

“PROCEDIMIENTO HIDROMETALÚRGICO PARA LA LIXIVIACIÓN EN MEDIO OXIDANTE-AMONIACAL DE MINERALES POLIMETÁLICOS CON CONTENIDOS DE COBRE, ZINC, ORO Y PLATA; ALTERNATIVA ADAPTABLE A OPERACIONES DE LA PEQUEÑA MINERÍA”,

Álvaro Ordoñez Nuñez¹, Edmundo Alfaro Delgado²

¹ Consultor Técnico; Calle Tahuaycani N° 107, Sachaca, Arequipa; alvaroordoes10@gmail.com;

² Docente Pontificia Universidad Católica del Perú; Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima; ealfaro@pucp.edu.pe

RESUMEN

En el Perú existen diversos yacimientos mineros con contenidos de oro, plata y de metales base tales como el cobre, zinc, plomo, hierro, presentándose tanto como especies mineralógicas sulfuradas como de óxidos. En la zona sur del Perú se encuentran yacimientos de Zn–Pb–Cu–Ag–Au con depósitos híbridos de carbonatos y sulfuros masivos polimetálicos en rocas volcánicas.

El tratamiento de este tipo de minerales presenta diversas dificultades para la recuperación de todos los metales de valor. En este sentido, se ha desarrollado investigación técnica preliminar utilizando el sistema peróxido de hidrógeno / amoníaco. (H_2O_2 / NH_3); el peróxido actúa como agente oxidante y el amoníaco como agente complejante, dentro de una solución alcalina.

Se experimentó con mineral mixto, (óxidos y sulfuros) con contenidos comerciales de cobre plata, oro y zinc; mineralógicamente constituido por calcopirita, bornita, brocantita, proustita, marmatita, pirita, óxido de plomo en pequeñas cantidades y ganga de carbonatos principalmente. El tamaño de partícula utilizado fue 100 M. Utilizando H_2O_2 / NH_3 , con pH entre 9.0 – 10.0, se lograron disoluciones metálicas cercanas al 90 % para el cobre, oro, plata y zinc. El plomo y el hierro no solubilizan debido a la alcalinidad del medio.

El potencial REDOX logrado es suficiente para la disolución de los iones metálicos presentes en la muestra y el amoníaco los sostiene en solución por su capacidad de formar iones complejos de Cu, Au, Ag, y Zn. Debido a la alta reactividad del sistema H_2O_2 / NH_3 , las soluciones preparadas se mantienen reactivas de 4 a 6 horas, tiempo suficiente para lograr las disoluciones requeridas.

Para la recuperación metálica desde la solución de lixiviación, se efectuó la cementación con zinc metálico, con lo cual se precipita al oro, la plata y el cobre. El zinc en solución se puede recuperar por electrodeposición.

Es pertinente mencionar que al aplicar cianuración a este mineral, se obtuvo recuperaciones muy bajas de oro y plata. Ventaja adicional del empleo de este método es el efecto de auto agitación, producto de la reacción de los componentes del agente de lixiviación, lo que origina efervescencia en la solución. Esto permite el uso de proceso Vat Leaching.

El costo de producción compite favorablemente con los sistemas tradicionales de lixiviación, destacando la gran ventaja de que los metales preciosos se pueden recuperar junto los metales comunes. También porque los equipos e instalaciones requeridos son relativamente simples y se pueden adaptar fácilmente a muy pequeñas operaciones mineras.

1. Introducción

Los yacimientos de sulfuros polimetálicos (cobre, plomo, zinc) son comunes y bien conocidos en el Perú. Tradicionalmente, su tratamiento ha sido la concentración por flotación. Sin embargo, el tratamiento se complica cuando el yacimiento es un mixto (óxidos y sulfuros), puesto que no se obtienen extracciones adecuadas en flotación ni en lixiviación.

La tradicional lixiviación ácida no disuelve bien los sulfuros y la extracción de metales preciosos es casi nula. El tratamiento de lixiviación con cianuro produce muy bajas extracciones cuando minerales de cobre están presentes o hay presencia de material tipo “Preg Robbing”.

Considerando estos inconvenientes, es que se ha propuesto la lixiviación básica amoniacal, que permite una disolución más efectiva; sin embargo, para tener extracciones aceptables, el tratamiento debe efectuarse a alta temperatura y presión, por lo que se requerirá grandes inversiones de capital queda fuera del alcance de pequeños productores mineros.

