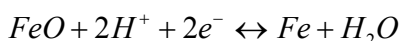


**Figura 8<sup>a</sup>.** Equilibrio electroquímico simple

Esto indica que a valores inferiores de potencial de equilibrio termodinámico la especie estable es el ión ferroso ( $Fe^{+2}$ ). De existir iones ferricos tenderán a reducirse y producir hierro ferroso.

Este equilibrio se conoce como equilibrio electroquímico simple.

- ✓ Cuarto caso, en donde  $m \neq 0$  y  $n \neq 0$ , conocido como equilibrio mixto, o electroquímico, en donde entran en juego electrones y protones. Como en los casos anteriores se presentara mediante el uso de una ecuación, así:



$$\Delta G^0_T = +1.7 \text{ kcal}$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{-1.7}{2 * 23060} = -0.037V$$

$$E = -0.037 - \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{(H^+)^2} = -0.037 - \frac{0.06 * 2pH}{2} = -0.037 - 0.06pH$$

La ecuación anterior representa una línea recta con pendiente negativa e intercepto negativo sobre el eje de las y, o la tensión electroquímica en este caso.

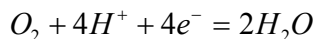
En conclusión, la representación de la variación de la tensión de equilibrio electroquímico de un elemento por los diagramas de Pourbaix, a una temperatura dada, generalmente a 25°C, presenta 3 casos fundamentales, a saber:

1. Equilibrio ácido – base puro (químico puro), pH es constante para una actividad o concentración dada, corresponde a la familia de rectas verticales.
2. Equilibrio redox puro,  $E^0$  es constante, representa la familia de rectas horizontales.
3. Equilibrio mixto, representado por la familia de rectas de pendiente  $-0.059m/n$ ; a 25°C. si  $m$  y  $n$  están del mismo lado de la ecuación, la pendiente será negativa; si  $m$  y  $n$  están de lados contrarios en la ecuación, la pendiente será positiva.

En los diagramas de Pourbaix, se tiene que determinar los dominios de estabilidad respectivo a cada especie o compuesto. Estos dominios de estabilidad teóricos serán limitados por los equilibrios de descomposición del medio, en nuestro caso el agua.

- **Dominio de Estabilidad del Agua**

Límite superior. El límite superior de la estabilidad del agua, está fijado por la ecuación:



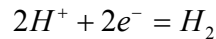
$$\Delta G^0_T = 2 \Delta G^0_{H_2O} = -113.38 \text{ kcal}$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{113.38}{4 * 23060} = 1.229 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{0.06}{4} \log \frac{1}{(pO_2)} - \frac{0.06 * 4pH}{4} = 1.229 + 0.0148 \log pO_2 - 0.06 pH$$

$$Si \quad pO_2 = 1 atm \rightarrow E = 1.229 - 0.06 pH$$

Límite inferior fijado por:



$$\Delta G^0_T = 0 \text{ y } E^0 = 0$$

$$E = E^0 - \frac{0.06}{2} \log pH_2 - \frac{0.06 * 2pH}{2} = -0.0295 \log pH_2 - 0.06 pH$$

$$Si \quad pH_2 = 1 atm \rightarrow E = -0.06 pH$$

$$Si \quad pO_2 = 10^3 atm \rightarrow E = 1.273 - 0.06 pH$$

$$Si \quad pH_2 = 10^3 atm \rightarrow E = -0.089 - 0.06 pH$$

De la ecuación anterior puede verse el poco efecto de la presión sobre la termodinámica.

En el diagrama de potencial – pH del agua, las diagonales paralelas limitan la región de pH y potencial entre los cuales el agua se mantiene como compuesto estable.

Los diagramas de Pourbaix se dividen normalmente en 4 zonas que originan soluciones en las cuales se puede disolver un mineral de la familia de los sulfuros:

- Zona oxidante ácida
- Zona reductora ácida
- Zona oxidante básica
- Zona reductora básica

Construcción de un diagrama de Pourbaix:

Para construir un diagrama de potencial (tensión) – pH es necesario contar con la siguiente información:

- Establecer la lista de todas las especies a considerar. Por ejemplo para el hierro: Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sup>+2</sup>, HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>+3</sup>, FeOH<sup>+2</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O.
- Investigar los valores de las energías libre estándar de cada uno de las especies involucradas.
- Establecer las reacciones entre las especies.
- Calcular los valores de ΔG<sup>0</sup> a 25°C de cada reacción.

- Calcular los valores de potencial (E) y las constantes de equilibrio a 25°C para establecer las ecuaciones de rectas que corresponden a cada reacción dentro del diagrama. Es necesarios especificar las actividades de las especies disueltas, se recomienda así: para los estudios de corrosión,  $10^{-6}$ M; para la lixiviación,  $10^{-3}$ M.

### 2.3.2 Cinética de la lixiviación

En todo proceso de metalurgia extractiva, la producción y la economía del proceso están directamente ligadas a la velocidad de las reacciones químicas que interviene en él. Además, es importante interpretar la velocidad de reacción en términos de los mecanismos o de los modelos cinéticos que explican como ha lugar la reacción. Esta información es particularmente importante desde el punto de vista de la ingeniería del proceso porque ella permite predecir las velocidades obtenidas cuando las condiciones operacionales varían.

Contrario a la pirometalurgia donde las temperaturas son elevadas y las velocidades de reacción también lo son, de forma que el equilibrio se alcanza rápidamente; en los procesos hidrometalúrgicos se realizan bajo condiciones termodinámicamente favorables pero, las temperaturas son poco elevadas, las velocidades de reacción son bajas y las limitaciones son sobre todo de orden cinético. Es por esta razón que la velocidad de reacción toma gran importancia en estos casos.

Generalmente y como ya se ha mencionado anteriormente, las reacciones son del tipo heterogéneas, en el caso de la lixiviación se trata de reacciones de un sólido con los reactivos en solución, la velocidad de la reacción global será determinadas por la velocidad de la etapa más lenta que es entonces aquella que controla la cinética global.

Diversas etapas deben ser consideradas así:

- ✓ Transporte de los reactivos en solución hacia la interfase sólido / líquido.
- ✓ Adsorción de los reactivos en la interfase.
- ✓ Reacción química en la interfase
- ✓ Desorción de los productos solubles que proviene de la reacción
- ✓ Transporte de estos productos hacia la solución.

Eventualmente, si se forma una capa porosa de productos subproductos sólidos de la reacción, en la interfase, se deben considerar :

- ✓ Difusión de reactivos a través de esta capa porosa
- ✓ Difusión de productos a través de la capa porosa.

#### • Proceso de Difusión

Un sólido en contacto con un líquido se recubre de una capa de líquido inmóvil a través de la cual los reactivos deben difundirse antes de alcanzar la interfase. Esta capa líquida, en el

caso de las soluciones acuosas, tiene un espesor de  $3 \cdot 10^{-3}$  cm y es llamada la capa de Nernst. La existencia de esta capa esta ligada a:

- ✓ La adhesión del líquido a la superficie
- ✓ La velocidad de desplazamiento de la capa como consecuencia de la viscosidad del líquido. Ella crece de cero hasta la velocidad media del desplazamiento del líquido a una cierta distancia de la interfase.

La difusión en el caso de las soluciones esta regida por la ley de Fick, así:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

Donde:

J = Debito de la sustancia que se difunde por unidad de tiempo en una dirección perpendicular a un plano de referencia de sección unitaria ( $\text{mol/s/cm}^2$ )

C = Concentración del agente lixivante ( $\text{mol/cm}^3$ )

$\frac{\partial C}{\partial x}$  = gradiente de concentración en una misma dirección.

D = coeficiente de difusión de la sustancia ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

También puede escribirse la ley de Fick así:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad (10)$$

En donde:

n = número de moles de la sustancia que se difunde

t = tiempo

A = área de la sección a considerar

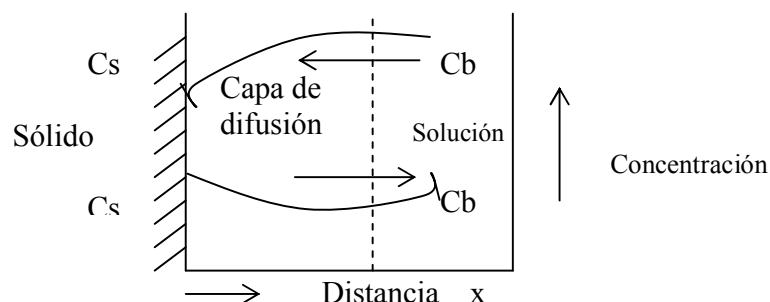
Combinando las reacciones (9) y (10), se obtiene la expresión general de la ley de Fick:

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

El signo – representa la disminución de n con el tiempo t

En la mayor parte de los sistemas encontrados en hidrometalurgia, no se comete un error si se considera a D como constante e independiente de la concentración. Para las soluciones acuosas, a  $25^\circ\text{C}$ ,  $D = 0.3 \cdot 10^{-5}$  a  $3.5 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Consideremos una reacción sólido / líquido y el sólido tiene una superficie que es plana, como se indica en la Figura 9, así.



**Figura 9.** Difusión en una superficie plana

El gradiente de concentración se escribe:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_b - C_s}{\Delta x} = -\frac{J}{D}$$

Si  $x$  se cuenta como positiva a partir de la superficie del sólido hacia la solución, la difusión se hace en la dirección de la superficie. Normalmente,  $\Delta x$ , toma un valor medio determinado por las condiciones de agitación. Si la velocidad de agitación aumenta entonces  $\Delta x$  tiende a  $\delta$ . La velocidad de la reacción, si la velocidad en la interfase es más rápida que la difusión de reactivos en la interfase, esta determinada por:

$$\frac{D}{\Delta x} A(C_b - C_s) \text{ y en este caso } C_s \text{ es nulo, por lo tanto la velocidad es } nKAC, \text{ en donde } K = D/\delta$$

Esto significa entonces que  $-\frac{dC}{dt} = KC$  y al integrar entre  $C$  y  $C_0$  (concentración inicial para  $t=0$ ) se obtiene  $\ln \frac{C_0}{C} = Kt$

Y al llevar a un diagrama ( $t, \log C$ ), se obtiene una línea recta con una pendiente igual a  $-2.303/K$

A menudo es posible eliminar la variable "agitación", si se adapta una velocidad de agitación suficientemente elevada. De todas maneras, esto podría asegurar que la difusión sea eliminada como etapa controlante de la cinética de reacción.

Si la velocidad de agitación aumenta, entonces  $\Delta x$  tiende a  $\delta$  y la difusión a través de la capa límite mínima puede todavía controlar la cinética, pero en este caso es necesario medir la energía de activación puesto que para un proceso difusional está es baja (2 a 5 kcal/mol). Para medir esta energía de activación recurrimos a la ecuación de Arrhenius así:

$$K = \gamma e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

En donde K = constante de velocidad específica

$\gamma$  = factor de frecuencia

$\Delta E$  = energía de activación.

Tomando logaritmo a ambos lados de la ecuación de Arrhenius se tiene:

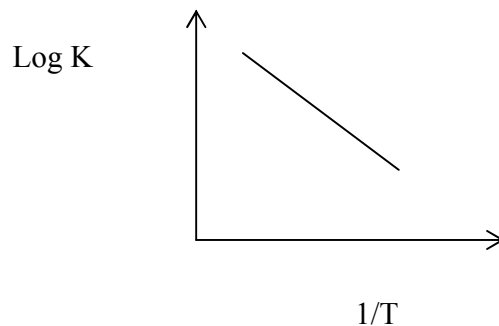
$$\ln K = \frac{-\Delta E}{RT} + \ln \gamma$$

$$\log K = \log \gamma - \frac{\Delta E}{2.303RT}$$

Si se consideran 2 valores de temperatura ( $T_1$  y  $T_2$ ) se puede calcular directamente el  $\Delta E$  si se conocen los valores de K para las dos temperaturas, así:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta E}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right);$$

La ecuación de una línea recta cuya pendiente negativa es  $-\Delta E/2.303R$



En un proceso controlado por difusión en lixiviación, la agitación aumenta la velocidad de disolución; mientras que si es controlado químicamente, la agitación no tiene ningún efecto.

Una lixiviación controlada por difusión es poco sensible a la temperatura, contrario a un proceso controlado químicamente. En efecto el coeficiente de difusión, D, es función lineal de T, así si D crece si T crece. Mientras que la constante de velocidad química, como lo acabamos de ver en la ecuación de Arrhenius, depende exponencialmente de T, con valores elevados de la energía de activación entre 10 a 20 kcal/mol.

Una lixiviación controlada por difusión puede volverse un proceso controlado químicamente cuando se aumenta la concentración de los reactivos en la fase líquida.



- **Geometría de la Interfase**

En lixiviación como hay transferencia de masa de una fase a la otra a través de una interfase, la velocidad de la reacción debe depender de la superficie de esta interfase, entre más área, mayor es la velocidad de reacción. Es por esto que las partículas finas sólidas se lixivian más rápido que las gruesas.

Pero, la forma del sólido tiene también una gran influencia sobre la velocidad de la reacción. Muestras laminadas, tales como placas o discos donde una sola de las tres dimensiones  $x, y, z$ , es pequeña, presentan una mínima variación de la superficie en el proceso de lixiviación. Mientras que para partículas o granos de tendencia esférica, donde  $x, y, z$  son semejantes, presentan una gran variación de la superficie de la interfase dado que la velocidad de reacción es idéntica en todas direcciones.

Para el caso de una esfera, la velocidad de lixiviación se escribe así:

$$\frac{dn}{dt} = -KAC = -4\pi r^2 KC \quad (12)$$

Donde:

$n$  = es el número de moles del sólido que permanecen intactas a un tiempo  $t$ .

$r$  = radio de la partícula esférica

$C$  = Concentración del reactivo en la solución.

Pero  $n = \frac{4\pi r^3}{3V}$  y  $V$  = volumen molar; entonces derivando a  $n$  y llevando esta derivada a la ecuación se obtiene:

$$\frac{dr}{dt} = -VKC \quad (13)$$

Si  $r_0$  es el radio inicial de la partícula esférica a un  $t=0$ , podemos definir a

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (14)$$

Derivando a (14) con respecto al tiempo se obtiene que.

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{3r^2}{r_0^3} * \frac{dr}{dt} \quad (15)$$

Combinando las ecuaciones (15), (14) y (13) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3VKC}{r_0} * (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (16)$$

Para  $t=0$  y  $\alpha=0$ , e integrando a (16) para  $c$  constante, se obtiene:

$$1 - (1 - \alpha)^3 = \frac{VKCt}{r_0} \quad (17)$$

Esta ecuación al graficar  $(1 - (1 - \alpha)^3)^{1/3}$  en función de t, se debe tener una línea recta de pendiente  $VKC/r_0$ . Si la difusión a través de la capa límite es el proceso que controla la velocidad de lixiviación, entonces la ecuación (12) se convierte en:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 \frac{D}{\sigma \delta} * C \quad (18)$$

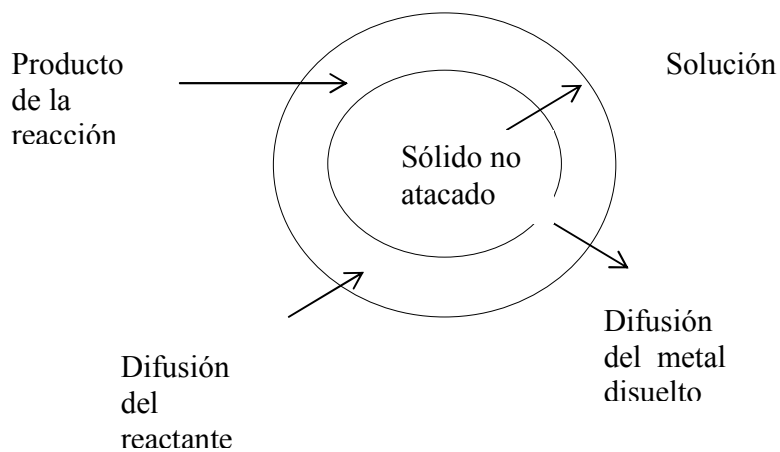
En donde.

$\sigma$  = factor estequiométrico (número de moles de la especie que se difunde por mol de metal puesto en solución)

y la ecuación (17) se convierte en :

$$1 - (1 - \alpha)^3 = \frac{VDCt}{\delta \sigma r_0}$$

Si productos sólidos porosos se forman en la superficie de la reacción, la difusión a través de esta capa de productos de reacción puede llegar a controlar la cinética global de la lixiviación, este caso es muy frecuente en la práctica, ver Figura 10.



**Figura 10.** Modelo del núcleo recesivo con subproductos

Consideremos el caso de una partícula esférica:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 \frac{D}{\sigma} * \frac{dC}{dr} \quad (19)$$

Integrando (19), asumiendo condiciones de equilibrio para todos los valores de  $r$  entre  $r$  y  $r_0$ , se obtiene:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi DCrr_0}{\sigma(r_0 - r)} \quad (20)$$

La concentración en la interfase es  $\ll C$  y considerando el valor de  $n$  y  $\alpha$  descritos anteriormente se tiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{VDCr_0}{\sigma r_0^2} * \frac{(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}} \quad (21)$$

Para  $t = 0$  y  $\alpha = 0$ , al integrar a la ecuación (21) se obtiene, para  $c$  constante la ecuación.

$$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} = \frac{2VDC}{\sigma} \frac{t}{r_0^2} \quad (22)$$

Esta ecuación ha sido encontrada aplicable a la lixiviación de calcopirita finamente molida en presencia de sulfato férrico a 90°C, en la que efectivamente se forma una capa de azufre nativo adherido a la superficie de la calcopirita.

Hemos supuesto que la concentración permanece constante, esta hipótesis se verifica si las concentraciones y los volúmenes de la solución son suficientemente elevados como para considera que la solución no tiene un decrecimiento durante el proceso del agente lixivante.

## BIBLIOGRAFÍA.

1. HABASHI F., Principles of Extractive Metallurgy”, vol I, “General Principles”, Gordon & Breach, 1980.
2. HABASHI F., “A Textbook of Hidrometallurgy”, Metallurgy Extractive Quebec, Canadá, 1993.
3. DOMIC E. Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones. ISBN 956-291-083-0, 2001.
4. ROSENQVIST, T., Principles of Extractive Metallurgy, McGraw-Hill, 1983.
5. YANNOPOULOS J.C. The Extractive Metallurgy of Gold, ISBN 0-442-31797-2, 1990.
6. ALDRICH, H.W. and SCOTT, W.G., The Inspiration Leaching Plant. Transactions of AIME – vol 106, ed, AIME, 1933
7. BARTLETT, R.W. “Solution Mining, Leaching and Fluid Recovery of Materials”, ed Gordon and Breach, USA 1992.
8. <http://www.ucm.es/info/metal/transpare/Ballester/Premat12.pdf>

### CAPITULO 3. FUNDAMENTOS DE AMALGAMACIÓN

#### 3.1 ASPECTOS GENERALES DEL MERCURIO

Como el reactivo principal en la amalgamación, lo constituye el mercurio, empezaremos por presentar, en la Tabla 5, algunas de sus características físico químicas:

**Tabla 5.** Características físico químicas del mercurio

CARACTERÍSTICA	MEDIDA
Nombre y Símbolo	Mercurio, Hg
Número atómico	80
Valencia	1,2
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,9
Radio covalente (Å)	1,49
Radio iónico (Å)	1,10
Radio atómico (Å)	1,57
Configuración electrónica	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Primer potencial de ionización (eV)	10,51
Masa atómica (g/mol)	200,59
Densidad (g/ml)	13,6
Punto de ebullición (°C)	357
Punto de fusión (°C)	-38,4
Descubridor	Los antiguos

El mercurio es un metal noble, soluble únicamente en soluciones oxidantes. El mercurio sólido es tan suave como el plomo. El metal y sus compuestos son muy tóxicos para la vida. El mercurio forma soluciones llamadas *amalgamas* con algunos metales; por ejemplo: oro, plata, platino, uranio, cobre, plomo, sodio y potasio.

En sus compuestos, el mercurio se encuentra en los estados de oxidación 2+, 1+; por ejemplo, HgCl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o Hg<sub>3</sub>(AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. A menudo los átomos de mercurio presentan dos enlaces covalentes; por ejemplo, Cl-Hg-Cl o Cl-Hg-Hg-Cl. Algunas sales de mercurio(II), por ejemplo, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, son muy solubles en agua y por lo general están

disociadas. Las soluciones acuosas de estas sales reaccionan como ácidos fuertes a causa de la hidrólisis que ocurre. Otras sales de mercurio(III), como  $\text{HgCl}_2$  o  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , también se disuelven en agua, pero en solución sólo están poco disociadas. Hay compuestos en que los átomos de mercurio están directamente enlazados a átomos de carbono o de nitrógeno; como en,  $\text{H}_3\text{C-Hg-CH}_3$  o  $\text{H}_3\text{C-CO-NH-Hg-NH-CO-CH}_3$ . En complejos, como  $\text{K}_2(\text{HgI}_4)$ , a menudo tiene tres o cuatro enlaces.

El mercurio metálico se usa en interruptores eléctricos como material líquido de contacto, como fluido de trabajo en bombas de difusión en técnicas de vacío, en la fabricación de rectificadores de vapor de mercurio, termómetros, barómetros, tacómetros y termostatos y en la manufactura de lámparas de vapor de mercurio.

Además, ha sido usado hasta hace poco, en amalgamas de plata para empastes de dientes. Los electrodos normales de Calomel, importantes en electroquímica; se usan como electrodos de referencia en la medición de potenciales, en titulaciones potenciométricas y en la celda normal de Weston.