Esto condujo a investigar la lixiviación en un medio alcalino que oxide y posteriormente compleje a los metales de interés, de forma tal que puedan ser extraídos del mineral. Con ello en consideración, se

realizaron ensayos preliminares de lixiviación con combinaciones de $\text{NH}_{3(\text{ac})}\text{-H}_2\text{O}_2$, cuyos resultados demostraron la factibilidad de su empleo.

En el presente trabajo se reportan los avances experimentales de identificación de las condiciones adecuadas para su empleo y los valores de recuperación logrados, que se observan promisorios para más extenso desarrollo del estudio.

2. Antecedentes

La presencia de depósitos polimetálicos conteniendo sulfuros masivos de metales base, alojados en roca volcánica y depósitos de sustitución alojados a su vez en carbonatos, son ejemplos de híbridos de mineralización; siendo uno de ellos el depósito Lewis-Ponds, ubicado en New South Wales (Australia) (Michael W., A y col. 2005).

Un depósito mineral con características similares se presenta en la zona sur oriental de la región Arequipa (Perú), en la concesión LUBRAJU I, de Minera Chindin SAC; situada a 26 Km de la ciudad de Arequipa¹. Se caracteriza por presentar dos zonas estratificadas de sulfuros masivos y sulfuros diseminados. Las zonas mineralizadas contienen 3.8 % Zn, 3.4 % Cu, 26 onz/t Ag y 0.35 onz/t Au.

Debido a que es un híbrido de carbonatos con sulfuros en roca volcánica, para el cobre y el zinc se presentan tanto óxidos como sulfuros. Los sulfuros masivos se presentan en bolsonadas. Muestras de ellos se observan en las Fig. 1a. La alteración hidrotermal esta predominantemente confinada a una brecha y rocas que contienen arenisca, Fig. 1b.

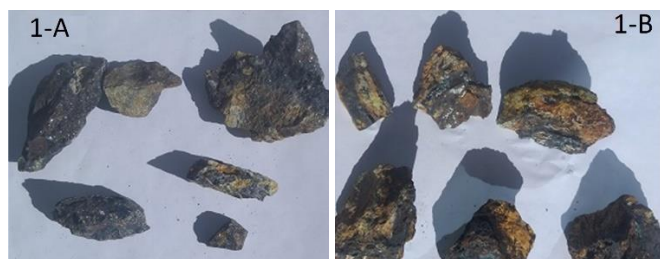


Fig. 1a) Sulfuros masivos mostrando presencia de (Calcopirita, Bornita), de zinc (esfalerita junto con marmatita) y sulfuro de hierro (pirita. Fig. 1b) Alteración hidrotermal mostrando los óxidos de cobre (brocantita, malaquita y azurita); óxido de zinc (Smithsonita)

Recientemente ha recibido la atención de investigadores el empleo del peróxido de hidrógeno, (H_2O_2), como agente oxidante, para la descomposición

de minerales y lixiviación de metales contenidos. Así, [Karlsson, T; et.al, (2021)], reporta la descomposición de minerales con H_2O_2 -Citrato de Amonio.

La oxidación en minerales, con el uso del H_2O_2 se puede efectuar tanto en medio ácido, como en medio básico. El interés del presente trabajo se enfoca al medio básico, debido a que este es un medio más selectivo que el medio ácido.

La lixiviación de este tipo de minerales se puede efectuar con el método *vat leaching*, que puede ser fácilmente adoptado por las pequeñas operaciones mineras, ya que su implementación no es muy costosa.

Como lo demuestran abundantes trabajos de investigación, la lixiviación en un medio amoniacal, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, presenta notables ventajas sobre la tradicional lixiviación ácida, tales como la mayor selectividad de los metales de interés disueltos, un medio de lixiviación alcalina origina un menor efecto ambiental, también la posibilidad de obtener un producto metálico por electrodeposición directa. Importante ventaja de este método es el hecho de que, a pH del proceso, el hierro contenido en el mineral, (mayormente como pirita), queda como residuo insoluble. En medio alcalino se da la oxidación parcial del ion S^{2-} a SO_4^{2-} , que no afecta al proceso de la lixiviación; eventualmente, con el objeto de evitar su acumulación, los sulfatos se pueden eliminar en alguna etapa del proceso, por medio de la adición de cal, lo que genera un precipitado de sulfato de calcio, $\text{SO}_4\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ojeda G., P., 1991).

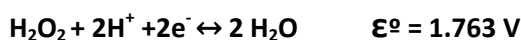
El efecto del amoniaco, para formar complejos amínicos, con los metales de interés, permite que estos se mantengan en solución acuosa. Los principales iones metálicos que forman complejos amínicos son el Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Ag y Au.

3. Fundamento termoquímico del proceso

El proceso de tratamiento mineral propuesto se basa en diversas reacciones químicas que se producen en sistema mineral – soluciones de $\text{NH}_{3(\text{ac})}\text{-H}_2\text{O}_2$, en el cual, las reacciones de oxidación y acomplejamiento químico relevantes son analizadas a continuación.

3.1. El sistema $\text{NH}_{3(\text{ac})}\text{-H}_2\text{O}_2$

El peróxido de hidrógeno es relativamente estable a temperatura ambiente. Los potenciales estándar, [Higuera, Tristancho; (2006)], en la mezcla peróxido-agua en soluciones ácidas, son como sigue:.



En soluciones alcalinas

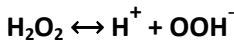


¹ En el triángulo de los poblados de Quequeña, Yarabamba y Polobaya de la provincia de Arequipa.

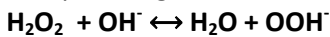
Estos potenciales positivos tan altos sitúan al peróxido en el grupo de los más poderosos agentes oxidantes.

Este peróxido es inestable con respecto a la oxidación del agua, y también a su propia oxidación y reducción en ambas soluciones ácidas y alcalinas. Agentes oxidantes fuertes pueden oxidar el peróxido a O₂, pero la mezcla H₂O₂/H₂O tiene altos potenciales que en muchas instancias las especies reducidas del agente oxidante son oxidadas nuevamente a su estado original. El resultado de este comportamiento es la descomposición del peróxido a O₂ y H₂O, [Higuera, Tristancho; (2006)]. La descomposición del peróxido de hidrógeno aumenta significativamente con la presencia de contaminantes metálicos (particularmente con iones de hierro).

El H₂O₂ es un ácido débil que se ioniza de acuerdo con la reacción:

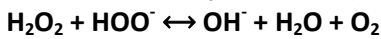


En un medio de alcalinidad débil, el H₂O₂ se descompone según la ecuación:



hasta la formación del ion perhidroxilo OOH⁻.

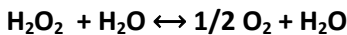
En soluciones alcalinas, la descomposición del H₂O₂, se describe como una reacción catalizada por base, que involucra su reacción con el ion perhidroxilo (HOO⁻), según la reacción (Evans, D.F., Upton, M.W., 1985; Galbacs, Z.M., Csanyi, L.J., 1983):



a su vez, el ion OH⁻ reacciona con el H₂O₂ restante para formar el ion perhidroxilo HOO⁻ (Siddiqui, S., 2011):



En condiciones de elevada alcalinidad, el H₂O₂ puede descomponerse según la reacción:



Para valores de pH inferiores a 10.5, menos del 10% de H₂O₂, está presente como ion perhidroxilo OOH⁻ (De La Macorra G., C. et. al., 2004).

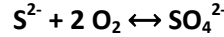
Las mezclas NH_{3(ac)}-H₂O₂ son ampliamente empleadas para limpiar de partículas la superficie del silicio empleado en semiconductores. Sin embargo, estas mezclas son inestables debido a la descomposición del H₂O₂ y pérdidas por evaporación de NH_{3(ac)}. Por este motivo se emplean soluciones con diluciones más altas (Siddiqui, S., 2011).

El H₂O₂ se descompone de diversas formas en un amplio rango de condiciones, influenciadas por la temperatura, pH, concentración de iones metálicos y la concentración inicial de peróxido.

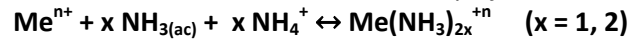
La lixiviación de minerales solamente con H₂O₂ tiene ciertas desventajas; por ejemplo, cuando la plata

disuelta como Ag⁺ por acción del H₂O₂, se precipita fácilmente. Esto conduce a la necesidad disponer de un agente acomplejante, por lo que optó por el uso de NH_{3(ac)}.

La descomposición del H₂O₂, que produce O_{2(g)}, causa la oxidación del, S²⁻; a SO₄²⁻, según la reacción:



La oxidación del sulfuro libera al ion metálico Meⁿ⁺, el cual es inmediatamente acomplejado por el NH_{3(ac)} y el ion NH₄⁺, dando como resultado un complejo amínico:



3.2. El sistema S - O₂ - H₂O

En la lixiviación oxidante de minerales sulfurados es necesario liberar al metal, que se puede lograr oxidando el sulfuro a ion, SO₄²⁻. El diagrama Eh-pH, la Fig. 2. Bajo condiciones oxidantes y con valores de pH de 8.5 - 9.5, la especie predominante es SO₄²⁻, muy soluble en medio acuoso. En condiciones reductoras y pH inferior a 8.0, se forma azufre elemental, el cual forma una capa alrededor de las partículas y pasivando la superficie mineral.