El Mercurio es un elemento que puede ser encontrado de forma natural en el medio ambiente, en forma de metal, como sales de Mercurio o como Mercurio orgánico, se encuentra comúnmente como su sulfuro  $\text{HgS}$ , con frecuencia como rojo de cinabrio y con menos abundancia como metal cinabrio negro. Un mineral menos común es el cloruro de mercurio(I). La Tabla 6, resume la formula química de algunos de los compuestos inorgánicos mas usuales.

El mercurio metálico se disuelve fácilmente en ácido nítrico, y agua regia; en menor grado y solamente a temperaturas elevadas en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, formando sales de mercurio.

Varios de estos compuestos inorgánicos son químicamente inestables, y por lo tanto constituyen una fase intermedia en la formación de compuestos orgánicos.

**Tabla 6.** Compuestos inorgánicos del Hg

<b>Compuesto Inorgánico</b>	<b>Formula Química</b>
Sulfuros	$\text{HgS}$
Óxidos	$\text{HgO}$
Compuestos Halógenos	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{HgCl}_2, \text{HgF}_2, \text{HgBr}_2, \text{etc.}$
Cianuros y Thiocianatos	$\text{Hg}(\text{SCN})_2, \text{etc.}$
Nitratos, Sulfatos	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2, \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{HgSO}_4, \text{etc.}$

La tensión superficial de mercurio líquido es de 484 dinas/cm, seis veces mayor que la del agua en contacto con el aire. Por consiguiente, el mercurio no puede mojar ninguna

superficie con la cual esté en contacto. En aire seco el mercurio metálico no se oxida, pero después de una larga exposición al aire húmedo, el metal se cubre con una película delgada de óxido. No se disuelve en ácido clorhídrico libre de aire o en ácido sulfúrico diluido, pero sí en ácidos oxidantes como son: ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado y agua regia.

La solubilidad del mercurio en agua depende fuertemente de la temperatura; La Tabla 7 resume esta solubilidad, mientras que, la solubilidad lípida, en aceite y grasas, oscila entre 5 y 50 mg/l .

**Tabla7.** Solubilidad del Hg en agua

<i>Solubilidad [mg/l]</i>	<i>Temperatura [°C]</i>
60	20
250	50
1100	90

### **Compuestos orgánicos de mercurio**

El mercurio metálico también se disuelve en ácidos orgánicos, y los compuestos inorgánicos de mercurio (sobre todo los compuestos con halógenos) pueden reaccionar con sustancias orgánicas, para dar compuestos orgánicos. En los compuestos orgánicos de mercurio, por lo general forma enlaces covalentes con el carbón. Para propósitos prácticos, estos compuestos se clasifica en:

- ✓ Mercurios alcaloides (metilmercurio, etilmercurio, etc.)
- ✓ Mercurios ariloides (fenilmercurio, etc.)
- ✓ Diuréticos de mercurio.

Los cationes de mercurio orgánicos reaccionan fácilmente con compuestos biológicamente importantes, especialmente con grupos de sulfatos hídricos. Estos compuestos traspasan membranas biológicas con facilidad, razón esta que explica la alta toxicidad de algunos compuestos orgánicos de mercurio, como el metilmercurio. Recientemente se ha destacado su incontrolable comportamiento en los ecosistemas, llamando la atención de los profesionales en salud y ecología.

### **3.2 RESEÑA HISTÓRICA:**

El uso del mercurio para la recuperación de metales preciosos se remonta al siglo 3 AC pues fue mencionada por Theophrastus, y por Vitruvius 13 AC, y además, se ha tenido reportes de su uso desde hace 2000 años.

La amalgamación, conocida también con el nombre de “Beneficio de patio”, fue desarrollada en América por el español, señor Bartolomé de Medina quien, por azares del destino conoció a un metalurgista alemán que hoy se conoce como el Maestro Lorenzo, con quien realizó experimentos exitosos para separar la plata del oro amonedado y luego de las piedras argentíferas. Con el deseo de practicar tal procedimiento en los minerales americanos, Medina viajó a Nueva España en 1553. Contando ya con 50 años de edad, vivió en la ciudad de México y a mediados de 1554, se trasladó a Pachuca, en el Estado de Hidalgo, cuya riqueza en minas de plata, había sido denunciada apenas un año antes, estableciéndose en un sitio que llamaría de la Purísima Concepción, a orillas del río de las Avenidas, donde después de varios intentos o ensayos entre noviembre de 1554 y los primeros meses de 1555, logró descubrir un sistema basado en la afinidad que tiene el mercurio para amalgamarse con la plata. Así nació el método de amalgamación, también conocido como "de beneficio de patio", que pronto se hizo popular en todas las minas de México y aún en las de Sudamérica y Europa.

El Virrey Luís de Velasco le otorgó la patente de descubridor y lo facultó para cobrar regalías a quienes se beneficiaran con su invento, por lo que logró reunir una considerable fortuna, haciendo contratos con 17 dueños de fundos mineros de Pachuca y con otros 107 de diferentes regiones del país, logrando así financiar el viaje de su familia para que se reuniera con él.

El método de amalgamación o de beneficio de patio que descubrió Bartolomé de Medina consistía en que una vez molido o triturado el mineral se extendía en patios enlozados para mezclarlo con sal "magistral" y azogue "mercurio"; luego se lavaba en grandes tinajas para separar la amalgama de los elementos no metálicos y finalmente, por medios físicos y por calor se aislaba la plata del azogue. El mercurio que empleaban los mineros adquirió gran importancia para la economía de la corona, y fue objeto de monopolio por parte del gobierno español.

Durante el periodo colonial, el mercurio, se obtenía de las minas de Almadén, en la península Ibérica y de Huencavélica en Perú. El beneficio de patio se aplicó durante más de 300 años y de una manera similar a la establecida por Bartolomé de Medina, introduciéndole reformas a lo largo del tiempo pero que no fueron significativas.

El método de amalgamación para la obtención de la plata se desarrollaba según las siguientes fases:

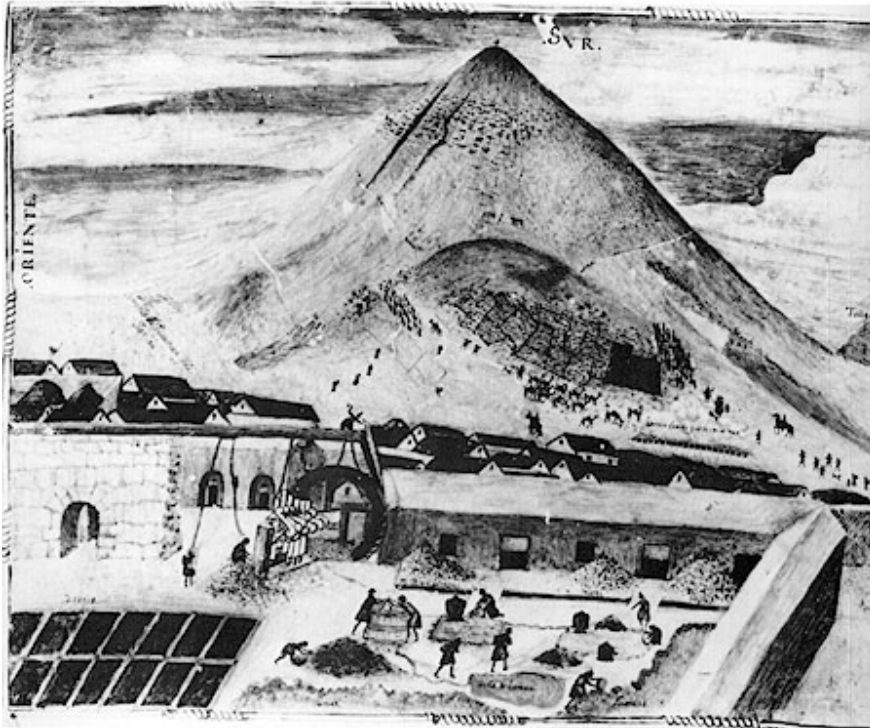
<b>Molido</b>	Mediante el empleo de molinos hidráulicos, se pulverizaba el mineral de plata extraído de la mina.
<b>Incorporo</b>	Se llevaba la mena mineral molida ( <b>harina</b> ) a un gran espacio abierto pavimentado ( <b>patio o incorporadero</b> ) donde se le añadía agua, sal común y azogue, hasta conseguir una pasta uniforme ( <b>torta</b> ), hecho que se aceleraba andando encima de ella al mismo tiempo que se removía con palas ( <b>repaso</b> ). Cuando el especialista ( <b>azoguero</b> ) consideraba que el mercurio había incorporado la mayor cantidad de plata (el proceso denominado del <b>incorporo</b> se alargaba hasta tres meses según las condiciones del mineral y el clima), se procedía al lavado de la <b>torta</b>
<b>Lavado</b>	El lavado de la <b>torta</b> se realizaba en grandes recipientes con palas giratorias para separar la <b>lama</b> (tierra e impurezas) de la <b>pella</b> (masa de azogue y plata), es decir separar los elementos no metálicos de la amalgama.
<b>Filtración</b>	La <b>pella</b> (producto semiliquido) era entonces introducida en bolsas de lona para que por el líquido fluyera la mayor cantidad de mercurio. Lo que quedaba era una masa sólida ( <b>piña</b> ).
<b>Calentamiento</b>	La masa sólida ( <b>piña</b> ) se calentaba debajo de una campana ( <b>capellina</b> ) para que el mercurio se vaporizara y se recuperara por enfriamiento
<b>Fundición</b>	.La <b>plata pura</b> que quedaba se fundía para convertirla en barras de igual tamaño

#### Ventajas e inconvenientes del Método de Amalgamación

- ✓ Ventajas del Método de Amalgamación
  - Ahorro de combustible
  - Proceso eficaz.
- ✓ Inconvenientes del Método de Amalgamación
  - Proceso complejo y caro: implicaba un conocimiento técnico preciso, así como la presencia de múltiples especialistas y la reunión de una variedad de productos y un capital inicial importante para la época y las condiciones crediticias existentes.
  - Proceso largo: duraba de dos semanas a dos meses, según las condiciones ambientales.
  - Precisaba del suministro de azogue (que era un monopolio real): a través del consumo de azogue, el Gobierno deducía indirectamente la cantidad de plata obtenida y por tanto era más difícil eludir el pago del impuesto Quinto Real.

El Beneficio de Patio se aplicó durante más de 300 años y de una manera similar a la establecida por Bartolomé de Medina, introduciéndole reformas a lo largo del tiempo pero que no fueron significativas. La Figura 11, presenta un cuadro pintado explicativo de la técnica.





**Figura 11.** Beneficio de patio (Amalgamación)

Si bien este método permaneció vigente hasta mediados del siglo XIX, por su alto costo y complejidad técnica fue usado únicamente por las grandes empresas mineras.

### **3.3 EFECTOS DEL MERCURIO SOBRE LA SALUD Y EL MEDIO AMBIENTE**

El Mercurio no se encuentra de forma natural en los alimentos, pero puede aparecer en la comida así como ser expandido en las cadenas alimentarias por organismos que son consumidos por los humanos, por ejemplo a través de los peces. Las concentraciones de Mercurio en los peces usualmente exceden en gran medida las concentraciones en el agua donde viven. Los productos de la cría de ganado pueden también contener eminentes cantidades de Mercurio. El Mercurio no es comúnmente encontrado en plantas, pero este puede entrar en el cuerpo humano a través de vegetales y otros cultivos; cuando riegos que contienen Mercurio son aplicados en la agricultura y además, el Mercurio del suelo puede acumularse en los champiñones.

El Mercurio tiene un número de efectos sobre los humanos, que pueden ser resumidos así:

- ✓ Daño al sistema nervioso
- ✓ Daño a las funciones del cerebro
- ✓ Daño al ADN y cromosomas
- ✓ Reacciones alérgicas, irritación de la piel, cansancio y dolor de cabeza

- ✓ Efectos negativos en la reproducción, daño en el esperma, defectos de nacimientos y abortos

El daño a las funciones del cerebro puede causar la degradación de la habilidad para aprender, cambios en la personalidad, temblores, cambios en la visión, sordera, incoordinación de músculos y pérdida de la memoria.

El Mercurio entra en el ambiente como resultado de la ruptura de minerales de rocas y suelos a través de la exposición al viento y agua. La liberación de Mercurio desde fuentes naturales ha permanecido en el mismo nivel a través de los años.

Continuamente, las concentraciones de Mercurio en el medioambiente están creciendo; esto es debido a la actividad humana. La mayor parte del Mercurio liberado por las actividades humanas es enviada al aire, como consecuencia de la quema de productos fósiles, minería, fundiciones y combustión de residuos sólidos.

Algunas formas de actividades humanas liberan Mercurio directamente al suelo o al agua, por ejemplo la aplicación de fertilizantes en la agricultura y los vertidos de aguas residuales industriales. Todo el Mercurio que es liberado al ambiente eventualmente terminará en suelos o aguas superficiales.

Aguas superficiales ácidas pueden contener significantes cantidades de Mercurio. Cuando los valores de pH están entre cinco y siete, las concentraciones de Mercurio en el agua se incrementarán debido a la movilización del Mercurio en el suelo. El Mercurio que ha alcanzado las aguas superficiales o suelos, los microorganismos pueden convertirlo en metilmercurio, una sustancia que puede ser absorbida rápidamente por la mayoría de los seres vivos y es conocido que daña al sistema nervioso. Los peces son organismos que absorben gran cantidad de metilmercurio de agua superficial cada día. Como consecuencia, el metilmercurio puede acumularse en peces y en las cadenas alimenticias de las que forman parte. La Figura 12, presenta esquemáticamente el ingreso del mercurio en la cadena alimentaría humana,

Entre los efectos del Mercurio en los animales, se tienen: daño en los riñones, trastornos estomacales, daño en los intestinos, fallas en la reproducción y alteración del ADN, etc.

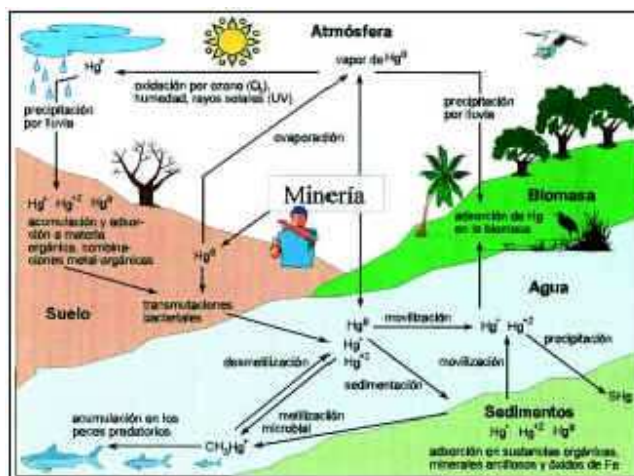
En la siguiente tabla se mencionan los límites sugeridos para exposición ocupacional y límites para agua, suelo y alimentos.

**Tabla 8. VALORES LÍMITES DE MERCURIO EN LOS RECURSOS AIRE, AGUA, SUELO Y ALIMENTOS**

<b>Medio</b>	<b>Valor</b>	<b>Organismo o país</b>	<b>Fuente</b>
<b>Agua</b> Agua potable	0,001 mg/l	OMS	LAU-BW, 1989 en: GTZ
	0,001 mg/l	Comunidad Europea, Canadá, Alemania	DVGW, 1985 en: GTZ

		0,001 mg/l	Japon	MERIAN, 1984 en: GTZ
		0.002 mg/l	EEUU / EPA: Safe drinking water act PL93-523 40 CFR 302.4	DVGW 1985 en GTZ;
		0,003 mg/l	Suiza	Merian 1984 en: GTZ
		0,005 mg/l	ex-USSR	Merian 1984 en: GTZ
	Aguas superficiales	0,0005 mg/l	Comunidad Europea, Alemania [límite para tratamiento natural]	DVGW 1985 en: GTZ
		0,001 mg/l	Comunidad Europea, Alemania [límite para tratamiento físico y químico]	DVGW 1985 en: GTZ
	Riego	0,002 mg/l	Alemania	DVGW 1985 en: GTZ
<b>Aire</b>	Lugar de trabajo	0.01 mg/m3	ACGIH / EEUU [valor TWA para compuestos orgánicos]	ACGIH 1984 en: GTZ
		0,01 mg/m3	Alemania [valor MAK para compuestos orgánicos]	DFG 1994 en: GTZ
		0,025 mg/m3	ACGIH / EEUU [valor TLV]	ACGIH Threshold Limit Value (1994) en TEE
		0,03 mg/m3	EEUU [valor STEL para compuestos orgánicos]	MERIAN 1984 en: GTZ
		0,05 mg/m3	Japon, P.Bajos, Suecia, Finlandia	MERIAN 1984 en: GTZ
		0,1 mg/m3	Alemania [valor MAK para Hg metálico]	DFG 1994 en: GTZ
		0,1 mg/m3	OSHA / EEUU ["acceptable ceiling concentration"]	OSHA: 29 CFR 1910.1000 (1993) en: TEE
<b>Suelo</b>		0,3 mg/kg	P. Bajos	Terra Tech 6/94 en: GTZ
		0,8 mg/kg	Suiza	BAFUB 1987 en:

				GTZ
		1,0 mg/kg	Gran Bretaña [huertas]	Sauerbeck 1986 en: GTZ
		1,5 mg/kg	Gran Bretaña [jardines privados]	Sauerbeck 1986 en: GTZ
<b>Alimentos</b>	Limites para consumo humano	0,2 mg/sem.	OMS [consumo máximo semanal de Hg orgánico]	Clark, 1992 en: EDF
		0,3 mg/sem.	OMS [consumo máximo semanal de Hg total]	Clark, 1992 en: EDF
		0,021 mg/día	EEUU / US exposure limit	Eisler 1987 en: EDF
	Leche, queso	0.01 mg/kg	Alemania	Grossklaus 1989 en: GTZ
	Huevos, carne, pollo	0,03 mg/kg	Alemania	Grossklaus 1989 en: GTZ
	Embutidos	0,05 mg/kg	Alemania	Grossklaus 1989 en: GTZ
	Higado, riñones	0,1 mg/kg	Alemania	Grossklaus 1989 en: GTZ
	Pescados y mariscos	0,3 mg/kg	Comunidad Europea	CE 1986 en: EDF



**Figura 12.** Mercurio en el ecosistema debido a la minería del oro

### 3.4 PRODUCCIÓN DE MERCURIO

La siguiente tabla muestra las Estadísticas de producción de mercurio elemental a nivel mundial, durante la primera mitad de los años 90.

**Tabla 9** Producción mundial de mercurio por país [ton]

<b>País</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>
Argelia	476	459	414	292	300
China e/	580	520	470	780 r/	240
Checoslovaquia 3/ 4/	60	XX	XX	XX	XX
Finlandia	75 r/	101 r/	90 r/	90 e/	90
Kirghiztan	350 r/ e/	350 r/ e/	379 r/	380 r/	580
Mexico	21	12	10 e/	15 e/	15
Marruecos e/ 5/	20	20	20	20	20
Rusia e/	70	60	50	50	50
Eslovaquia e/ 4/	XX	50	50	50	20
Eslovenia e/	7	--	--	--	--
España	36	64 r/	393	1.497	1.500
Tajikistan	100	80	55	50	45
Turquia	5	--	--	--	--
Ucrania	100	80	50	40	30
Estados Unidos	64	W	W	W	W
<b>Total</b>	<b>1.960 r/</b>	<b>1.800 r/</b>	<b>1.980 r/</b>	<b>3.160 r/</b>	<b>2.890</b>

e/ estimado

r/ revisado.

W No divulgado para evitar el uso de datos de la compañía propietaria, excluido del "total"

XX No aplicable

1/ Tabla incluye datos hasta Apr. 29, 1997.

2/ "Total" y datos estimados son redondeados (suma puede diferir del total mostrado)

3/ desintegrado Dec. 31, 1992.

4/ toda la producción en Checoslovaquia 1992 es de Eslovaquia

5/ mercurio producido como subproducto de minería de plata

6/ mercurio producido como subproducto de minería de oro

### 3.5 TÉCNICA DE AMALGAMACIÓN

Como ya ha explicado, la amalgamación en la minería aurífera sirve para recuperar el oro en forma de amalgama o masa plástica gris y, así separarlo de los minerales acompañantes. La amalgama se forma por el contacto entre mercurio y oro en una pulpa con agua. El mercurio puede estar presente en forma de "perlas" dispersas en la pulpa o extendido sobre una superficie, planchas amalgamadoras. La literatura especializada reporta la existencia de una serie de compuestos de oro y mercurio que varían desde  $\text{AuHg}_2$  hasta  $\text{Au}_8\text{Hg}$ . Las amalgamas pueden contener desde un 14% de Au a temperatura ambiente hasta un 70% de Au a 100°C.

El oro libre (nativo) en un tamaño de grano entre 1.5 mm a 75 $\mu\text{m}$  es apropiado para la amalgamación. El oro grueso se puede recuperar fácilmente con métodos gravimétricos. En el proceso de amalgamación, el oro se disuelve mínimamente en el mercurio. La amalgama contiene generalmente partículas de oro superficialmente aleadas con el mercurio y ligadas entre sí por el mismo.