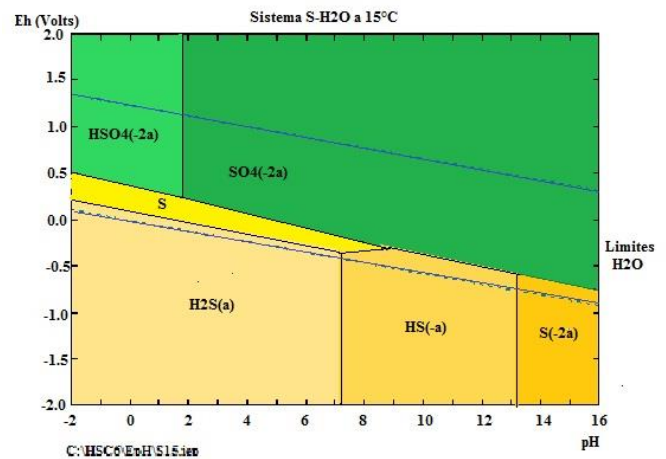


Fig. 2: Diagrama Eh-pH para el sistema S-O₂-H₂O a 15°C

3.3. El sistema Cu-NH_{3(ac)}

En la Fig. 3, se observa las regiones de predominio de las especies mineralógicas de cobre, (óxidos y sulfuros). Se observa la región predominio del complejo tetra amín Cu(II), Cu(NH₃)₄⁺² en el rango de pH de 8.5 - 9.5. También se aprecia que este complejo se halla en equilibrio con las especies oxidadas como sulfuradas de cobre. Esto implica que la lixiviación de óxidos y sulfuros con amoníaco es factible, para lo se requiere de la presencia de un oxidante para lixiviar los sulfuros.

3.4. El sistema Zn-NH_{3(ac)}

El zinc presenta un comportamiento similar al del cobre, como se puede apreciar en la Fig. 4. A valores de pH en el rango 8.5 - 9.5, la formación del complejo

amínico de zinc, $Zn(NH_3)_4^{+2}$, requiere menor potencial. También, se observa la región de predominio del complejo amínico limita con los óxidos y sulfuros, lo que posibilita la disolución de estos minerales para formar el complejo amínico.

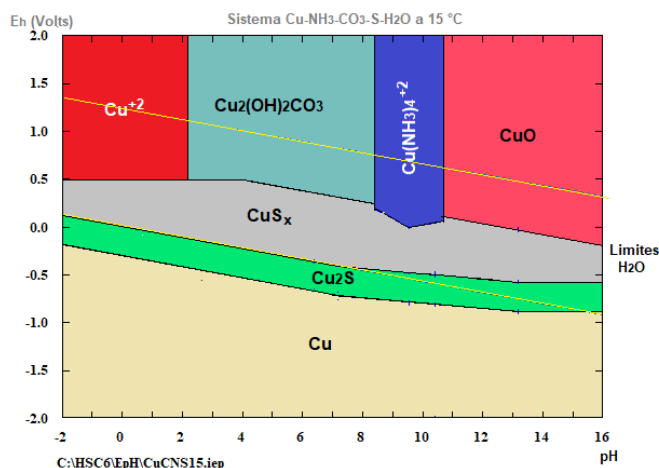


Fig. 3 Diagrama Eh-pH para el sistema $Cu-NH_{3(ac)}-CO_3-S-H_2O$ a $15^\circ C$

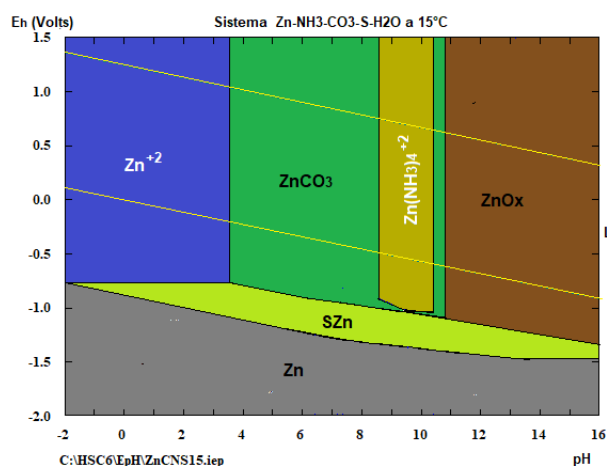


Fig. 4 Diagrama Eh-pH para el sistema $Zn-NH_{3(ac)}-CO_3-S-H_2O$ a $15^\circ C$

3.5. El sistema $Ag-NH_{3(ac)}$

En el diagrama Eh-pH para la plata, Fig. 5, se observa la presencia del complejo amínico de cobre. Se puede observar que el complejo di amín $Ag(I)$, $Ag(NH_3)_2^+$, se encuentra rodeado por los complejos amínicos de cobre $[Cu(NH_3)_2^{+2}]$ y $[Cu(NH_3)_4^{+2}]$ y por el sulfuro de plata; lo que indica la factibilidad de su formación a partir del sulfuro.