En principio, todo el oro libre y limpio, que no presente pátinas o recubrimientos de óxidos metálicos, se amalgama. Sin embargo, frecuentemente el mineral bruto puede contener ciertos minerales acompañantes y/o impurezas con efectos negativos para el proceso de amalgamación. Algunos de tales problemas se describen a continuación:

- ✓ Los sulfuros de arsénico, antimonio y bismuto reaccionan con el mercurio, produciendo una pérdida significativa del mineral precioso y mercurio. La pirrotina y en menor grado la piritita y calcopiritita pueden tener un efecto negativo sobre la amalgamación, debido a que pueden oxidarse en ambientes generados por la lixiviación con las aguas ácidas de mina.
- ✓ La baritina, el talco y otros silicatos hidratados de magnesio y aluminio, también pueden interrumpir el proceso e incrementar las pérdidas de oro y mercurio.
- ✓ Los lubricantes y las grasas son extremadamente problemáticos, porque se fijan al mercurio y tienden a atrapar sulfuros, talco, arcillas y otros minerales; Como resultado, el mercurio es cubierto por una sólida película de finas partículas. Adicionalmente, la presencia de aceites lubricantes o grasas causan la flotación del oro, el cual es alejado del contacto con el mercurio. Las medidas preventivas para evitar la presencia de grasas incluyen, añadir agentes limpiadores, algún detergente fuerte o la savia de una planta como el sisal, fique, cuyas hojas son frecuentemente utilizadas para ese propósito en Colombia; el objetivo de su uso es saponificar el aceite y la grasa. Otros agentes frecuentemente utilizados para mejorar el rendimiento de la amalgamación son: la panela (concentrado de caña de azúcar), el limón, trazas de cianuro, gasolina, etc.
- ✓ Tanto el aluminio o el cobre metálico de los detonadores o cables eléctricos, como el plomo metálico, en forma de perdigones o balas de cazador en la minería aluvial y el cinc metálico de baterías pueden amalgamar, consumir y ensuciar el mercurio. Las amalgamas de estos metales frecuentemente se dispersan en forma de partículas finísimas bajo condiciones oxidantes.

- ✓ Las aguas ácidas de mina, frecuentemente utilizadas como agua de procesamiento, también tienen efectos dañinos para la amalgamación, como se mencionó anteriormente. La adición dosificada de cal neutraliza parcialmente dichos efectos

La amalgamación se utiliza tanto en la pequeña minería primaria de vetas o filones como en la minería aluvial. Según la forma en que se realice, se puede diferenciar dos tipos de técnicas principales:

- ✓ **Amalgamación en "circuito abierto"**

Significa que toda la carga del mineral aurífero, entra en contacto con mercurio en un flujo continuo de pulpa. No es posible recuperar todo el mercurio en forma de amalgama, una parte de éste, en forma metálica libre o amalgamado, atomizado o dividido en finísimas gotas, escapa con las colas, contaminando una gran cantidad de material ambiental en su camino.

- ✓ **Amalgamación de concentrados en "circuito cerrado"**

Esto significa que sólo el concentrado, generalmente producido gravimétricamente, se pone en contacto con el mercurio en un ambiente parcial o totalmente cerrado, donde la amalgamación se realiza sin la emisión de porción alguna de pulpa. Para completar el proceso la amalgamación deben seguirse con los siguientes pasos:

- Separación amalgama / minerales acompañantes
- Separación mercurio libre / amalgama
- Separación oro / amalgama.

Teniendo en cuenta estas dos alternativas, se describen a continuación las diferentes formas de amalgamar. En cada una de ellas se establecerán los parámetros más importantes requeridos para su aplicación.

### **Amalgamación "In situ".**

La amalgamación "in situ" se aplica solamente en la minería aluvial. El mercurio se deja caer directamente al apique de excavación, luego con el movimiento y el transporte de la carga, el oro libre existente se amalgama parcialmente. Esta técnica es utilizada frecuentemente en minas aluviales que tienen el sistema monitor-bomba de grava-canaleta. La amalgamación se realiza tanto en la poza o tajo, como durante el paso de la pulpa por la bomba y la tubería hacia la canaleta. Por la fuerte agitación de la pulpa durante el transporte, una gran parte del mercurio se atomiza y se pierde en las colas junto con amalgama. Ni el mercurio atomizado ni la amalgama pueden ser recuperados eficientemente por la canaleta. Las pérdidas de mercurio son sumamente altas y la recuperación de oro fino es baja.

### **Amalgamación en canaletas**

La amalgamación en canaletas es frecuentemente practicada tanto en la minería de oro aluvial como en la de veta. El mercurio se coloca entre las rejillas de una canaleta o en depresiones del piso de la misma. La canaleta se opera entonces de la misma manera que para una separación gravimétrica normal. El oro fino, cuando tiene una superficie limpia, se amalgama en lugar de ser transportado fuera de la canaleta; sin embargo, en muchos casos, el oro pasa por la canaleta sin amalgamarse para luego perderse en las colas, bien sea por que la superficie del oro o del mercurio no esté limpia.

Este proceso - al margen de producir una recuperación limitada - emite grandes cantidades de mercurio. Muchas veces, la pulpa pasa por un barril de retención antes de llegar a la canaleta, donde se coloca mercurio para una amalgamación previa. Con este dispositivo adicional, las pérdidas de mercurio son aún más altas.

### **Amalgamación en molinos**

En la minería de veta, el oro debe ser liberado previamente por trituración y molienda. Muchas veces aprovechan la etapa de molienda para realizar simultáneamente el proceso de amalgamación, es decir una combinación de molienda-amalgamación. Aquí, el mercurio se vierte dentro el equipo de molienda y la amalgamación del oro se lleva a cabo en circuito abierto. Este tipo de amalgamación se realiza en los siguientes tipos de molinos:

- De bolas
- De pisones
- Trapiche
- Manual
- De martillos.

En este proceso, una parte de la amalgama se queda en el recipiente del molino. Otra parte sale del molino y es parcialmente recuperado por métodos gravimétricos en trampas o canalones o en planchas amalgamadoras. Sin embargo, las pérdidas de mercurio en las colas, especialmente en forma de mercurio finamente molido o harina de mercurio son muy altas.

### **Amalgamación en concentradores centrífugos**

Los concentradores centrífugos como el Knelson o Falcon fabricados en el Canadá, se encuentran muy poco en la pequeña minería latinoamericana. Sin embargo, existen copias realizadas por talleres locales. Estas copias de centrífugas, generalmente no tienen la misma eficiencia que las originales. Por esta razón, estos equipos "caseros", frecuentemente son convertidos en amalgamadores de circuito abierto. La operación en este equipo, consiste en colocar mercurio en el fondo del recipiente cónico y en los espacios anulares del mismo, luego, por efecto de la fuerza centrífuga se logra el contacto oro/ mercurio, produciéndose



la amalgamación. Debido a las altas velocidades de flujo circular que ocurren dentro de la centrifugadora, se produce una alta pérdida de mercurio, por atomización del mismo.

### **Amalgamación en amalgamadores tipo "jackpot"**

El oro también es amalgamado en dispositivos del tipo "jackpot", estas son trampas llenas de mercurio, generalmente instaladas a la salida de los molinos o antes de los canalones. Estos amalgamadores generan altas pérdidas de mercurio, especialmente con carga gruesa.

### **Amalgamación con planchas amalgamadoras**

Las planchas amalgamadoras se utilizan en la minería de veta para la recuperación de oro fino molido; por esto, estas se colocan a la salida del molino. La pulpa corre sobre las planchas de cobre o metal Muntz (60% cobre, 40% zinc) ligeramente inclinadas, que tienen una capa de plata aplicada electrolíticamente. Sobre la plata se aplica una capa de mercurio o amalgama de plata generalmente y algunas veces de oro. El oro al hundirse en la pulpa, se pone en contacto con el mercurio y se queda formando amalgama. Para mantener su funcionamiento, las planchas deben ser "activadas" periódicamente, es decir que necesitan una nueva carga de mercurio para que el oro pueda ser atrapado y la amalgama tenga una consistencia de masa plástica. Cuando la capa de amalgama es bastante apreciable, esta se remueve y separa con una espátula de goma.

Cuando se utiliza mercurio dentro el molino, las planchas amalgamadoras sirven para retener parcialmente la amalgama que no queda adentro. En algunos tipos de molinos de pisonos o trapiches, se colocan planchas amalgamadoras en las paredes de estos.

Las planchas tienen que ser limpiadas varias veces al día y ser reacondicionadas para su reutilización, tales operaciones demandan bastante tiempo e implican - por el alto valor del producto - bastante riesgo de robo. Se han desarrollado algunas soluciones locales para resolver el problema de preparación y limpieza de las planchas, como restregar las láminas con orina, savia de Sisal (fique o pita), detergente, etc. tarde o temprano las planchas requieren un nuevo electroplateado.

- Generalmente, la eficiencia de las planchas amalgamadoras no es muy alta en minerales de veta, pues después de la molienda las partículas de oro pueden haber adquirido pátinas y/o el mercurio puede haberse ensuciado con otros metales no valiosos.

En minería aluvial se utilizan también planchas amalgamadoras. Para esto se requiere eliminar las piedras gruesas, a fin de disminuir el efecto del arrastre mecánico.

El riesgo para la salud de los trabajadores que manejan planchas amalgamadoras es elevado, ya que el mercurio se evapora a temperaturas relativamente bajas como se explicó anteriormente. Por esta razón deben ser colocadas las planchas en un lugar adecuado y al

personal que trabaje en ellas, dotarlo con las debidas condiciones de seguridad, para evitar el contacto directo y las emanaciones o vapores peligrosos. La Figura 13, presenta a un trabajador del departamento de Nariño, en Colombia, realizando el raspado o colección de amalgama de una placa.



**Figura 13.** Placa algamadora

### **Amalgamación manual**

En la minería aluvial y de veta, la amalgamación manual se realiza generalmente con concentrados obtenidos gravimétricamente. Los concentrados aluviales, compuestos principalmente de partículas valiosas en medio de arenas negras, suelen ser fáciles y rápidos de amalgamar utilizando un simple balde y un palo de madera, debido a que el oro es limpio y los minerales acompañantes inocuos, obteniéndose una buena recuperación de oro y pérdidas mínimas de mercurio en las colas de amalgamación, como sucede en Tapajós en Brasil y Río Madera en Bolivia.

Normalmente, los concentrados con sulfuros requieren mucho mas esfuerzo y tiempo para su amalgamación, utilizando a veces un mortero de piedra y otras grandes bateas. Si bien el mercurio se encuentra dentro la pulpa, en este caso, los riesgos para la salud de los

trabajadores por el alto tiempo de exposición y la inhalación de vapores de mercurio, pueden ser elevados.

### **Amalgamación en tambores amalgamadores**

Los tambores amalgamadores se utilizan frecuentemente en la minería aluvial y de veta, para amalgamar concentrados gravimétricos. Se encuentran diferentes modelos, como también mezcladoras de hormigón. En algunos casos, los tambores amalgamadores se utilizan simultáneamente para moler y amalgamar concentrados, con pérdidas significativas de mercurio molido en las colas de amalgamación. Los tambores amalgamadores son útiles para efectuar una amalgamación controlada en circuito cerrado, sobre todo, el proceso puede ser muy bien optimizado. Las variables de mayor importancia para el proceso son:

- ✓ Tiempo de amalgamación: No exceder los tiempos máximos determinados en la práctica como óptimos para cada mineral y descartar la remolienda en el proceso de amalgamación, reduciéndose la posibilidad de atomización del mercurio (harina de mercurio) principal causa de contaminación en las fuentes hídricas.
- ✓ Carga de cuerpos para la fricción: Es acertado usar barras de acero, cuya arga esta usualmente en el 50 % de la usada para la molienda en molinos cilíndricos.
- ✓ Densidad de la pulpa: La cantidad de sólidos recomendada debe ser del 30 al 50% y el factor de llenado puede fluctuar entre 1/2 y 2/3.
- ✓ Velocidad de rotación: Para la amalgamación no se requiere de velocidades altas de rotación ,debido a que esta provocarían atomización del mercurio, el 30% de la velocidad critica es un valor acertado.
- ✓ Consumo de Mercurio: Teniendo en cuenta que el consumo de mercurio es función del tenor y el grado de liberación del oro, los consumos óptimos se deben ajustar a los resultados prácticos de la operación para cada mineral.

Teniendo en cuenta que algunas de las variables de amalgamación se determinan mediante la práctica, se requiere desarrollar pruebas para cada material en particular, a fin de obtener los rangos de operación mas acertados.

### **3.6 TRATAMIENTO DE LA AMALGAMA**

La separación de los metales preciosos se efectúa por filtración y destilación. Las etapas para el tratamiento son:

- ✓ Limpieza de la amalgama

En esta etapa, se comprime la amalgama con el objeto de liberar los minerales insolubles.

- ✓ Filtración

Normalmente se efectúa a presión, bien sea manual, empleando las debidas precauciones o en un filtro mecánico o hidráulico.

✓ Destilación

Si bien los problemas de molienda y amalgamación en circuitos abiertos y la manipulación del relave con amalgama, tienen soluciones sencillas y de fácil aplicación en la Minería Artesanal y en la Pequeña Minería, el problema del retorteo de la amalgama es bastante más complicado por las implicancias ambientales negativas que trae tanto para la salud de los operadores como para el medio ambiente cuando no se realiza con el equipo adecuado.

El proceso de retorteo en si consiste en la separación del oro del mercurio que lo contiene empleando calor en un sistema cerrado. Como el mercurio se evapora a una temperatura de 360°C. la amalgama debe ser calentada a una temperatura un poco más alta para lograr evaporar todo mercurio presente en ella. El oro permanece en el recipiente como producto final, mientras el mercurio se volatiliza totalmente y luego es recuperado en su totalidad en forma líquida dentro de un recipiente con agua. El proceso ha sido diseñado de tal manera que se impiden perdidas de Oro y de Mercurio y que además se evita que este último pueda contaminar al medio ambiente.

El Horno de Retorta es el equipo utilizado para esta etapa del proceso, es un recipiente parecido a un crisol, con un mecanismo para abrir y cerrar, dotado de empaques que le permitan soportar alta presión y con un tubo de salida del recipiente en la parte superior, por donde evacuan los gases, con un cuello que apunta hacia abajo y en su trayecto pasa a través de un condensador, bien sea por la colocación de un serpentín alrededor del tubo de salida o bien, porque se coloque un recipiente con agua que sirve como condensador. El extremo del tubo, para la salida de los gases de mercurio debe estar dentro de un recipiente con agua para asegurar que todo el mercurio evaporado haya sido condensado y recibido dentro de agua impidiendo cualquier fuga al medio ambiente, ya sea en estado líquido o gaseoso. Todos los Hornos de Retorta se basan en el mismo principio y su tamaño varía según la cantidad de amalgama filtrada a procesar. Dos parámetros caracterizan esta etapa a saber:

- ✓ Empleo del calor para producir la separación del oro de la amalgama
- ✓ Un circuito absolutamente cerrado para evitar la fuga de gases de mercurio al medio ambiente. Algunas retortas más elaboradas incluyen un sistema de enfriamiento de gases en contracorriente.

Las principales ventajas de la utilización del Horno de Retorta para el manejo de la amalgama son las siguientes:

- ✓ El operador está protegido de los gases del mercurio y se debe tener cuidado al retirar el oro, ya que la retorta entera, debe haber sido enfriada para su manipulación a temperatura de ambiente, y a esta temperatura si algo de gases de mercurio han quedado dentro del crisol, se han vuelto a condensar y estarán como mercurio metálico

- ✓ Los gases del mercurio se enfrían totalmente al pasar por el enfriador y se condensan en el tubo de descarga, cayendo el mercurio condensado (líquido) dentro de un recipiente con agua.
- ✓ El mercurio condensado es un mercurio vuelto a refinar, que ha dejado todas las impurezas en el crisol de la retorta.
- ✓ No existe pérdida alguna del oro durante la quema porque la amalgama se halla en un recipiente cerrado.

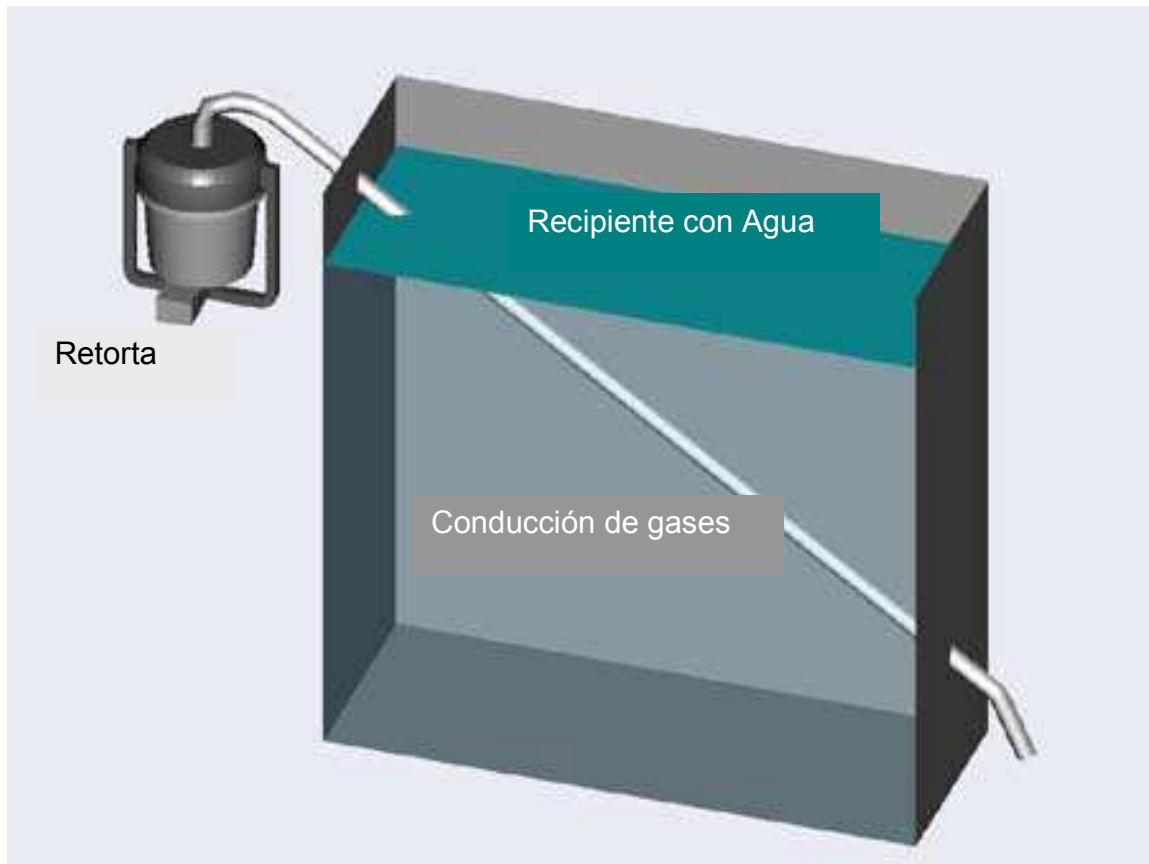
### **DISEÑO DE RETORTAS:**

Todos los Hornos de Retorta se basan en el mismo principio, el empleo del calor para lograr la separación del oro de la amalgama en un crisol confinado, con un sistema de condensación y recuperación del mercurio en forma líquida dentro de un recipiente con agua.

Los diseños pueden ser desde muy simples hasta muy sofisticados, con controles de temperatura

Un recipiente de 10 cm. cúbicos puede recibir fácilmente medio kg de Oro en amalgama.

La Figura 14, representa el esquema clásico de la retorta.



**Figura 14.** Sistema del horno de retorta

✓ Lingoteo de los valiosos

La fusión para obtener el oro en forma de lingote y libre de impurezas, es la última etapa de la amalgama, se realiza en otro tipo de horno y empleando crisoles de grafito o de carburo de silicio, los cuales deben precalentarse para luego cargarse con la esponja producida en el retorteo mas algunos reactivos de fundición como lo son el bórax, el carbonato o soda y la sílice. Por ejemplo en una planta de fundición para 560 onzas de esponja, se adicionan 5 lb de carbonato, 2 lb de bórax y 1 lb de sílice, en un horno de fuel oil y este proceso toma un tiempo de 40 minutos, después de haber precalentado el crisol en el horno. El molde o lingotera esta conformado por unas cajas de acero y debe calentarse y lubricarse antes del vaciado de la fusión, normalmente se guarda la escoria de fundición para su posterior procesamiento, debido a que contiene residuos de los metales preciosos.

La Figura 15, muestra el lingote de oro una vez desmoldado.



**Figura 15.** Lingote de oro

## **REACTIVACIÓN DEL MERCURIO**

La pureza de este metal se reconoce, por su fluidez y brillo; por la esfericidad que presentan las gotas de volumen mediano, porque no hace cola al rodar por un vidrio. Si faltan estas condiciones, se debe refinar el metal o purificarlo, lo cual puede obtenerse por procedimientos mecánicos y químicos. El mercurio engrasado se acondiciona tratándolo con un álcali, (soda cáustica, potasa cáustica, amoníaco, carbonato o bicarbonato de sodio, etc.) disuelto en agua.

Estos compuestos saponifican y hacen solubles las grasas animales y vegetales. No son tan efectivos cuando se trata de aceites o grasas minerales, porque éstas no son saponificables. La cal sola no sirve, porque forma con las grasas jabones insolubles que permanecen adheridos a la superficie de las partículas de mercurio o de metal noble. Los mineros usan con mucha razón, a falta de un reactivo más adecuado, la ceniza de madera y el jugo de algunas plantas para desengrasar o cortar la grasa del mercurio y del oro. La ceniza de madera contiene carbonato de potasio, buen saponificador, y los jugos de algunas hierbas y arbustos una sustancia llamada saponina capaz de emulsionar y eliminar o hacer casi soluble las grasas. El pericarpio o corteza de la *chumbimba* contiene buena cantidad de saponina. La destilación sola no elimina siempre las grasas, depende de la temperatura de combustión de éstas y de su volatilidad.

### **Procedimiento para Avivar el Mercurio**

Consiste en añadir al metal líquido un poco de amalgama de sodio; el sodio es un metal eminentemente oxidable, tanto que en contacto con el agua la descompone a temperatura ordinaria con gran rapidez y con desprendimiento de calor, apoderándose del oxígeno y

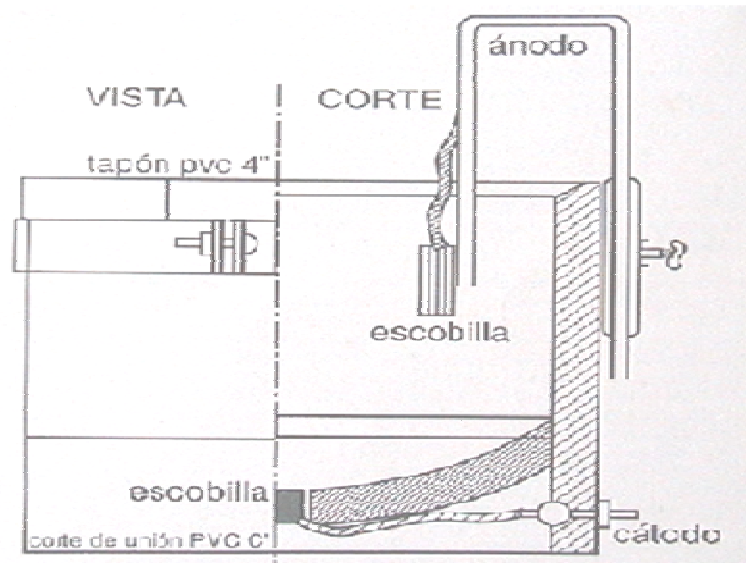
dejando libre el hidrógeno, que se desprende en forma de burbujas. El sodio en esta reacción se combina con una porción de la molécula o partícula de agua y forma soda cáustica, eliminando el resto de la molécula (hidrógeno gaseoso). De modo que el mercurio con un poco de sodio en disolución descompone el agua. Se forma, por una parte, soda cáustica que saponifica las grasas y por otra, hidrógeno que ataca y descompone los óxidos metálicos que en forma de películas aisladoras “matan” el mercurio. Cuando se emplea la amalgama de sodio para amalgamar oro debe procederse con rapidez antes de que el mercurio pierda todo su sodio en contacto con el agua. La amalgama de sodio debe conservarse en frascos bien tapados de modo que no llegue a ella el aire húmedo, que produciría por el agua que contiene, el mismo efecto del agua líquida.

### **Equipo para Activar el Mercurio.**

Al usar el mercurio en el proceso de amalgamación, este se contamina con impurezas, y se pierde su capacidad de atrapar el oro. Frente a esta situación, se recomienda el uso del activador de mercurio, que es un equipo muy efectivo y fácil de operar. El activador de Hg se muestra en la Figura siguiente.







**Figura 16.** Equipo para activar mercurio

Es importante seguir las siguientes instrucciones cuando se usa el activador: Se coloca el mercurio sucio o con impurezas, en el recipiente de manera que cubra totalmente la escobilla inferior, determinada por un electrodo de grafito. Luego, sobre el mercurio, se coloca una solución entre 5 a 10% de NaCl. A continuación se aplica una corriente eléctrica de 12 voltios, de una batería de carro de manera que:

El polo positivo (ánodo) esté conectado a la escobilla superior, la cual está en contacto con la solución salina.

El polo negativo (cátodo) permanece en contacto con el mercurio.

De esta manera, se forma una amalgama de sodio sobre la superficie, limpiando la superficie grasosa del mercurio. El tiempo de duración del proceso es 5 a 15 minutos.

El mercurio puede ser reutilizado directamente en el proceso de beneficio, o mezclado con el que viene en las balas (mercurio nuevo).

Las reacciones que se suceden se resumen así:



## **4. HIDROMETALURGIA DE LOS METALES PRECIOSOS**

### **4.1 INTRODUCCIÓN.**

El proceso de lixiviación empleando cianuro en medio alcalino como agente lixivante, se ha constituido como la práctica universal para la extracción de los metales preciosos, desde que J.S. MacArthur y los hermanos R. y W. Forrest, patentaron la técnica en el año de 1889. El proceso consiste en la disolución selectiva de los metales preciosos en soluciones de cianuro alcalino, para posteriormente precipitarlos a su estado puro, mediante las técnicas físico químicas como la cementación, electrólisis, etc.

Por esto se puede decir que el desarrollo de la hidrometalurgia moderna, se atribuye a la aplicación de la cianuración para el tratamiento de minerales auroargentíferos. La principal desventaja de la cianuración, la constituye la elevada toxicidad de las soluciones cuando generan desprendimiento de ácido cianhídrico como consecuencia de la hidrólisis del cianuro.

El tratamiento en menas auríferas con bajas concentraciones de cianuro, es ampliamente aplicado puesto que ofrece bajos costos y disoluciones más selectivas. La concentración mínima de cianuro debe vigilarse permanentemente mediante el control del mismo. El proceso de cianuración reemplazó el método de clorinación; la producción mundial de oro se duplicó en la segunda década del siglo XX, cuando se inició la práctica industrial.

### **4.2 REACCIONES PROPUESTAS PARA LA DISOLUCIÓN DE LOS METALES PRECIOSOS.**

Con anterioridad a la práctica industrial de la cianuración, diferentes investigadores han tratado de explicar el mecanismo de disolución de los metales preciosos. La Tabla siguiente presenta las ecuaciones más reconocidas, sus autores y el año en que fueron propuestas, estas ecuaciones se presentan para el oro, pero similarmente el estudiante puede asumirlas para la plata:

Con la determinación de la energía libre, Barky y Colaboradores en el año 1934, pudieron establecer las constantes de equilibrio para las diferentes reacciones propuestas obteniéndose proceso viable termodinámicamente, para las ecuaciones de Elsner, con un valor de  $K \approx 10^{66}$ , para la ecuación de Bodlander en su primera etapa  $K \approx 10^{16}$  y para la segunda etapa  $K = 10^{50}$ ; mientras que para la ecuación de Janin  $K \approx 10^{-10}$  lo que indica la no viabilidad de esta propuesta.

Habashi demostró la naturaleza electroquímica del proceso y estableció que la disolución de los metales preciosos en ausencia del oxígeno, es un proceso lento debido a la ocurrencia del peróxido de hidrógeno puesto que este, oxida el ión cianuro al ión cianato el cual, no actúa sobre los metales preciosos.

**Tabla 10.** Reacciones propuestas para la disolución del oro

AÑO	AUTOR (ES)	REACCIÓN PROPUESTA
1846	Elsner	$4\text{Au} + 8 \text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 4 \text{NaOH}$
1888	Janin	$2\text{Au} + 4 \text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
1896	Bodlander	$2\text{Au} + 4 \text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$
		$2\text{Au} + 4 \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 2 \text{NaOH}$
1896	Christy	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CN})_2 + 2\text{NaOH}$
		$2\text{Au} + 2 \text{NaCN} + (\text{CN})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaAu}(\text{CN})_2$
1934	Boonstra	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2(\text{OH})^-$ Reacción catódica $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2(\text{OH})^-$ o de reducción
		$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{e}^-$ Reacción $\text{Au} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{AuCN}^-$ anódica o de $\text{AuCN}^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^-$ oxidación
1934	Barky y Col.	$\Delta G^\circ_{298^\circ\text{K}} = -66382 \text{ cal para } \text{Au}(\text{CN})_2^-$
1967	Habashi	$2\text{Au} + 4 \text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$

### 4.3 MODELOS CINÉTICOS

Desde finales del siglo XIX, cuando la lixiviación empleando cianuro se introdujo como un proceso industrial para la extracción de oro, la química de la disolución se ha investigado considerablemente. Estudios recientes establecieron la estequiometría y la termodinámica de esta reacción, e investigaron los efectos de la concentración de cianuro, oxígeno, temperatura, tamaño de partícula y el método de cianuración, en la variación de la velocidad de reacción.

Sin embargo, muchos de estos estudios son contradictorios en sus conclusiones acerca del mecanismo de disolución. Estudios experimentales han mostrado que la disolución del oro es controlada por difusión tanto del oxígeno disuelto como de los iones cianuros a través de la capa límite de la interfase sólido-líquido; normalmente la velocidad de disolución crece con la concentración de oxígeno y la intensidad de la agitación. Sin embargo, cuando ambos parámetros alcanzan ciertos niveles, el oro podría pasivarse y la velocidad de disolución podría decrecer.

Así mismo, a bajas concentraciones de cianuro, como se explicó anteriormente, la presión del oxígeno no tiene efecto sobre la velocidad de disolución del oro, mientras que ha altas concentraciones de cianuro, donde la reacción no es controlada por el cianuro, la velocidad de reacción es controlada por la presión de oxígeno.

Habashi formulo en 1967 un modelo que describe la velocidad de disolución de acuerdo a la siguiente reacción:

$$-\frac{d[Au]}{dt} = \frac{2A * D_{CN^-} * D_{O_2} * [CN^-] * [O_2]}{\delta \{ D_{CN^-} * [CN^-] + 4D_{O_2} [O_2] \}} \quad \left[ \frac{g * equivalent}{s^{-1}} \right]$$

Donde A es el área superficial de la partícula de oro en cm<sup>2</sup>, [CN<sup>-</sup>] y [O<sub>2</sub>] son las concentraciones de cianuro y oxígeno disuelto en moles/min. D<sub>CN<sup>-</sup></sub> y D<sub>O<sub>2</sub></sub> son los coeficientes del difusión del Ion cianuro y del oxígeno disuelto; δ es el espesor de la capa limite el cual depende de la intensidad y método de agitación, normalmente varia entre 2 y 9\*10<sup>-3</sup> cm.

Un paso significativo en la comprensión de la disolución de oro lo hicieron Kudryk y Kellogg, quienes demostraron que esta reacción es un proceso de corrosión electroquímico. Ellos determinaron las curvas de polarización del cátodo y de ánodo, y usaron estas curvas para encontrar los efectos de la concentración de oxígeno y cianuro en la velocidad de reacción.

Varios estudios de la disolución del anódica de oro se ha publicado desde el trabajo de Kudryk y Kellogg. Estos estudios han sido revisados por Nicol. En contraste a los resultados de Kudryk y Kellogg cuya curva de polarización del ánodo se describe por una mezcla de control reacción-difusión, estudios subsecuentes han identificado la formación de diferentes películas que pasivan la superficie del electrodo de oro. Estas películas pasivantes son asociadas con picos del ánodo que ocurren en los potenciales de - 0.4 V, 0.3 V y 0.6 V. Los picos a los 0.3 y 0.6 V son asociados con la formación de películas del óxido, y Cathro y Koch han sostenido que la pasivación en la región del pico a los -0.4 V se asocia con la formación de una monocapa de AuCN adsorbido en la superficie.

En contraste con el número grande de investigaciones de la química de la disolución de oro, no existen muchos estudios de los modelos de lixiviación de los minerales de oro, e incluso se han desarrollado pocas expresiones de la velocidad de lixiviación de menas auríferas, específicas.

Brittan argumenta, como modelo, que los tratamientos cinéticos de la lixiviación se limitan a describir las reacciones de lixiviación que involucran menas de bajo tenor, y que la representación rigurosa de todos los factores que controlan la velocidad de reacción podrían ser imprácticos para minerales reales. Él propone por consiguiente, un modelo de energía de activación variable en la cual todos los efectos de la velocidad límite sean agrupados junto con la barrera de energía de Arrhenius. Cuando ocurre la reacción, el material mas reactivo disuelve primero, dejando el material menos reactivo. Esto se describe por incremento en la energía de activación durante el curso de la reacción. Su expresión para la lixiviación de oro es:

$$-\frac{d[Au]}{dt} = \left( [Au] - [Au]^* \right) e^{\left\{ b_1([Au] - [Au]^*) - b_2 \right\}}$$

Donde [Au] representa la concentración de oro no disuelto o que permanece en el mineral; [Au]\* representa la concentración de oro refractario el cual no ha sido liberado y además es insoluble a las soluciones de cianuro; b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub> son constantes. Brittan, reporta buenos resultados con esta expresión para algunas menas típicas de oro.

Nicol et Al., desarrollaron una expresión para la lixiviación de oro como la parte de un programa para modelar los circuitos de adsorción multietapas en procesos carbón-en-pulpa y carbón-en-lixiviación. Propusieron una ecuación empírica, derivada de la experiencia con menas de Sur África, que tiene la siguiente forma:

$$-\frac{d[Au]}{dt} = k_p \left( [Au] - [Au]^* \right)^2$$

La expresión representa buenos resultados para la lixiviación de menas de alto tenor y colas de bajo contenido de valiosos. Se destaca que la constante k<sub>p</sub>, puede tener un valor medio de 0.7 h<sup>-1</sup> para una mena no probada.

McLaughlin y Agar aceptaron el modelo de Nicol et Al, pero sugieren que el orden de la reacción debe ser 1. Este modelo sigue la siguiente expresión:

$$-\frac{d[Au]}{dt} = k_p \left( [Au] - [Au]^* \right)$$

Todas estas expresiones corresponden a una cinética homogénea. Pero la lixiviación es una reacción heterogénea en la cual, se incluyen la disminución del área superficial como proceso.

Es esencial tener un control las concentraciones de cianuro y oxígeno durante el curso de la prueba para obtener datos experimentales confiables.

#### 4.3.1 MODELO MATEMATICO DE LA LIXIVIACIÓN DEL ORO

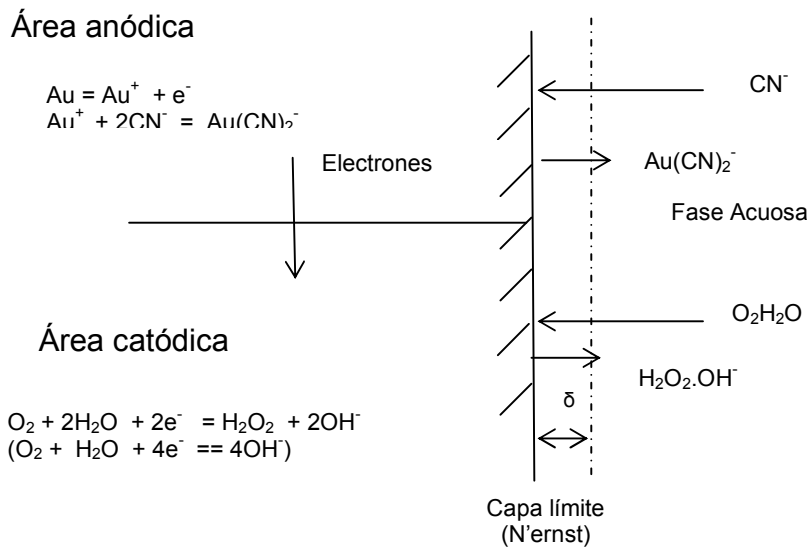
Puesto que la velocidad de reacción es función del área superficial, el balance de masa para la lixiviación del oro en un reactor batch estaría dado por:

$$\frac{dN_{Au}}{dt} = -r_{Au} A$$

Donde  $N_{Au}$  representa el número de moles de las partículas de oro como sólido, en el reactor,  $r_{Au}$  representa el consumo de oro por la reacción de lixiviación en unidades de moles/m<sup>2</sup>s y A representa el área superficial disponible, en m<sup>2</sup>.

Para desarrollar este modelo es necesario conocer los valores de  $r_{Au}$  de A. Estas expresiones se obtienen de los mecanismos electroquímicos de la lixiviación del oro y del modelo del núcleo recesivo con superficie de pasivación.

El mecanismo electroquímico de la lixiviación del oro está representado por dos semireacciones, anódica y catódica, tal como se presentó en la figura 17.



**Figura 17.** Esquema de la disolución de oro en cianuro

Asumiendo que la reacción es de orden uno, la densidad de corriente anódica estaría dada por

$$i_a = k_a [CN^-] e^{(\alpha_a E_H F / RT)}$$

Donde  $\alpha_a$  es el coeficiente de transferencia de carga y tiene un valor de 0.5;  $E_H$  es la diferencia de potencial a través del espesor de la fase metal-solución; R es la constante de los gases, T es la temperatura y  $K_a$  es la constante.

Zurrilla et Al, demostraron que la densidad de corriente debida a la reducción del oxígeno, reacción catódica, es de primer orden y esta dada por:

$$i_c = k_c [O_2] e^{-(1-\alpha_c) E_H F / RT}$$

Donde el valor de  $\alpha_c$  es de 0.5. Debido a que no hay acumulación de carga durante la lixiviación entonces:

$$i_a = i_c$$

Al sustituir estos valores en la igualdad se obtiene la expresión para el potencial mixto de la superpie del oro durante la reacción así:

$$E_H = \frac{RT}{F} * \ln \left( \frac{k_c [O_2]}{k_a [CN^-]} \right)$$

La densidad de corriente para la semireacción anódica es directamente proporcional al consumo de cianuro según la ley de Faraday, así:

$$r_{Au} = \frac{i_a}{F} = \frac{1}{F} (k_a [CN^-])^{0.5} (k_c [O_2])^{0.5}$$

Esta ecuación es de orden 0.5 en las concentraciones de cianuro y oxígeno y se asume que en la derivación de la expresión de velocidad, las velocidades de las semireacciones anódica - catódica son controladas por la velocidad de la semireacción electroquímica y no por las etapas difusionales mencionada anteriormente. Es posible extender esta expresión para considerar las etapas de transporte y difusión si fuera necesario

La pasivación de la superficie del oro sucede, bien sea por productos intermedios de la reacción anódica tales como AuCN; el cual se obtiene por la cristalización del compuesto intermedio adsorbido AuCN<sub>ads</sub>, como por venenos tales como los iones azufre de la degradación de los sulfuros. Una representación del área superficial total, en un balance másico de la película sobre la superpie del oro se expresa como sigue:

$$\frac{dfA}{dt} = k_2(1-f)A - k_{-2}fA$$

Donde  $k_2$  y  $k_{-2}$  son constantes,  $f$  representa la fracción de área que es cubierta por la película pasivante y  $A$  representa el área total. Es posible asumir que no hay película de pasivación sobre la superpie del oro al comienzo de la lixiviación; por lo tanto,  $f=0$  cuando  $t=0$ .

Si se asume que las partículas de oro puedan ser libres, de forma y tamaño regular como es usual en las reacciones sólido-fluido es fácil mostrar que, el modelo del núcleo recesivo para partículas que mantienen su aspecto inicial en el desarrollo de la reacción, son descritas por las mismas ecuaciones que para partículas esféricas. Por esta razón asumiremos las partículas como tales. La medida de la distribución de tamaños con exactitud es difícil y normalmente representan distribuciones unimodales y tiene menores medias y varianzas que los minerales molidos. A menos que la distribución de tamaño tenga más de un modo, se podría decir que ésta no tiene ningún efecto en las curvas de disolución. Tendido en cuenta esto, el balance de masa en el reactor batch sin la formación de capas pasivas sobre la superficie del oro es:

$$\frac{dN_{Au}}{dt} = -r_{Au} (1-f)A$$

El cambio en el número de moles de oro sólido se relaciona con el cambio en el tamaño de la partícula de oro. Según Levenspiel, para partículas esféricas de oro con radio  $r$  se obtiene:

$$dN_{Au} = 4\pi r^2 \rho_{Au} dr$$

$$A = 4\pi r^2 \quad \text{y} \quad X = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3$$

Donde  $\rho_{Au}$  es la densidad molar del oro,  $X$  es el avance de la reacción y  $R$  es el radio inicial de la partícula.

Sustituyendo estas relaciones y la ecuación de  $r_{Au}$  en la 1ª ecuación, reordenando términos, la lixiviación del oro en el reactor batch se describe como:

$$\frac{dX}{dt} = k_s(1-X)^{2/3}(1-f)$$

Donde  $k_s = 3(k_a k_c [\text{CN}^-][\text{O}_2])^{0.5} / \rho_{Au} R F$ . Para las condiciones iniciales  $X=0$  cuando  $t=0$ .

Sustituyendo la ecuación (14) y (15) en la ecuación (12), se obtiene la siguiente expresión que describe la fracción de la superficie que es cubierta por la capa pasiva

$$\frac{df}{dt} = k_2(1-f) - k_{-2}f + \frac{2}{3}k_s f(1-f)(1-X)^{1/3}$$

Para la condición inicial  $f=0$  cuando  $t=0$ .

Además, la disolución del oro es descrita por la solución simultánea de las últimas dos ecuaciones.

#### 4.4 MECANISMO DE LA CIANURACIÓN

El proceso de disolución de los metales preciosos, involucra reacciones heterogéneas en la interfase sólido líquido. Las etapas que se anuncian a continuación, describen aproximadamente el mecanismo de la cianuración:

- ✓ Generación de la pulpa, mineral + agua, absorción de oxígeno en la solución, disolución del cianuro en solución.
- ✓ Difusión del oxígeno y el cianuro disuelto en la capa límite (Capa de Nernst)
- ✓ Adsorción del cianuro y oxígeno en la superficie del sólido
- ✓ Reacción electroquímica
- ✓ Desorción del complejo auro o argento cianuro de la superficie del sólido.
- ✓ Transporte de los productos y homogenización de la solución.

El proceso de cianuración es afectado por un gran número de parámetros, como se mencionó anteriormente; a continuación se describe el efecto de algunos de ellos.



#### 4.4.1 Efecto del Oxígeno

La importancia del oxígeno en el proceso nunca debe ser desestimada, la cantidad de oxígeno disuelto en el cianuro, esta asociada a los siguientes parámetros:

- ✓ El tipo y la intensidad de agitación
- ✓ La temperatura de la solución
- ✓ La altitud
- ✓ La concentración de cianuro.

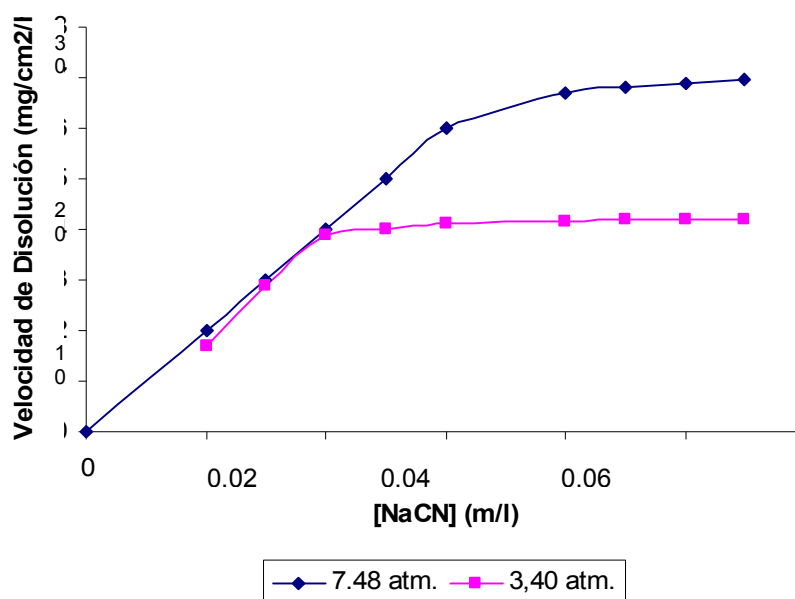
La Figura 18, presenta la velocidad de disolución de la plata a diferentes presiones de oxígeno y diferentes [NaCN], a 25°C.

A bajas concentraciones de cianuro, la presión del oxígeno, no afecta significativamente, la disolución, mientras que, a altas concentraciones donde la velocidad de disolución se hace independiente de la concentración del solvente, la velocidad de la reacción es dependiente de la presión de oxígeno. Cuando se incrementa el porcentaje de sólidos en la pulpa decrece la concentración o residencia del oxígeno, al igual que cuando se disminuye el tamaño de grano de la partícula mineral. En general puede decirse que a un incremento en la concentración de oxígeno, deberá corresponder un incremento en la velocidad de extracción y en la recuperación de metales preciosos, dado que este, actuara destruyendo cianicidas.

#### 4.4.2 Efecto de la Concentración de Cianuro

La presencia del cianuro libre, retarda la disolución en el caso que se de un alto consumo de cianuro debido a: La formación de complejos cianurados, la reducción de un sulfuro auroso insoluble sobre la superficie del oro, la deposición de peróxidos, la aparición de cianuros insolubles, la absorción sobre la ganga especialmente de cuarzo y aluminosilicatos, la presencia de zantatos en el mineral flotado que forma una capa fina de zantato aurico insoluble que evita la disolución de oro, la degradación del cianuro por hidrólisis, el cual depende de la cantidad de álcali libre; y por último, las concentraciones bajísimas de cianuro menores a 0.001 % que no disuelven oro.

En el caso de partículas independientes de oro, el estado estándar y a la temperatura de 25°C, de acuerdo a la ecuación de los gases, 8.2 mg/l de oxígeno se disuelven en agua, equivalentes a  $0.256 \cdot 10^{-3}$  moles/l, de acuerdo con la estequiometría de la reacción de Habashi, esto representa 0.0502 g/l de NaCN; es decir, que concentraciones mayores a 0.0502 g/l de NaCN, no afectan la disolución del oro, puesto que esta viene regulada por la concentración del oxígeno en el medio



**Figura 18.** Velocidad de disolución de ag a diferentes presiones de oxígeno y diferentes [NaCN].

#### 4.4.3 Efecto del tamaño de Partícula.

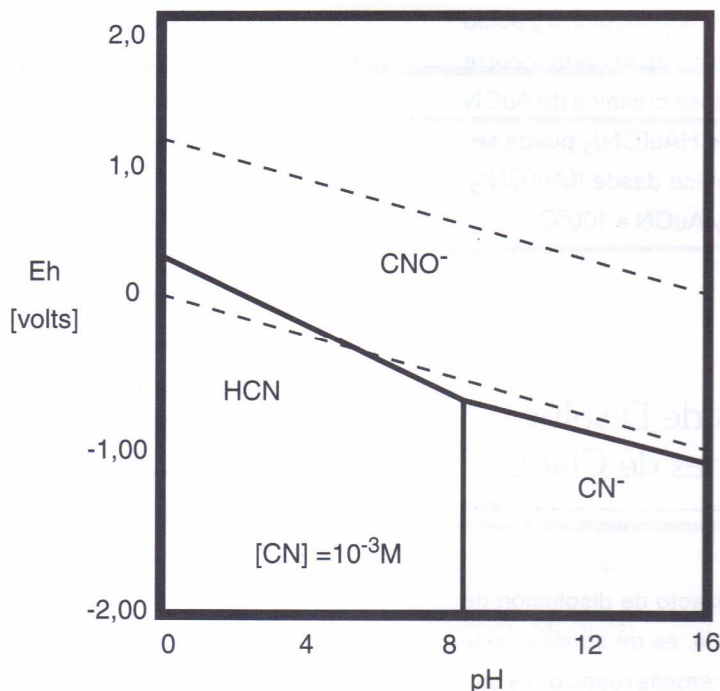
El tamaño de partícula es determinante en el tiempo de lixiviación, a mayor diámetro mayor será el tiempo del proceso. Las partículas de oro libre con granulometrías cercanas a la malla 325, aproximadamente 45  $\mu\text{m}$ , requieren no menos de 13 horas para disolverse; mientras que partículas de malla 100, aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ , requieren aproximadamente, 44 horas, esto de acuerdo a los datos reportados por Barsky, el cual demostró que la velocidad de disolución es del orden de 3.36  $\mu\text{m}/\text{h}$ , asumiendo el grano de oro como una partícula tridimensionalmente similar. Si la asociación es con plata metálica es mayor el tiempo. Cuando el oro grueso libre se presenta en los minerales, la práctica ideal es separarlo por métodos gravimétricos, previamente a la etapa hidrometalúrgica.

#### 4.4.4 Efecto del Eh y el pH

Es extremadamente importante el pH, para mantener el equilibrio de la reacción de disolución del cianuro, entre el cianuro libre y el ácido cianhídrico. Debido a la elevada presión de vapor del ácido cianhídrico a 25°C, se volatiliza con facilidad en la superficie de las soluciones, ocasionando pérdidas importantes de cianuro en solución, con los respectivos problemas ambientales y de salud.

La figura 19, representa el diagrama Eh – pH de estabilidad para el sistema  $\text{CN}^- - \text{H}_2\text{O}$ ; puede verse que las reacciones oxidación del cianuro libre a cianato, los cuales no disuelven el oro, deberían ser espontáneas. Sin embargo en la práctica esto no ocurre y es

necesario acudir a un oxidante de mayor fuerza como el  $O_3$ , el  $H_2O_2$  y el  $HClO$ , para descomponer o degradar el cianuro.

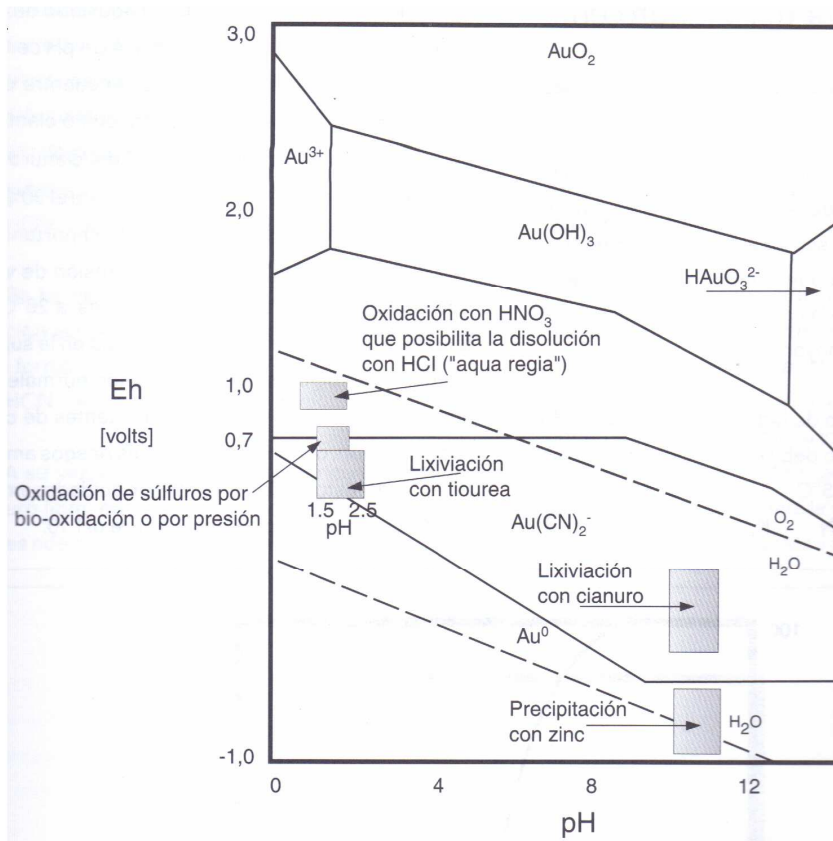


**Figura 19.** Diagrama eh – ph para el sistema  $CN^- - H_2O$

La Figura 20, representa el diagrama Eh – pH para el oro y los complejos aurocianuros, en las diferentes etapas del proceso extractivo, es decir en lixiviación y en recuperación. También se aprecian la estabilidad de fases, para la ocurrencia de otras disoluciones de oro.

#### 4.4.5 Efecto de la Alcalinidad Sobre la Disolución de Oro

- ✓ Evita pérdidas de cianuro por hidrólisis.
- ✓ Evita pérdida de cianuro por acción del dióxido de carbono del aire
- ✓ Descompone los bicarbonatos en el agua antes de ser usados en cianuración.
- ✓ Neutraliza los compuestos ácidos contenidos en el mineral
- ✓ Neutraliza los contenidos en el agua, sales ferrosas y férricas etc.
- ✓ Ayuda en la sedimentación de partículas finas.
- ✓ Mejora la extracción cuando se trata minerales conteniendo por ejemplo telururos.



**Figura 20.** Diagrama Eh – pH para el sistema oro y aurocianuros

#### 4.4.6 EL CONCEPTO DE REFRACTARIEDAD

La refractariedad ha sido asociada a bajos niveles de extracción del oro y la plata principalmente, por su alto valor comercial; se puede decir, que en una mena, un mineral refractario es aquel que no permite la extracción del elemento valioso cualquiera que este sea, utilizando los procesos metalúrgicos clásicos. En general, un mineral aurífero es refractario cuanto más bajo (< 80%) sea el porcentaje del elemento valioso extraído. (Meza 1993 p 1-146)

Buscando optimizar la extracción de los valiosos, se han desarrollado métodos piro e hidrometalúrgicos, tendientes a disminuir el efecto refractario de algunos minerales.

#### ✓ TIPOS DE REFRACTARIEDAD

Con el descubrimiento de nuevas menas fuente de valiosos, empezaron a encontrarse diferentes minerales refractarios, por lo que fue necesario clasificar por tipos esta

refratariedad, teniendo en cuenta la naturaleza fisico-química de este fenómeno. Asociados a los minerales auríferos podemos encontrar los siguientes tipos de refratariedad:

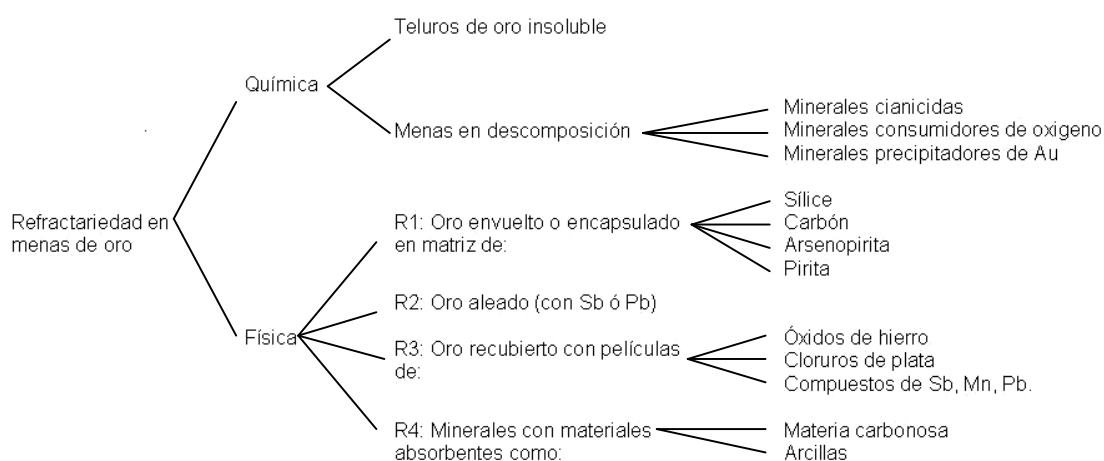
En los depósitos minerales el oro se puede encontrar como: oro nativo, oro aleado, oro en compuestos u oro invisible. De acuerdo a la forma en que el oro se presenta y a los elementos o compuestos con los que se asocia, la refratariedad de los minerales puede ser clasificada como química ó física.

La refratariedad química esta determinada por tres condiciones:

- ✓ Teluros de oro insolubles.
- ✓ Presencia de minerales que puedan descomponerse y reaccionar con cianuro (minerales cianicidas).
- ✓ Presencia de minerales que consuman oxígeno.

En la refratariedad física se pueden distinguir cinco condiciones:

- ✓ (R1) Minerales que contengan oro fino encapsulado o unido a una matriz de: carbón, pirita, arsenopirita ó sílice.
- ✓ (R2) Minerales que contengan el oro aleado con: Sb ( $\text{AuSb}_2$  - Auroestibina) ó Pb.
- ✓ (R3) Minerales que contengan el oro recubierto con películas finas de óxidos de hierro, cloruro de plata, compuestos de antimonio, manganeso ó plomo; bien sea desde la mena o en su tratamiento.
- ✓ (R4) Minerales con contenidos de materiales adsorbentes (materia carbonosa y/o arcillas) que sustraen el oro de la solución rica.
- ✓ (R5) Minerales que presenten especies que estén en transformación, como los sulfuros los cuales podrían descomponerse y formar cianicidas, tiosulfitos, arsenitos y/o iones ferrosos todos estos consumidores de oxígeno.



**Figura 21.** Clasificación de la refratariedad en menas de oro  
Fuente: Yannopoulos 1990, p 81.

De acuerdo con el estudio mineralógico, en los minerales auríferos refractarios objeto de este estudio la presencia del oro está asociada a los sulfuros y arseniuros bien por oclusión o por asociación. De esta forma se puede intuir que los tipos de refractariedad física presentes son R1, R3, y/o R5; así como la presencia de minerales cianicidas en el caso de la refractariedad química.

#### ✓ CARACTERÍSTICAS DE LOS MINERALES PROBLEMA

Teniendo en cuenta la caracterización mineralógica y los antecedentes geológicos de los minerales metálicos, se pueden identificar la refractariedad ocasionada por algunos de ellos así:

- Minerales de arsénico y antimonio. En la naturaleza es frecuente encontrar minerales de arsénico y antimonio en forma de sulfuros, siendo el más común la arsenopirita y en menor proporción la estibina. Estos sulfuros ofrecen dificultades al proceso de lixiviación directa para la extracción de los metales preciosos e incluso imposibilidad de tratamiento, aún, estando el valioso libre, algunos de dichos sulfuros se disuelven en mayor o menor proporción en soluciones alcalinas cianuradas. Al parecer la extracción de oro en estos minerales es función de la cantidad de sulfuro disuelto y el pH, a mayor cantidad de sulfuro disuelto se disminuye más el ataque de los iones  $CN^-$  y el oxígeno, trayendo como consecuencia una menor extracción de oro.

Algunos compuestos de arsénico no son solubles en las soluciones de cianuro, sin embargo, durante la etapa de precipitación del oro con cinc o aluminio, forman arseniuros venenosos ( $AsH_3$ ) con el hidrógeno liberado. La arsenopirita puede formar arseniatos alcalinos cuando se pone en contacto con hidróxido de calcio en presencia de aire, esta reacción es fuerte consumidora de oxígeno y causa un efecto nocivo en la velocidad de disolución de valiosos.

La recomendación para los minerales que contengan arsenopirita es descomponerla en una etapa previa a la lixiviación, bien sea con el uso de tostación oxidante, oxidación química ó biológica.

- Minerales de Hierro. Los minerales de hierro suelen ser frecuentes en las menas tratadas por cianuración; aparte de ellos, existe la posibilidad de que cierta cantidad de hierro pase a formar parte de la mena en los procesos de reducción del tamaño (trituration y molienda).

La mayoría de los sulfuros de hierro no son atacados por las soluciones de cianuro o ácido sulfúrico. Así por ejemplo, los minerales oxidados tales como hematita, goethita, magnetita, siderita y silicatos de hierro, permanecen prácticamente inalterables en condiciones normales.

Los sulfuros de hierro se descomponen en las soluciones de cianuro o ácido sulfúrico, dependiendo del tipo de sulfuro, tamaño de partícula y condiciones de la solución, es decir, de los parámetros generales que favorecen la cianuración. Los principales

sulfuros de hierro consumidores de cianuro son la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), la marcasita y la pirrotina ( $\text{FeS}$ ).

Pirita ( $\text{FeS}_2$ ). En el proceso de cianuración, la acción de la cal y la aireación la descomponen para formar sulfuros solubles, tiosulfatos y cantidades menores de azufre elemental. El oxígeno no disuelto reacciona con los sulfuros solubles para producir iones tiosulfatos y sulfuros, lo que contribuye al agotamiento del oxígeno. La formación de tiocianato es posible gracias a la reacción del ion sulfuro liberado que reacciona con el cianuro y el oxígeno, además de retrasar la extracción de los valiosos.

Pirrotina. La pirrotina es mucho más reactiva que la pirita y se descompone fácilmente en presencia de agua y oxígeno. En soluciones alcalinas forma hidróxido ferroso y luego de oxidarse forma el hidróxido férrico. La pirrotina tiene un átomo de azufre débilmente unido el cual reacciona rápidamente con el cianuro formando el ion tiocianato de sodio y sulfuro ferroso que reacciona con el cianuro para formar ferrocianuros. Como se puede ver la pirrotina no solo es cianicida sino que además, consume el oxígeno de la solución retardando la disolución de los valiosos.

- **Minerales de Cobre.** Cuando el objetivo es extraer el oro de una mena, el cobre presente se convierte en un elemento altamente refractario; los minerales de cobre se disuelven en cianuro formando compuestos de cobre-cianuro  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , siendo el segundo el más común; bastan cantidades del orden de 0.05 a 0.10% de cobre en la mena para afectar los resultados de la cianuración. Aparte del exceso en el consumo de cianuro los complejos cobre-cianuro formados afectan indirectamente la disolución del oro y el posterior estado de precipitación con polvo de cinc. El cobre también se precipita originando trastornos en el proceso de fusión posterior. Los minerales oxidados de cobre (azurita, malaquita y cuprita), la calcocina y bornita (sulfuros más fácilmente oxidables) y el cobre metal, son prácticamente solubles en condiciones normales de cianuración, lo suficiente como para causar un exceso de consumo de cianuro y contaminar las disoluciones con arsénico y antimonio. La calcopirita y la crisocola son los minerales de cobre menos solubles. (Meza, 1993 p 23-125 )

Se han seguido varios métodos para eliminar el cobre antes de la cianuración entre los que se destacan tratamiento con ácido sulfuroso o sulfúrico, cuprocianuro potásico; amoniaco, etc, entre otros.

Calcopirita. . Cuando se lixivía cobre, el azufre presente en la calcopirita obstaculiza la disolución de valioso creando una capa sobre la partícula que por tensión superficial obstaculiza el proceso de lixiviación.

## ✓ **PRETRATAMIENTOS**

Las menas que presentan refractariedad deben ser tratadas antes de llevarse a un proceso de lixiviación convencional, con el fin de eliminar o mitigar el efecto negativo que producen las especies antes mencionadas.

En el ámbito mundial se han y están desarrollando alternativas tecnológicas para el tratamiento de las menas refractarias.

La escogencia de uno u otro proceso depende de diferentes factores entre los cuáles se puede mencionar.

- ✓ La caracterización de las menas refractarias varía ampliamente, por tanto, es importante conocer las características químicas, físicas y mineralógicas de cada mena para definir que proceso es el más apropiado.
- ✓ El impacto ambiental producido por los diferentes pretratamientos debe ser tenido en cuenta, aspectos tales como las emisiones gaseosas y/o compuestos que van a parar a las fuentes de agua pueden restringir ciertas alternativas.
- ✓ Los niveles de extracción y recuperación de los valiosos después de cada uno de los procesos de tratamiento aplicados.
- ✓ Los subproductos potenciales obtenidos en cada uno de los tratamientos metalúrgicos, ejemplos: compuestos de cobre, trióxidos de arsénicos, trióxidos de antimonio, ácido sulfúrico, etc.
- ✓ Los riesgos tecnológicos operacionales.
- ✓ Los costos de capital y operación. Estos varían considerablemente de un proceso a otro.

Los pretratamientos se dividen en Hidro y Pirometalúrgicos:

- ✓ Pretratamientos pirometalúrgicos. El proceso fundamental es la tostación tiene como objetivo la liberación de cualquier partícula de oro encapsulada o atrapada en sulfuros, arsenopiritas o carbón, así como también la destrucción de la materia carbonosa y cualquier posible cianida.

El fin principal de un proceso de tostación de sulfuros, es formar un tostado de alta porosidad que permita la exposición del valioso que viene finamente diseminado dentro de la matriz de las partículas exponiéndolo al agente lixivante en la posterior etapa de extracción.

En general la tostación tienen como ventaja ser eficaz en su propósito: la separación valiosos – materiales refractarios, pero tienen como desventajas, tener costos operacionales altos y presentarse fusión de los minerales lo que genera un re-encapsulamiento del oro (Ej. Hematita).



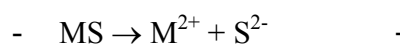
✓ Pretratamientos Hidrometalúrgicos. Dentro de estos se tienen:

- Oxidación con Permanganato de Potasio. El objetivo fundamental de este pretratamiento es atacar la matriz de los sulfuros constitutivos del mineral para volver pasivos los iones sulfuros, oxidándolos y evitando así el consumo del agente lixivante y oxígeno en la posterior etapa de cianuración.
- Se busca la oxidación de pirrotina, pirita y calcopirita para que los iones sulfuros entren en solución como sulfatos no solubles. Esto puede lograrse mediante el aumento de presión y temperatura o con la adición de reactivos como el permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) que es un compuesto inorgánico
- Todos los sulfuros son susceptibles de oxidarse en cualquier condición ambiental donde esté presente el oxígeno. Cuando las partículas de mineral en la pulpa entran en contacto con el  $\text{KMnO}_4$  ocurre una oxidación de los sulfuros. En soluciones neutras o ligeramente alcalinas la descomposición es tan lenta que no puede medirse, se debe tener en cuenta que la descomposición es catalizada por la luz, por esto las soluciones deben conservarse en envases oscuros. (Meza, 1193 p 128-206)
- Este pretratamiento presenta buenos resultados cuando se cumplen las condiciones de presión, temperatura y aislamiento de las soluciones, tiene como desventaja que los tiempos para la oxidación de los sulfuros son relativamente largos comparados con otros pretratamientos.
- Oxidación o disolución química con sulfuros y/o hidróxidos alcalinos. Cuando los metales preciosos están altamente asociados a sulfuros metaloides como son los sulfuros de arsénico, sulfuros de antimonio o sulfuros de mercurio presentan dificultades para su extracción mediante cianuración convencional ya que son altos consumidores de oxígeno y con soluciones alcalinas forman componentes que inhiben la disolución de los preciosos. Además, estos minerales por lo general, cubren superficialmente las partículas de oro impidiendo el contacto del metal con la solución cianurada.
- En el caso de los sulfuros de antimonio, al ponerse estos en solución alcalina concentrada y en presencia de aire se forman arsenitos alcalinos, favoreciendo el posterior proceso de extracción del valioso.
- Con los sulfuros de antimonio se tiene que al estar presente en la solución con hidróxidos alcalinos, el sulfuro de antimonio es disuelto formando una variedad de compuestos químicos entre los que se destacan antimonitos  $\text{S}_2\text{O}_3^-$ , sulfatos  $\text{SO}_4^-$ , carbonatos  $\text{CO}_3^-$ , ácido sulfhídrico o compuestos sulfhídricos  $\text{HS}^-$ . Existe la posibilidad de formación de un anión complejo de fórmula general  $\text{Sb}_n\text{S}_{3n}^{3n-}$ , que es indicativo de una buena disolución de los sulfuros.

- Oxidación con peróxido de hidrógeno. En algunas menas con sulfuros tales como la pirrotina (FeS) y la pirita, se puede emplear el peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$  para la oxidación previa de algunos de estos sulfuros. Estos minerales auríferos refractarios son atacados en la superficie desprendiendo iones sulfuros ( $S_2^-$ ) y liberando consecuentemente las partículas de valiosos.
- El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) es también empleado como un eficiente asistente en el proceso de cianuración, su empleo adecuado acelera significativamente la cinética de disolución de los valiosos, comparativamente con la tecnología estándar que emplea el aire comprimido u oxígeno como oxidante. La optimización de la cinética de extracción lleva a un incremento en la recuperación y por tanto, una reducción apreciable en el tiempo de residencia. Además, minimiza el consumo y previene pérdidas de cianuro para un menor tiempo de lixiviación, previene pérdidas de cianuro por volatilización del nocivo HCN y pasiva los sulfuros minerales cianicidas.
- Este método es eficiente en las menas que tengan las características para su aplicación, además de lo expuesto anteriormente otra cualidad de este reactivo es su poder oxidante en las sustancias tóxicas nocivas, razón por la cual es usado para mitigar el efecto de las colas y efluentes de los procesos de cianuración.
- El ácido nítrico en el proceso NITROX. Consiste en el uso de ácido nítrico  $HNO_3$  para la oxidación de los sulfuros y arsenosulfuros minerales, es un proceso de oxidación química que utiliza el poder de oxidación fuerte del ácido nítrico para transformar sulfuros en iones férricos, iones sulfato e iones arsenatos.
- Por razones económicas y del medio ambiente el monóxido de nitrógeno (NO) generado debe ser colectado y re-oxidado, por esto el uso de este proceso debe estar acompañado de la construcción de una planta de ácido nítrico en la cual el (NO) generado se colecte y se oxide, para reutilizarlo en el pretratamiento; debe evitarse la formación de dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ) ya que este no se puede descargar en la atmósfera y no puede ser reciclado para su reutilización, se sabe que a concentraciones mayores a 20% de  $HNO_3$  en la solución se comienza a producir como producto de las reacciones el nocivo gas. Para disminuir los consumos de  $HNO_3$  se puede adicionar ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) para convertir los nitratos en sulfatos.
- Es posible lixiviar y regenerar el ácido en el mismo recipiente, por inyección de oxígeno, así el consumo de ácido disminuye. Es preferible, sin embargo, conducir la lixiviación de manera que se produzca NO y se re-circule ya que de lo contrario se puede favorecer la formación de  $NO_2$
- Una gran cantidad de estudios han sido desarrollados utilizando ácido nítrico para extraer una variedad de metales como cobre, uranio, níquel, cobalto y plata. Todos ellos involucran solubilizar el elemento de interés y separarlo subsecuentemente de

los otros elementos que fueron solubilizados. El tratamiento con ácido nítrico de menas y concentrados de oro difiere en que el oro no es solubilizado, sino que permanece con los otros insolubles.

- El proceso Nitrox es una tecnología limpia, pero es cuestionable el hecho de que una planta química que hace ácido nítrico de óxido a partir de óxido nítrico pueda ser operada en una planta minera, esto debido a los problemas de corrosión que tienen los óxidos nítricos y a las condiciones en las que se realiza la minería, sobre todo en este país.
- Oxidación Biológica ó Biolixiviación. El uso de microorganismos como extractores de metales a partir de minerales, se remonta a comienzos de los años 50's. En 1954, se describieron experimentos en los cuales las bacterias acidófilas del género Thiobacillus, aisladas de las aguas de la mina Bingham Canyon (Estados Unidos), oxidaban la pirita y el sulfuro de cobre.
- Se demostró que el Thiobacillus Ferrooxidans oxidaba el azufre, estos organismos fueron identificados como Thiobacillus Ferrooxidans y Thiobacillus Thiooxidans por Bryner y Jameson en 1958, aunque anteriormente ya habían sido consideradas como la causa principal de la aparición de aguas contaminantes de las minas de carbón bituminoso. La bacteria estudiada oxidaba el azufre libre, el hierro ferroso, la pirita, la molibdenita y varios minerales sulfurados de cobre; estas observaciones condujeron a la aceptación de la primera patente en la cual se reivindicaba un proceso de lixiviación cíclico empleando bacterias acidófilas oxidantes de sulfuros.
- El proceso se debe a la catálisis que ciertos microorganismos ejercen durante la disolución de ciertas menas minerales como azufre y arsénico, el microorganismo utiliza el mineral como combustible tomando electrones para sus propios propósitos de supervivencia; realiza un trabajo útil, liberando metales y calor, sin necesidad de un suministro externo de energía.
- La bacteria ataca y oxida el mineral, utilizando la energía de oxidación para mantenimiento y crecimiento del proceso, no es necesario suministrar alta energía de activación; cuando la bacteria permanece cerca de la superficie del sólido se produce la siguiente reacción:



- Donde el Ion  $S^{2-}$  liberado a partir del sulfuro metálico (MS), lo captura el sistema enzimático de la bacteria y lo oxida a sulfato, como consecuencia de esta oxidación metabólica del sulfuro, la reacción se desplaza hacia la derecha, favoreciendo la descomposición del sulfuro sólido. En teoría este proceso de oxidación podría continuar hasta que todo el sustrato se hubiera convertido en producto, sin embargo, la acumulación de productos alcanza un nivel tóxico para el microorganismo de tal manera que no es posible alcanzar una conversión total del sulfuro inicial.

- Dentro de las ventajas de este método se tienen el poco consumo energético, poca contaminación, bajos costos de operación, posibilidad de tratar menas que no son tratables por procesos piro e hidrometalúrgicos convencionales; las principales desventajas son la baja velocidad de reacción y soluciones demasiado diluidas para obtener los valiosos a partir de estas.

#### 4.4.7 Recuperación de los Metales Preciosos

cuando se termina el proceso en su etapa extractiva, la solución cargada es separada del sólido lixiviado o agotado, este último debe ser bien lavado para evitar pérdidas en la recuperación. Normalmente en plantas se dispone de una serie de espesadores en serie que garantizan el lavado de los sólidos y la máxima recuperación de la solución cargada. La solución cargada es almacenada para recuperar los valiosos. Esta recuperación puede hacerse por varios métodos así:

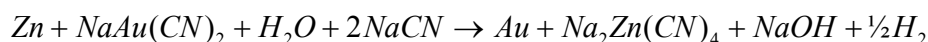
- ✓ Cementación con cinc, en el proceso conocido con el nombre de Merrill Crowe
- ✓ Recuperación con la adsorción sobre carbón activado.
- ✓ Electrodeposición

El primer método será estudiado en el desarrollo de esta asignatura, para trabajos prácticos de laboratorio.

La cementación con cinc, consiste en 4 etapas básicas:

- ✓ Clarificación de la solución cargada , conocida también como pregnatante.
- ✓ Desaireación
- ✓ Adición de cinc en polvo y sales de plomo
- ✓ Recuperación del precipitado Zn-Au

La reacción que explica el proceso es la siguiente:



La solución se bombea a través de un filtro con el objeto de retirar cualquier contaminación, luego en desaireada mediante el vacío que ejecuta la bomba, pues así como el oxígeno es un reactivo en la etapa extractiva, este mismo elemento se convierte en un problema en la etapa de recuperación puesto que puede pasivar la superficie del cinc e inhibir la precipitación. Cinc en polvo es adicionado a la solución desaireada y esta solución es filtrada a través de filtros prensa, para separar el cemento Au-Zn de la solución.

El método de recuperación sobre carbón activado requiere de un carbón activado poroso con grandes propiedades adsorbentes. En este caso el complejo de oro cianurado es adsorbido por el carbón, el oro se recupera de la solución en las siguientes etapas:

- ✓ Carga del carbón con el complejo aurífero.

- ✓ Elusión o despojamiento del carbón cargado
- ✓ Regeneración del carbón
- ✓ Producción de oro por electrodeposición o cementación electrolítica de la solución eluida.

El sistema de carbón activado puede emplearse así:

- ✓ Carbón en Pulpa (CIP) en este caso el carbón activado es mezclado con la pulpa lixiviada y allí adsorbe el valioso.
- ✓ Carbón en Lixiviación (CIL) el carbón acompaña a la pulpa en la etapa extractiva
- ✓ Carbón en Columnas (CIC) el carbón granulado es empacado en columnas y adsorbe el oro de la solución clarificada cuando esta pasa a través de la columna. .

#### 4.4.8 Métodos para la Degradación del Cianuro.

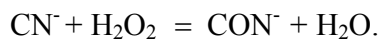
El principal objetivo en una campaña de degradación de cianuro en efluentes industriales es disminuir la concentración de cianuro libre a niveles asimilables para los seres vivos. Para ello, se han empleado varios métodos que en general se pueden clasificar en:

- ✓ Degradación natural
- ✓ Degradación por recuperación del cianuro
- ✓ Degradación por precipitación.
- ✓ Degradación por conversión a formas menos tóxicas.
- ✓ Degradación por oxidación

El estudiante podrá tener una primera aproximación a través de los métodos de destrucción del cianuro que se describen a continuación.

##### ✓ **Oxidación con Peróxido de Hidrogeno**

Se han desarrollado dos procesos los cuales utilizan el peróxido de hidrogeno para la destrucción oxidante del cianuro libre y los complejos de cianuro. El primer proceso conocido como proceso Kastone fue originalmente propuesto por la Dupont, 1974 y por Mathre y Devries, 1981. Este proceso utiliza una solución de peróxido de hidrogeno al 41% con unos pocos mg/l de formaldehído y cobre. El segundo proceso fue desarrollado por Degussa Corporation, empleando una solución de peróxido de hidrogeno y sulfato de cobre en varias concentraciones, aunque es común no emplear las sales de cobre, debido a la presencia de este metal dentro de los minerales tratados, la reacción fundamental es:



##### ✓ **Oxidación por Clorinación Alcalina**

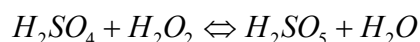
La clorinación alcalina es un proceso químico que consiste en la oxidación y destrucción del cianuro libre y los complejos de cianuro débiles bajo condiciones alcalinas (pH = 10.5-11.5). El cloro se suministra en forma líquida o gaseosa o bien, como hipoclorito de sodio en forma sólida. Las formas sólidas se preparan en soluciones concentradas previamente a

usarse en el proceso de oxidación. El cloro o el hipoclorito pueden también generarse in situ electrolíticamente.

✓ **Oxidación con Ácido Peroximonosulfúrico.**

El peróxido de ácido sulfúrico  $H_2SO_5$  es conocido como **Ácido de Caro** pues lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro (1834 – 1910) quien fue el primero que lo preparó en 1898.

El Ácido de Caro es un conocido agente degradador de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes provenientes de los procesos de cianuración en la minería del oro y de la plata. Este es fabricado como producto de la reacción exotérmica entre el  $H_2SO_4$  y el  $H_2O_2$ ; de la cual, resulta una solución clara e incolora de una sola consistencia cuyas propiedades físicas se presentan en la Tabla 11. Debido a su inestabilidad, el Ácido de Caro es generado en el mismo punto de uso bajo la siguiente reacción:



**Tabla 11..** Propiedades Físicas del Ácido de Caro

<b>Ácido de Caro</b>	<b>Propiedades Físicas</b>
Punto de fusión	-30.1 °C
Punto de congelamiento	-22.1 F
Punto de ebullición	< 281°C (537 F)
Estado físico	claro, incoloro, aceitoso
Olor	Fuerte
Solubilidad en agua	100%
pH	<1
Densidad	1.7 g/mL a 25°C

El Ácido de Caro degrada fácilmente los cianuros WAD y los cianuros libres que provienen de las colas de las plantas en los procesos de extracción de la minería del oro debido a que estos disocian fácilmente a pH 9; este pH resulta porque la adición del Ácido de Caro a las colas disminuye el pH de los valores normales de estos (los cuales varían entre 10.5 y 11.5 debido a la cantidad de álcali utilizado en el proceso de cianuración).

## **PRACTICAS DE LABORATORIO**

- 1. PRUEBA DE CIANURACIÓN CONVENCIONAL**
- 2. PRUEBA DE CIANURACIÓN NO CONVENCIONAL**
- 3. PRUEBA DE CALCINAS DE COBRE**
- 4. TECNICAS Y APLICACIONES DEL ENSAYE AL FUEGO**

## PRACTICA N°1 : PRUEBA DE CIANURACION CONVENCIONAL

### DEFINICION

La cianuración es un caso particular o aplicación de la Lixiviación. La lixiviación en términos generales consiste en un proceso hidrometalúrgico de disolución selectiva de un(os) elemento(s) de interés, de una muestra sólida, en una solución diluida del extractante o agente lixivante para posterior recuperación metálica mediante técnicas o procesos como electrólisis y cementación entre otros.

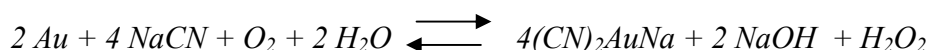
### GENERALIDADES:

En la práctica actual, la lixiviación del oro y plata se lleva a cabo mediante la técnica de agitación, la percolación o la lixiviación en canchas. En cuanto a la recuperación de valiosos contenidos en las soluciones, se efectúa por cementación sobre polvo de Zn o empleando la técnica de adsorción sobre carbón activado.

El proceso extractivo o de cianuración consiste esencialmente en atacar los minerales auroargentíferos con una solución diluida de cianuro de sodio o de potasio. El cianuro disuelve por acomplejación el oro y la plata con una cinética que se ve afectada por numerosos factores tales como el tamaño de grano del material, la cantidad de oxígeno presente, la composición del mineral a tratar, la composición del agua empleada, el tiempo de contacto y el tipo de contacto, entre otros.

La lixiviación con cianuro de sodio debe efectuarse a un pH básico con el objeto de evitar la descomposición del cianuro en HCN gaseoso el cual es letal y se forma por la hidrólisis del NaCN a condiciones de pH neutro o ácidos.

El oro se disuelve en el cianuro según la reacción: (F. Habashi)



### OBJETIVO

- Familiarizar al estudiante con la técnica convencional de lixiviación empleando cianuro de sodio como agente lixivante.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar la extracción del elemento valioso y su variación en el tiempo mediante la construcción de las isotermas de extracción y consumo de reactivo.
- Evaluar el efecto en la variación de la concentración del agente lixivante en la extracción de valioso, como variable determinante estudiada en el proceso.
- Evaluar la recuperación total del valioso mediante cementación con Zn en polvo.



## **PROCEDIMIENTO:**

### **1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL A TRATAR**

La caracterización comprende varias etapas a saber:

- Análisis químico
- Análisis granulométrico
- Análisis mineralógico

En el análisis químico, se determinaran elementos que sea viable determinar en el laboratorio y que usted considere están presentes en la muestra, una vez realizada la inspección al microscopio de la misma. Además, se incluirán como parte del análisis químico, los resultados de los ensayos al fuego para la determinación de valiosos, teniendo cuidado de no equivocar las unidades de presentación.

El análisis granulométrico, permitirá saber, según los resultados al microscopio, si el tamaño de la muestra esta de acuerdo con el grado de liberación de la misma, el cual afecta grandemente los niveles de extracción en la etapa de lixiviación.

El análisis mineralógico permitirá reconstruir, mediante la conjugación del análisis químico con los equivalentes químicos, las especies mineralógicas presentes permitiendo una adecuada selección de las variables del proceso o una explicación a los resultados alcanzados en el desarrollo de la prueba..

### **2. PREPARACIÓN DE LA PULPA Y DESARROLLO DE LA PRUEBA**

- Prepare la pulpa mineral de acuerdo a las especificaciones que se le entreguen, mediante la adición de agua del acueducto de Medellín, al mineral; en el reactor que le suministren.
- Lleve la pulpa resultante a ocupar uno de los agitadores y verifique que la agitación sea suficiente para mantener todos los sólidos en suspensión.
- Determine el pH natural de la muestra.
- Lleve la pulpa al pH de trabajo asignado mediante la adición de cal (10.5 a 11.0)
- Adicione la cantidad de NaCN adecuada para tener la pulpa con la [NaCN] que se le haya asignado. (tome el volumen equivalente de la solución al 20 % preparada con anticipación)
- Inicie el conteo del tiempo una vez adicione el NaCN.
- Tome muestras del licor para titular el NaCN presente y la cantidad de Au extraído, con intervalos de tiempo, se sugiere realizar tomas por un período de 24 h efectivas de agitación. Compense la cantidad de NaCN que corresponda de acuerdo a lo consumido y, guarde el resto de licor muestreado para leer cantidad de Au presente mediante

espectrofotometría. Construya las isotermas de extracción para Au y el consumo de cianuro de sodio en el tiempo.

- Terminada la prueba deje decantar la pulpa y proceda a separar el sólido del licor mediante filtración empleando bomba de vacío.
- Realice ensaye al fuego de las colas y reconstruya el tenor de Au en cabeza, determine las causas de error, si las hay y explíquelas.
- Al licor determine su volumen y manteniendo el nivel de pH, proceda a precipitar sobre polvo de Zn los valiosos extraídos. Para tal efecto, adicione 1 a 5 ml de solución de acetato de plomo al 10 %, y luego adicione Zn en polvo, a intervalos de tiempo y en cantidades específicas según el Au extraído. Tome muestras del licor antes de cada adición de Zn y construya la isoterma de cementación con esta información.
- Separe mediante filtración el precipitado de la solución de cianuro. Lave copiosamente.
- Guarde la solución para que realice sobre ella algún procedimiento para destruir el cianuro y evitar contaminar el agua del río Medellín
- El precipitado se lleva a un beaker y se lava copiosamente con agua; luego, adicione lentamente HCl, con el fin de anular el Zn en exceso.
- El residuo de esta nueva lixiviación se lleva a fundición donde se obtiene el botón de oro mediante escoriación y copelación.
- Calcule y compare los valiosos finalmente recuperados con los teóricos alcanzados según las lecturas del espectrofotómetro.

### **3. EQUIPO EMPLEADO**

Para el buen desarrollo de esta prueba deberán disponer de:

- Equipo de vidriería para titulación
- Equipo de vidriería para análisis químico
- Materiales y equipo para ensayos al fuego
- Serie de tamices Tyler
- Bomba de vacío
- Equipo de vidriería para toma de muestras (tubos de ensayos y/o frascos para muestras con tapas)
- Buen tiempo y buena disposición.
- Haber preparado material teórico relativo al tema.
- Reactivos para cianurar ( NaCN liquido de concentración conocida y cal)

### **4. TECNICAS DE TITULACION DEL NaCN:**

La titulación de cianuro de sodio presente se realiza de manera inversa en el punto final. Para titular se emplea como agente nitrato de plata estándar preparado a una concentración 0.01 N ( 1 ml de AgNO<sub>3</sub>, equivale a 0.00098 g de NaCN puro). El indicador será el KI sólido o de 3 a 5 gotas de una solución al 10%. La alícuota empleada será de 2 a 5 ml de muestra. El procedimiento es el siguiente:

- Tome una alícuota de la pulpa previamente filtrada
- Adicione 50 a 100 ml de agua limpia libre de color
- Agregue el KI
- Agite la solución y adicione lentamente el AgNO<sub>3</sub> hasta alcanzar el punto final el cual se presenta cuando el AgNO<sub>3</sub> reacciona con el I y forma el AgI que genera un color amarillo opaco a la solución. La reacción que se presenta es la siguiente:  

$$2 \text{NaCN} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{NaAg(CN)}_2 + \text{NaNO}_3$$
- Determine la cantidad de NaCN presente en la pulpa y adicione el faltante para mantener constante la concentración de NaCN empleada.

## 5. INFORME TECNICO

Para la elaboración del informe se les pide que suministren la siguiente información.

- 1 hoja de presentación
- 1 breve reseña de material bibliográfico (máximo 1 hoja)
- Objetivos generales y específicos
- Procedimiento (diferente al descrito en la guía)
- Gráfico de Au extraído vrs Tiempo
- Gráfico de NaCN consumido vrs Tiempo
- Confrontación de todos los gráficos de los otros equipos
- Eficiencia en cada etapa del proceso
- Balance metalúrgico con índices metalúrgicos apropiados
- Discusión de resultados
- Conclusiones y Recomendaciones.
- Bibliografía

## 6. MEDIDAS DE SEGURIDAD

Se debe recordar que se trabaja con un reactivo altamente tóxico, por lo tanto no se aceptan errores descuidos o bromas de ningún tipo.

No se permite la ingestión de alimentos en el área de trabajo.

Nunca adicione cianuro a la pulpa sin antes haber verificado el nivel de pH de la misma, recuerde que siempre debe estar de carácter básico para evitar la hidrólisis del cianuro.

Utilice la perilla de seguridad o las pipetas de jeringa, NUNCA pipetee con la boca.

Mantenga todos los implementos contaminados con cianuro guardados en su cajón y no los deje sin marcar debido al tipo de tóxico que se maneja.

## PRACTICA N°2: PRUEBA DE CIANURACION NO CONVENCIONAL

### DEFINICION

La cianuración en algunos casos, no es un proceso viable de aplicar debido a la complejidad de los materiales, lo que hace necesario que se presente una etapa previa a la cianuración que permita eliminar el o los elementos nocivos y evitar así que la etapa de extracción con el cianuro sea afectada. Cuando este tipo de complejidad se presenta y como consecuencia no responde al proceso de cianuración, se dice que la mena es de carácter Refractario.

Las especies que se presentan ocasionan un comportamiento refractario del mineral son:

- Oro diseminado finamente en la matriz de la pirita como sulfuro predominante.
- La presencia de especies minerales que contengan arsénico.
- La presencia de estibina o minerales de antimonio
- La presencia de materiales orgánicos o materia carbonosa.
- Minerales de cobre y/o minerales de telurio

Para eliminar este efecto, una vez demostrada su existencia, se presentan diferentes alternativas a saber: una alternativa hidrometalúrgica, bien sea de oxidación o de lixiviación con otro agente diferente al cianuro del o de los materiales nocivos y/o una alternativa pirometalúrgica cuya técnica más usual es la de tostación la cual dependiendo del ambiente donde se practique puede tomar diferentes nombres así: tostación oxidante, tostación clorurante, etc.

La oxidación de los sulfuros se realiza normalmente a temperaturas superiores a los 160°C, aunque ya existe presión de vapor con temperaturas cercanas a 50°C, el objeto es promover la oxidación completa de los sulfuros y permitir la formación de sulfatos oxidando cualquier azufre elemental formado como producto de una reacción (ecuación) intermedia.

### GENERALIDADES

La tostación es una operación a temperatura elevada sin fusión, en presencia de una atmósfera que modifica la naturaleza de los compuestos, por lo que es posible encontrar entonces: Tostación oxidante o sulfatante, tostación reductora y tostación clorurante. En términos generales tenemos entonces la reacción:



Tostación en atmósfera oxidante: Esta operación es aplicada principalmente a los minerales y concentrados con sulfuros con el objeto fundamental de transformar el sulfuro metálico en óxido o en sulfato. Según lo que se busque tener como producto final la tostación oxidante puede ser tostación oxidante o tostación sulfatante.

En la reacción descrita anteriormente encontramos que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son  $< 0$  (reacción exotérmica) con:

$$- \Delta G = - \Delta H + T\Delta S \gg 0$$

y en el equilibrio,

$$- \Delta G^\circ_T = RT \ln K_T = RT \ln p_{\text{SO}_2} / p_{\text{O}_2}^{3/2}$$

$$\text{en donde } \ln p_{\text{SO}_2} = - \Delta G^\circ_T / RT + 3/2 \ln p_{\text{O}_2}$$

Donde para cada valor de temperatura se tiene una relación lineal entre el  $\log p_{\text{SO}_2}$  y el  $\log p_{\text{O}_2}$  en el equilibrio.

Cualquiera que sea el valor de  $T$ , la pendiente de la recta que representa el equilibrio en un diagrama ( $\log p_{\text{SO}_2}$ ,  $\log p_{\text{O}_2}$ ) será siempre igual a  $3/2$ . Por encima de esta recta el sulfuro metálico es estable, mientras que por debajo de la recta el óxido metálico es estable. Si  $T$  se incrementa,  $K_T$  cae y entonces la recta que separa las dos zonas de estabilidad se mueve hacia abajo, hacia valores pequeños de  $p_{\text{SO}_2}$ , manteniendo siempre la pendiente ( $3/2$ ). Una mejor explicación sobre todo el tema, se representa en el diagrama de Kellogg para un sistema  $M - S - O$ .

Las generalidades de cianuración pueden consultarse en la práctica n°1, tenga en cuenta que cuando cianura un material pretratado el efecto de los óxidos o sulfatos presente es diferente.

## **OBJETIVOS**

- Familiarizar al estudiante con la técnica NO convencional de lixiviación empleando un procedimiento pirometalúrgico previo a la cianuración.
- Estudiar la extracción del elemento valioso y su variación en el tiempo mediante la construcción de las isotermas de extracción y consumo de reactivo.
- Evaluar el efecto de la temperatura de tostación sobre el proceso de extracción de valioso, asumiendo temperatura como variable determinante estudiada en el proceso.
- Evaluar la recuperación total del valioso mediante cementación con Zn en polvo.

## **PROCEDIMIENTO**

### **CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL A TRATAR**

La caracterización comprende varias etapas a saber:

- Análisis químico
- Análisis granulométrico
- Análisis mineralógico

En el análisis químico, se determinaran elementos que sea viable determinar en el laboratorio y que usted considere están presentes en la muestra, tenga en cuenta que deberá analizar el material 2 veces así: la primera muestra corresponde al material en bruto previa

a la etapa de tostación o pretratamiento a la cianuración, y la segunda muestra corresponde a la muestra resultado de la tostación y que entra al proceso de cianuración. Una revisión al microscopio de ambas muestras le permitirá un análisis mas cercano del comportamiento de la muestra. Además, se uncluiran como parte del análisis químico, los resultados de los ensayos al fuego para la determinación de valiosos, teniendo cuidado de no equivocarse las unidades de presentación, y la reproducción de las muestras.

El análisis granulométrico, pierde valor en este tipo de prueba pues la calcina resultante del proceso de tostación es muy deleznable y cambia fácilmente su tamaño de partícula, por lo anterior no se recomienda este tipo de análisis.

El análisis mineralógico permitirá reconstruir, mediante la conjugación del análisis químico con los equivalentes químicos, las especies mineralógicas presentes (es de esperar solamente óxidos) lo cual permitirá una adecuada selección de las variables del proceso o una explicación a los resultados alcanzados en el desarrollo de la prueba..

#### ✓ **PREPARACIÓN DE LA PULPA Y DESARROLLO DE LA PRUEBA**

- Tome la muestra que se le asigna, cuarteé la cantidad necesaria para que inicie el proceso de tostación a la temperatura que se le indique (500, 600 y 700°C), tome muestras para el análisis químico y para el ensayo al fuego.
- Realice la tostación hasta que no tenga desprendimiento de humos o vapores, saque la muestra y enfríela a la temperatura ambiente, muestreé para realizarle análisis químico y ensayo al fuego.
- Prepare una pulpa mineral de acuerdo a las especificaciones que se le entreguen, mediante la adición de agua del acueducto al mineral tostado, en el reactor que le suministren.
- Lleve la pulpa resultante a ocupar uno de los agitadores y verifique que la agitación sea suficiente para mantener todos los sólidos en suspensión.
- Determine el pH natural de la muestra tostada.
- Lleve la pulpa al pH de trabajo asignado mediante la adición de cal (10.5 a 11.0)
- Adicione la cantidad de NaCN adecuada para tener la pulpa con la [NaCN] que se le haya asignado. (tome el volumen equivalente de la solución al 20 % preparada con anticipación)
- Inicie el conteo del tiempo una vez adicione el NaCN.
- Tome muestras del licor para titular el NaCN presente y la cantidad de Au extraído, con intervalos de tiempo, se sugiere realizar tomas cada: ½ h, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, y de ser posible 8 h después de iniciada la prueba, se recomienda realizar 2 lecturas por día a partir del primer día hasta completar 48 h de agitación continua. Compense la cantidad de NaCN que corresponda de acuerdo a lo consumido y guarde el resto de licor muestreado para leer cantidad de Au presente mediante espectrofotometría. Construya las isotermas de extracción para Au y el consumo de cianuro de sodio en el tiempo.

- Terminada la prueba deje decantar la pulpa y proceda a separar el sólido del licor mediante filtración empleando bomba de vacío.
- Realice ensaye al fuego de las colas y reconstruya el tenor de Au en cabeza, determine las causas de error, si las hay y explíquelas.
- Al licor determine su volumen y manteniendo el nivel de pH, proceda a precipitar sobre polvo de Zn los valiosos extraídos. Para tal efecto, adicione 1 a 5 ml de solución de acetato de plomo al 10 %, y luego adicione Zn en polvo, a intervalos de tiempo y en cantidades específicas según el Au extraído, calentando ligeramente. Tome muestras del licor antes de cada adición de Zn y construya la isoterma de cementación con esta información.
- Separe mediante filtración el precipitado de la solución de cianuro. Lave copiosamente.
- Guarde la solución para que realice sobre ella algún procedimiento para destruir el cianuro y evitar contaminar el agua del río Medellín
- El precipitado se lleva a un beaker con agua y se adiciona lentamente HCl, con el fin de anular el Zn en exceso.
- El residuo de esta nueva lixiviación se lleva a fundición donde se obtiene el botón de oro mediante escorificación y copelación.
- Calcule y compare los valiosos finalmente recuperados con los teóricos alcanzados según las lecturas del espectrofotómetro.

#### ✓ EQUIPO EMPLEADO

Para el buen desarrollo de esta prueba deberán disponer de:

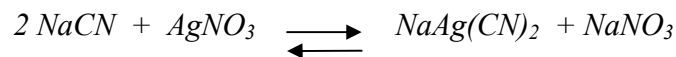
- Un horno tipo mufla, dotado con termocupla
- Tostadoras en buen estado y suficientes
- Equipo de vidriería para titulación
- Equipo de vidriería para análisis químico
- Materiales y equipo para ensayos al fuego
- Serie de tamices Tyler
- Bomba de vacío
- Equipo de vidriería para toma de muestras (tubos de ensayos y tapones)
- Buen tiempo y buena disposición.
- Haber preparado material teórico relativo al tema.
- Reactivos para cianurar ( NaCN líquido de concentración conocida y cal)

#### ✓ TECNICAS DE TITULACION DEL NaCN

✓

La titulación de cianuro de sodio presente se realiza de manera inversa en el punto final. Para titular se emplea como agente nitrato de plata estándar preparado a una concentración 0.01 N ( 1 ml de AgNO<sub>3</sub>, equivale a 0.0009803 g de NaCN puro). El indicador será el KI sólido o de 3 a 5 gotas de una solución al 10%. La alicuota empleada será de 2 ml de muestra. El procedimiento es el siguiente:

- Tome una alícuota de la pulpa previamente filtrada
- Adicione 50 a 100 ml de agua limpia libre de color
- Agregue el KI
- Agite la solución y adicione lentamente el AgNO<sub>3</sub> hasta alcanzar el punto final el cual se presenta cuando el AgNO<sub>3</sub> reacciona con el I y forma el AgI que genera un color amarillo opaco a la solución. La reacción que se presenta es la siguiente:



- Determine la cantidad de NaCN presente en la pulpa y adicione el faltante para mantener constante la concentración de NaCN empleada.

### ✓ INFORME TECNICO

Para la elaboración del informe se les pide que suministren la siguiente información.

- 1 hoja de presentación
- 1 breve reseña de material bibliográfico (máximo 1 hoja)
- Objetivos generales y específicos
- Procedimiento (diferente al descrito en la guía)
- Gráfico de Au extraído vrs Tiempo
- Gráfico de NaCN consumido vrs Tiempo
- Gráfico de Au presente vrs Tiempo en Cementación
- Confrontación de todos los gráficos de los otros equipos
- Eficiencia en cada etapa del proceso
- Balance metalúrgico con índices metalúrgicos apropiados
- Discusión de resultados
- Conclusiones y Recomendaciones.
- Bibliografía

### ✓ MEDIDAS DE SEGURIDAD

- Cuando trabaje con la mufla tenga cuidado y emplee todos los implementos necesarios y que tiene el laboratorio para que se aisle del fuego.
- Se debe recordar que se trabaja con un reactivo altamente tóxico, por lo tanto no se aceptan errores descuidos o bromas de ningún tipo.
- No se permite la ingestión de alimentos en el área de trabajo.
- Nunca adicione cianuro a la pulpa sin antes haber verificado el nivel de pH de la misma, recuerde que siempre debe estar de carácter básico para evitar la hidrólisis del cianuro.
- Utilice la perilla de seguridad o las pipetas de jeringa, NUNCA pipetee con la boca.
- Mantenga todos los implementos contaminados con cianuro guardados en su cajón y no los deje sin marcar debido al tipo de tóxico que se maneja.



## **PRACTICA N°3. PRUEBA DE TOSTACIÓN – LIXIVIACIÓN DE CALCINAS DE COBRE**

### **DEFINICION**

#### **OBJETIVOS.**

- Familiarizar al estudiante con la técnica de tostación – lixiviación empleando un mineral concentrado complejo de cobre con contenidos apreciables de valiosos.
- Estudiar el efecto de la temperatura de tostación sobre la extracción del elemento cobre y su variación en el tiempo mediante la construcción de las isotermas de extracción y consumo de reactivo ( $H_2SO_4$ ).
- Estudiar el efecto de las colas del proceso anterior sobre la extracción del elemento oro y su variación en el tiempo mediante la construcción de las isotermas de extracción y consumo de reactivo ( $NaCN$ ).
- Familiarizar al estudiante con el diseño de un diagrama de flujo apropiado para el tratamiento de minerales complejos.

### **PROCEDIMIENTO**

#### **✓ CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL A TRATAR**

La caracterización comprende varias etapas a saber:

- Análisis químico
- Análisis granulométrico
- Análisis mineralógico

En el análisis químico, se determinaran: el cobre mediante espectronic 20 D o espectrofotómetro y el oro mediante el ensaye al fuego. Tenga en cuenta que deberá analizar el material 4 veces así: la primera muestra corresponde al material en bruto previa a la etapa de tostación, la segunda muestra corresponde a la muestra tostada y que ingresa a la etapa de extracción (Cu y Au), la tercera muestra corresponde al análisis de colas después de la etapa de extracción de cobre (colas de la extracción de cobre, cabeza de la extracción de oro), y por último la cuarta muestra corresponde al análisis de las colas finales del proceso.

El análisis granulométrico, se practicara al material que entra al proceso global pero debido a la etapa de tostación y a la porosidad de las calcinas, no es necesario determinar el tamaño de grano en ningún otro punto del proceso global.

El análisis mineralógico permitirá reconstruir, mediante la conjugación de los análisis químicos practicados, con los equivalentes químicos apropiados para cada caso, las especies mineralógicas presentes en cada etapa del proceso redundando en una posible explicación a los resultados alcanzados en el desarrollo de la prueba..

## ✓ PREPARACIÓN DE LA PULPA Y DESARROLLO DE LA PRUEBA

- Tome una muestra del material cabeza y otra de la muestra que se le asigna, previamente tostada. La muestra asignada ha sido previamente tostada durante 4 horas a una temperatura específica bien sea 400, 500 ó 600°C, analice mediante análisis químicos rutinarios y ensaye al fuego los contenidos de cobre y oro para la cabeza y el material de lixiviación ácida.
- La tostación ha que fue sometida la muestra, le garantiza que no hay desprendimientos significativos de humos después de ella.
- Prepare una pulpa mineral de acuerdo a las especificaciones que se le entreguen, mediante la adición de agua del acueducto al mineral tostado, en el reactor que le suministren. (se recomienda emplear una dilución de 4:1 ó 5:1).
- Lleve la pulpa resultante a ocupar uno de los agitadores y verifique que la agitación sea suficiente para mantener todos los sólidos en suspensión.
- Determine el pH natural de la muestra tostada.
- Lleve la pulpa al pH de trabajo asignado mediante la adición ácido sulfúrico (para nuestro caso, todos deberán llevar el pH a un nivel aproximado a 1.5 y deberán cuantificar la cantidad de ácido requerida durante todo el proceso para mantener el nivel de pH).
- Lixivie el contenido de cobre durante 2 horas o menos si los resultados así lo indican.
- Separe la solución del sólido y proceda a precipitar el cobre empleando Fe en polvo como agente cementante, si se cuenta con la ayuda del espectrofotómetro la adición del Fe será estrictamente regulada. La solución debe ser analizada no solo para cobre sino además para Fe al iniciar y al finalizar.
- Pese la esponja resultante y verifique que el balance para cobre tenga sentido. (Recuerde que parte del Fe es atacado por el ácido pero con las lecturas iniciales y finales y el peso de la esponja resultante le será fácil establecer el balance sin errores)
- Lave cuidadosamente el sólido residual de la etapa anterior, para limpiar todo ácido remanente y tome una muestra para análisis de cobre y oro.
- Lleve el sólido al reactor, prepare la pulpa a la dilución acostumbrada y determine su pH natural, complete el pH de trabajo de cianuración con cal.
- Adicione la cantidad de NaCN adecuada para tener la pulpa con la [NaCN] que se le haya asignado. (tome el volumen equivalente de la solución al 20 % preparada con anticipación) Inicie el conteo del tiempo una vez adicione el NaCN.
- Cianure el material durante 24 horas continuas, llevando cuidadosamente la cinética de la extracción durante las primera 8 horas.
- Tome muestras del licor para titular el NaCN presente y la cantidad de Au extraído, con intervalos de tiempo.
- Construya las isotermas de extracción para Au y el consumo de cianuro de sodio en el tiempo.
- Terminada la prueba deje decantar la pulpa y proceda a separar el sólido del licor mediante filtración empleando bomba de vacío.

- Realice análisis de Au y Cu en el sólido o colas finales y reconstruya con la información presente, el tenor de cada uno de ellos en cabeza, determine las causas de error, si las hay y explíquelas.
- Por elección personal precipite el contenido de oro siguiendo el procedimiento aprendido en prácticas anteriores.
- Guarde la solución para que realice sobre ella algún procedimiento para destruir el cianuro y evitar contaminar el agua del río Medellín
- Si continua el procedimiento entonces calcule y compare los valiosos finalmente recuperados con los teóricos alcanzados según las lecturas del espectrofotómetro.
- Establezca un diagrama de flujo apropiado para el tratamiento del mineral, este diagrama deberá mostrar los balances másicos y los índices metalúrgicos etapa por etapa.

### ✓ EQUIPO EMPLEADO

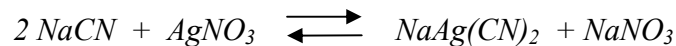
Para el buen desarrollo de esta prueba deberán disponer de:

- Un horno tipo mufla, dotado con termocupla
- Tostadoras en buen estado y suficientes
- Equipo de vidriería para titulación
- Equipo de vidriería para análisis químico
- Materiales y equipo para ensayos al fuego
- Serie de tamices Tyler
- Bomba de vacío
- Equipo de vidriería para toma de muestras (tubos de ensayos y tapones)
- Buen tiempo y buena disposición.
- Haber preparado material teórico relativo al tema.
- Reactivos para lixiviar ( $H_2SO_4$  de carácter comercial con pureza del 96 % y NaCN liquido de concentración conocida y cal)

### ✓ TECNICAS DE TITULACION DEL NaCN

La titulación de cianuro de sodio presente se realiza de manera inversa en el punto final. Para titular se emplea como agente nitrato de plata estándar preparado a una concentración 0.01 N (1 ml de  $AgNO_3$ , equivale a 0.0009803 g de NaCN puro, nuevamente solicito de ustedes la explicación). El indicador será el KI sólido o de 3 a 5 gotas de una solución al 10%. La alícuota empleada será de 2 ml de muestra. El procedimiento es el siguiente:

- Tome una alícuota de la pulpa previamente filtrada
- Adicione 50 a 100 ml de agua limpia libre de color
- Agregue el KI
- Agite la solución y adicione lentamente el  $AgNO_3$  hasta alcanzar el punto final el cual se presenta cuando el  $AgNO_3$  reacciona con el I y forma el AgI que genera un color amarillo opaco a la solución. La reacción que se presenta es la siguiente:



- Determine la cantidad de NaCN presente en la pulpa y adicione el faltante para mantener constante la concentración de NaCN empleada.

### ✓ INFORME TECNICO

Para la elaboración del informe se les pide que suministren la siguiente información.

- 1 hoja de presentación
- 1 breve reseña de material bibliográfico (máximo 1 hoja)
- Objetivos generales y específicos
- Procedimiento (diferente al descrito en la guía)
- Gráficos de Cu y Au extraídos vs. Tiempo, si se prefiere tabulados juntos o procesos apartes.
- Gráfico de NaCN y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> consumidos vs. Tiempo
- Eficiencia en cada etapa del proceso
- Balance metalúrgico con índices metalúrgicos apropiados, tanto para Au como para Cu
- Discusión de resultados
- Conclusiones y Recomendaciones.
- Bibliografía

### ✓ REITERO LAS MEDIDAS DE SEGURIDAD

Cuando trabaje con la mufla tenga cuidado y emplee todos los implementos necesarios y que tiene el laboratorio para que se aisle del fuego.

Se debe recordar que trabajaran con reactivos altamente tóxicos y con rangos de pH totalmente contrarios, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es altamente corrosivo y se requiere que todos tengan su bata de laboratorio o ropa de trabajo, al mínimo contacto con el ácido se le recomienda lavar copiosamente con agua del acueducto, utilice las pipetas de seguridad y no intente pipetear con la boca. Después del ácido se trabaja con el cianuro de sodio y las normas a seguir en cuanto a cuidados están descritas en las guías anteriores, se les recuerda que debido a la toxicidad de los reactivos no se aceptan bromas ni descuidos de ningún tipo. No se permite la ingestión de alimentos en el área de trabajo.

Nunca adicione cianuro a la pulpa sin antes haber verificado el nivel de pH de la misma, recuerde que siempre debe estar de carácter básico para evitar la hidrólisis del cianuro. Mantenga los implementos de manejo de ácido separados de los implementos de manejo de cianuro.

## PRACTICA N°4. TECNICAS Y APLICACIONES DEL ENSAYE AL FUEGO

### 1. ASPECTOS GENERALES Y TEORICOS

Los métodos de determinación cuantitativa de metales preciosos por vía seca son procedimientos pirometalúrgicos extremadamente antiguos, en el siglo XVI Vannoccio Biringuccio publicó el procedimiento básico, pero no se precisa con exactitud cuan viejo es el proceso. Consiste principalmente en la fusión oxidante y/o reductora de una muestra en presencia de una mezcla de reactivos escorificantes y un colector, óxido de plomo. Al fundirse la muestra mineral, los metales preciosos son colectados por el plomo que se reduce a plomo metálico y la ganga es disuelta como escoria.

El ensaye al fuego es una herramienta extremadamente versátil, si se realiza apropiadamente su representación puede comprobarse con la obtención de valiosos en un balance final de operación, sin embargo dadas los múltiples inconvenientes que puedan presentarse, es necesario alcanzar gran destreza y experiencia para lograr realizar reportes cuantitativos seguros.

Dentro del ensaye, cada uno de los reactivos tiene un rol en el desarrollo del proceso de fundición, así: un flux; un agente colector, litargirio (PbO), un agente reductor y la muestra mineral debidamente seca y pulverizada a una granulometría de 100  $\mu\text{m}$ . El flux varía dependiendo de las características del mineral a fundir y de sus asociaciones, algunos de los reactivos comúnmente usados en fundición son: carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , conocido como soda ash, permite regular la viscosidad y ayuda a bajar el punto de fusión de la carga; bórax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , permite bajar el punto de fusión y ayuda al carbonato al control de la viscosidad; sílice o cuarzo,  $\text{SiO}_2$ , encargada de generar el magma y de reaccionar con los metales presentes en la muestra;  $\text{KNO}_3$  empleado normalmente como oxidante cuando la naturaleza del mineral es reductora. El conocimiento adecuado del mineral a examinar permitirá que se seleccione adecuadamente los reactivos de la carga, sus concentraciones y la temperatura de trabajo del ensayo.

Para propósitos de fundición, los minerales se clasifican en términos generales como neutros, ácidos, básicos, oxidantes y reductores. Existen analogías de comportamiento entre la química de soluciones y los aspectos químicos a altas temperaturas, la Tabla 1. Presenta una descripción de algunas de ellas.

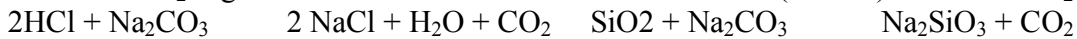
**TABLA 1.** Aspectos comparativos entre la química de soluciones y la química a altas temperaturas.

QUIMICA DE SOLUCIONES	PIROQUIMICA
El pH de una solución es función de la $[\text{H}^+]$	El pH de una escoria se define por la [óxidos]. Se considera ácida si los óxidos son no-metálicos y viceversa.
De acuerdo a la química fundamental, la unión de un ácido con una base produce una	Las sales a altas temperaturas se ubican siempre en la escoria o la fase vidriosa.

sal

Según sea la  $[H^+] / [OH^-]$ , la solución se define como ácida, básica o neutra

El carbonato de sodio reacciona con un ácido para producir sal en medio acuoso liberando  $CO_2$  según la reacción:



En la escoria se clasifica por el tipo de silicato o borato que se produce.

A altas temperaturas el carbonato de sodio reacciona con el óxido ácido ( $SiO_2$ ) para formar una sal (escoria) liberando  $CO_2$  así:

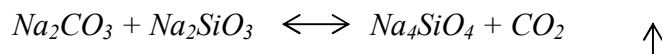


## 1.1 Breve Reseña de las Características de los Reactivos de Fundición:

**1.1.1 Sílice ( $SiO_2$ )** Es un fundente de carácter fuertemente ácido, forma diferentes clases de silicatos, principal componente de la escoria, con los óxidos metálicos, ver Tabla 2, relación de oxígeno en la base al oxígeno en el ácido. La mayoría de las muestras contiene una matriz de sílice. Sin embargo, cuando esta es deficiente debe adicionarse o de lo contrario, la escoria no fluirá adecuadamente y el litargirio y el bórax atacarán la superficie del crisol dado su poder corrosivo a altas temperaturas.

### 1.1.2 Carbonato de Sodio (Soda Ash, $Na_2CO_3$ )

Es un fundente de carácter básico por lo que fácilmente forma silicatos alcalinos. Puede dar lugar a sulfatos en presencia de aire lo que le da un carácter oxidante. Funde normalmente a  $850^\circ C$  y se disocia según la reacción a  $950^\circ C$ :



### 1.1.3 Bórax (Tetraborato de Sodio Anhidro $Na_2B_4O_7$ )

El bórax, es un fundente ácido que logra con facilidad fundir todos los óxidos de metálicos, fluidiza a bajas temperaturas (aprox.  $750^\circ C$ ) para dar pie a una masa vítrea y viscosa de metaborato de sodio y anhídrido bórico; el anhídrido bórico se conjuga con los óxidos metálicos para generar los boratos metálicos como se muestran en la tabla 2.

### 1.1.4 Nitrato de Potasio (Nitro $KNO_3$ )

Es un reactivo oxidante que funde a temperaturas cercanas a los  $400^\circ C$  y libera oxígeno, dado su carácter. Convierte los arseniuros a arseniatos, los sulfuros en sulfatos o bien los sulfuros metálicos a óxidos bivalentes.

La Tabla 2 presenta algunas relaciones valiosas para identificar los compuestos que se forman en la escoria de la fundición.

## 1.2 Principios Básicos de la Fundición:

Los principios químicos usados en la selección de fundentes para menas silíceas o ácidas son muy simples, haciéndose necesario únicamente conocer la cantidad de carbonato de sodio como requerimiento. La situación se dificulta en la medida en que se tienen menas de carácter básico o complejo, es decir con alto grado de sulfuros o polisulfuros, lo cual es bastante frecuente, y conduce generalmente a soluciones muy empíricas o de error y ensayo. Las mejores escorias de los ensayos se producen por menas básicas en las cuales el metal presenta el estado bivalente, esto hace que se deba preparar el material para obtener

su estado bivalente antes de la fundición. Por ejemplo es apropiado oxidar la pirita con un óxido bivalente como el litargirio o la sal nitro (KNO<sub>3</sub>), o por tostación. Otro ejemplo característico se aprecia cuando se tiene óxidos no bivalentes como la magnetita o la hematita los cuales pueden reducirse a bivalentes mediante la adición de C o Fe (metálico).

**TABLA 2.** Clasificación de boratos y silicatos

COMPUESTO	RELACIÓN DE O <sub>2</sub> (BASE / ACIDO)	FORMULA
Orto – Borato	1 : 1	3RO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Piro – Borato	1 : 1.5	2RO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sesqui – Borato	1 : 2	3RO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Meta – Borato	1 : 3	RO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tetra – Borato	1 : 6	RO.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sub – Silicato	2 : 1	4RO.SiO <sub>2</sub>
Orto – Silicato	1 : 1	2RO.SiO <sub>2</sub>
Sesqui – Silicato	1 : 1.5	4RO.3SiO <sub>2</sub>
Meta – Silicato	1 : 2	RO.SiO <sub>2</sub>
Tri – Silicato	1 : 3	2RO.3SiO <sub>2</sub>

Los minerales que contienen sulfuros poli metálicos, requieren tostación previa a la fundición para eliminar el azufre. La temperatura de tostación debe ser controlada para evitar pérdidas de valiosos por volatilización. Si la tostación de sulfuros complejos es incompleta, es decir no se permite la eliminación de elementos nocivos como el As, Sb, entre otros, es posible que en la fundición se presenten como pentóxidos y se asocien con el hierro metálico para formar arseniatos y antimoniatos (speiss) los cuales, ocasionan severas pérdidas de valiosos por oclusión dentro de sus retículas, dado que estos forman una fase intermedia entre la escoria y la fase metálica.

Para poder determinar las cantidades apropiadas de los reactivos de fundición, se deben entender las reacciones típicas que puedan presentarse de acuerdo a la composición del mineral. La Tabla 3. Presenta las reacciones más comunes:

**TABLA 3.** Fundentes y relación de fundentes para algunos compuestos.

Base Mineral	Reacción Típica	Relación a la Base
Óxido Mono bivalente	$3RO + Na_2B_4O_7 + 2SiO_2 \rightarrow Na_2B_2O_4 + 3Base, 1\ Bórax, 2\ Sílice$	
Óxido Múltiple	$3R_2O_3 + 3Na_2B_4O_7 + 6SiO_2 \rightarrow 3Na_2B_2O_4 + R_2(B_2O_4)_3$	1 Base, 1 Bórax, 2 Sílice
Sulfato Mono Bivalente	$3RSO_4 + Na_2B_4O_7 + 2SiO_2 \rightarrow Na_2B_2O_4 + 3Base, 1\ Bórax, 2\ Sílice$	
Sílice y/o silicatos	$3NaCO_3 + Na_2B_4O_7 + 2SiO_2 \rightarrow 2Na_2B_2O_4 + 2Na_2SiO_3 + 3CO_2$	3 Carbonato, 1 Bórax, 2 Sílice

El orden a determinar la cantidad de reactivos adecuada, se debe establecer primero el poder reductor del mineral a tratar. El poder reductor de un mineral está representado por la cantidad de plomo metálico que un gramo de mineral reduce cuando se funde con un exceso de litargirio. Para determinar el poder reductor de un mineral se procede así: en un crisol de baja capacidad se colocan 3 gramos del mineral problema a una granulometría inferior a 100  $\mu\text{m}$ , 10 gramos de carbonato de sodio, 46 gramos de litargirio, 3 gramos de sílice, y 1 gramo de bórax; luego se llevan a la mufla y cuando esta ha alcanzado los 1000°C, después de que la temperatura del horno llega nuevamente a 1000°C, se baja la perilla reguladora para que el horno se mantenga a 900°C por espacio de 20 minutos, luego se eleva nuevamente la perilla para que el horno alcance los 1000°C, por espacio también de 20 minutos. Después de esta fundición controlada, se vacía el contenido del crisol en la payonera metálica y se separa el botón de plomo de la escoria. Se pesa el botón y se establece el poder reductor de la sustancia como la relación entre el peso del botón de plomo obtenido y los 3 gramos de peso de la muestra.

La Tabla 4, muestra el poder reductor y oxidante de los minerales y reactivos más comunes.

**TABLA 4.** Poder reductor y oxidante de algunos materiales

CARÁCTER	SUSTANCIA	PODER
Reductor	Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ )	7
	Carbón (C)	18 a 25
	Calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )	5
	Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ )	8
	Harina	10 a 11
	Galena ( $\text{PbS}$ )	3.4
	Hierro Metálico (Fe)	4 a 6
	Pirita ( $\text{FeS}_2$ )	11
	Pirrotina ( $\text{FeS}$ )	9
	Esfalerita ( $\text{ZnS}$ )	8
Estibina ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )	7	
Oxidante	Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	1.3
	Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	0.9
	Magnetita-Ilmenita	0.4 a 0.6
	Nitro ( $\text{KNO}_3$ ) (Sal Peter)	4.2
	Pirolusita ( $\text{MnO}_2$ )	2.4

Para facilitar la elección de los fundentes adecuados, se clasifican los minerales en tres géneros fundamentales así:

- Minerales que contengan óxido y/o carbonatos y una ganga cuarzosa: para la escorificación del cuarzo es necesario utilizar un fundente básico, se emplea principalmente carbonato de sodio, se debe tener en cuenta el hecho de que los óxidos metálicos presentes



se combinan con la sílice y los silicatos, así formados se funden por el bórax. Para este tipo de materiales se puede aconsejar por cada 10g de sílice, 30 gramos de litargirio y 18 gramos de carbonato.

- Minerales que contengan constituyentes básicos tales como arcillas, calizas, magnesitas y óxidos metálicos: para los minerales de ganga básica se requieren fundentes ácidos como el bórax y la sílice. Además, para mejorar la calidad del fundido, se debe adicionar carbonato y un ligero exceso de litargirio.

- Minerales compuestos principalmente por sulfuros metálicos tales como piritas, arseniuros, antimoniuros y telururos: estos minerales actúan como reductores del litargirio y para evitar el daño que el azufre pueda ocasionar en la fusión, se deben tener precauciones básicas tales como la tostación previa a la fundición y/o la adición de nitrato de potasio a la carga o de hierro metálico.

-

## **2. PROCEDIMIENTO PARA EL ENSAYO AL FUEGO**

Los minerales cuarzo sulfuros, son los de mayor frecuencia para el examen de preciosos en los laboratorios CIMEX. El desarrollo del ensayo al fuego para este tipo de mineral comprende tres etapas así:

- Preparación de la muestra: La muestra debidamente tomada se seca para anular los efectos de humedad y se morterea mecánicamente hasta alcanzar una granulometría inferior a los 100  $\mu\text{m}$ . Luego se pesan tanto, muestra y contramuestra de 25,0 g y se colocan sobre una tostadora. Se llevan a una mufla previamente calentada a una temperatura entre 400 y 700°C hasta la eliminación de todos los humos, se busca eliminar el azufre, antimonio, arsénico, etc., quienes presentan un efecto nocivo en la fundición.

- Fundición: Una vez fría la muestra tostada se mezcla con la carga de fundición y se coloca toda la mezcla en un crisol de arcilla, se compacta para evitar que la expansión del mineral al fundir ocasione un derrame en el horno y se cubre completamente con bórax; se lleva a la mufla o al horno hasta fundición total a una temperatura de 900-950°C; una vez se ha alcanzado la fusión total, se vacía el contenido del crisol en una payonera metálica en donde al enfriarse se pueden apreciar fácilmente las dos fases, la escoria en la parte superior conformando una fase quebradiza y frágil y el plomo metálico en la parte inferior fácilmente moldeable y separable de la escoria. En el CIMEX, se separan las dos fases mediante martillo metálico lo que permite obtener un botón de plomo lo mas limpio posible de escoria; la escoria se desecha si no se observa nada anormal en ella y el botón de plomo se guarda para la tercera etapa o copelación. Normalmente se trabaja con ciertas recetas bien determinadas de mezclas de fundentes cuyas características permiten una adecuada fusión de la muestra tostada. Sin embargo, a menudo es necesario corregir las características o relaciones de fundentes en el desarrollo del ensayo. Es posible encontrar que la carga seleccionada genera con la muestra una pasta viscosa, esto se corrige agregando un poco de reactivos que actúen sobre la viscosidad, otro ejemplo característico es un exceso de reductor en la carga, esto se corrige permitiendo el ingreso de aire a la cámara del horno o mufla para evitar tiempos largos de permanencia del crisol a

temperaturas elevadas. Se presentan algunas cargas características para 25 gramos de mineral:

- Tostar previamente el mineral y luego mezclar con: 40 gramos de carbonato de sodio, 40 gramos de litargirio, 20 gramos de bórax, 15 gramos de sílice, 3 gramos de carbón de leña (7 gramos de harina).
- Tostar previamente el mineral y luego mezclar con: 30 gramos de carbonato, 35 gramos de bórax, 20 gramos de sílice, 35 gramos de litargirio, 3 gramos de carbón de leña (7 gramos de harina).
- Carga útil en concentrados de pirita: 25 gramos de mineral sin tostar con 60 gramos de litargirio, 10 gramos de bórax, 30 gramos de carbonato, 12 gramos de sílice y 30 gramos de nitro.
- Carga útil en piroxenos: 35 gramos de litargirio, 35 gramos de bórax, 30 gramos de carbonatos, 4 gramos de sílice, 2 gramos de fluoruro de calcio y 3 gramos de harina.

- Copelación: El botón de plomo obtenido en la etapa anterior contiene además de plomo, el oro y la plata de los 25 gramos de la muestra problema. Es necesario entonces realizar la separación. Para esto se aprovechará las diferencias existentes entre los puntos de fusión del plomo y los metales preciosos y la afinidad por absorber el oxígeno; debe recordarse que los metales preciosos o nobles, no se oxidan a alta temperatura. Una copela se coloca en horno o mufla y se deja que alcance los 750°C, luego de precalentarla por espacio de 30 minutos, se coloca en su superficie el botón de plomo limpio de escoria y se eleva la temperatura del horno hasta alcanzar los 850°C, el óxido de plomo formado por el plomo metálico que se evapora y el aire dentro de la cámara del horno, debe alcanzar una temperatura no menor de 890°C, de forma contraria, no se puede garantizar una fluidización suficiente del botón y podría el óxido de plomo colocarse en la superficie del plomo sólido impidiendo de esta manera que se funda. El peligro de esta temperatura radica en la posibilidad de tener una pérdida apreciable de plata por la elevada presión de vapor que tiene a 900°C. Una buena parte del total de plomo es absorbida por la masa porosa de la copela la cual esta construida por una mezcla comprimida en partes iguales de cemento gris con ceniza de hueso. Cuando la copela es muy dura o poco porosa y la temperatura es elevada por encima de lo recomendado, las pérdidas de plata por convección se generan y la relación de plomo evaporado a plomo absorbido se eleva también.

Una vez se obtenga el botón de preciosos sobre la copela, es necesario practicar la separación de oro y plata. Esta separación se efectúa por vía húmeda. El botón de oro y plata debe limpiarse bien de la contaminación que pueda generar la copela, mediante un ligero martilleo o laminado sobre una superficie lisa, luego se pesa en una balanza analítica de precisión (0.00001 g) y este peso se reporta como contenido de oro y plata. El botón se lleva a un crisol de porcelana, el tamaño del crisol dependerá del tamaño del botón, normalmente se emplean crisoles de porcelana de 30 centímetros cúbicos de capacidad, y se le somete al ataque primero con ácido nítrico diluido (1:7), seguido de calentamiento moderado hasta antes del punto de ebullición, luego de haber realizado el primer ataque con el ácido, se vacía el licor a un beakers para posteriormente recuperar la plata disuelta y al botón que permanece en el crisol se le somete a un nuevo ataque con ácido nítrico, esta

vez a mayor concentración (1:1). Esta operación deberá repetirse a criterio de quien realiza el análisis tanto como sea necesario para lixiviar toda la plata del botón. Una vez que se ha terminado el ataque y se ha separado el botón del licor, se lava adecuadamente para evitar que algo del nitrato de plata formado permanezca en el crisol. El botón que en este momento debe contener solo el oro, se somete al calor para lograr que dore y se lleva a pesar en la balanza analítica. Este peso se reporta como peso de oro en la muestra de 25 gramos de mineral. El cálculo para determinar el tenor es así:

Tenor de oro [gpt] = Peso del botón de oro \* 1000000/25

Tenor de plata [gpt] = (Peso del botón oro + plata – Peso del botón de oro) \* 1000000/25

Es frecuente cuando se realizan ensayos al fuego, encontrar que después de haber sacado la plata, se observa la presencia del oro pero la balanza analítica no alcanza a pesar dicho botón, en estos casos se debe agregar al botón, después de haber realizado el ataque con ácido nítrico (1:1), unos 5 mililitros de agua regia (3 partes de ácido clorhídrico por 1 parte de ácido nítrico), el oro se disolverá en el agua regia y con calentamiento moderado se deja que salgan los humos nitrosos café/rojizos, luego de esto la muestra se afora en un volumétrico de 25 mililitros y se realiza la lectura de oro empleando el espectrofotómetro. Las condiciones operacionales para la lectura son:  $\lambda = 2428 \text{ \AA}$ , 3.8 de abertura de rejilla, 4 de altura de quemador, 10 l/min de aire y 2.0 l/min de acetileno, 7 mA de corriente en la lámpara. El equipo debe calibrarse con estándares entre 1 y 15 ppm de oro.

### **3. EQUIPO EMPLEADO**

Para el buen desarrollo de esta prueba deberán disponer de:

- Un horno tipo mufla, dotado con termocupla
- Tostadoras en buen estado y suficientes
- Crisoles de Arcilla y Copelas
- Una excelente balanza analítica y de preferencia un equipo de A.A.
- Buen tiempo y buena disposición.

### **4. MEDIDAS DE SEGURIDAD**

Cuando trabaje con la mufla tenga cuidado y emplee todos los implementos necesarios y que además posee el laboratorio para que no corra ningún riesgo.