De todos los complejos amínicos, es de interés el complejo tetra amín $Cu(II)$, puesto que actúa como oxidante (muy empleado en la lixiviación con tiosulfato de minerales con metales preciosos).

3.6. El sistema $Au-NH_{3(ac)}$

El diagrama Eh-pH para el sistema $Au-NH_{3(ac)}$ se presenta en la Fig. 6. En este diagrama se puede apreciar que son posibles dos complejos amínicos de oro, $Au(NH_3)_2^{2+}$ y $Au(NH_3)_4^{3+}$. No obstante, la especie más estable es el complejo di amín $Au(I)$. Este complejo, en el diagrama, colinda con el oro metálico en la zona de estabilidad el agua, lo que implica que se puede disolver el oro metálico en un medio acuoso amoniacal. Para solubilizar el oro como complejo amínico es necesario tener un oxidante en el medio acuoso, el H_2O_2 , funciona para este propósito

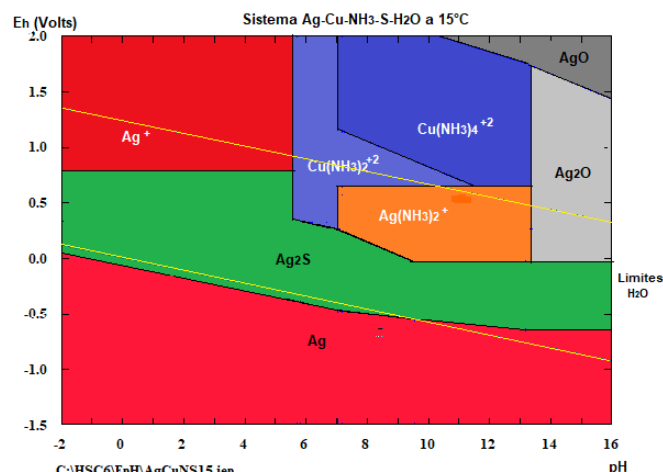


Fig. 5 Diagrama Eh-pH para el sistema $Ag-NH_{3(ac)}-S-H_2O$ a $15^\circ C$

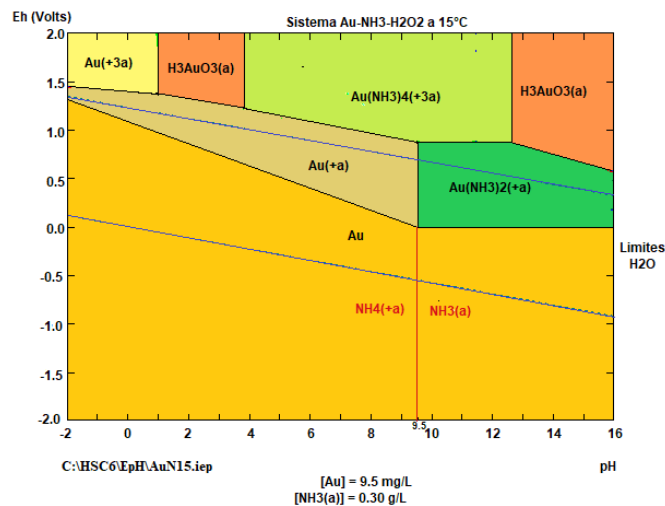
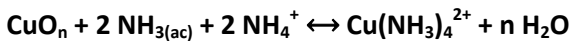


Fig. 6 Diagrama Eh-pH para el sistema $Ag-NH_{3(ac)}-H_2O$ a $15^\circ C$

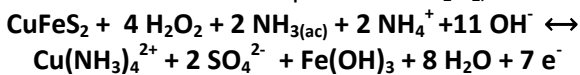
3.7. Química de la lixiviación

En las muestras minerales a ensayar, los minerales de cobre están presentes como óxidos (brocantita con malaquita y trazas de cuprita), sulfuros primarios (calcopirita con bornita) y cobre nativo en partículas pequeñas: El cobre es soluble en un medio amoniacal, tanto si está presente como óxido o como sulfuro secundario [Ordoñez, A., Alfaro, E., (2012), según la reacción:

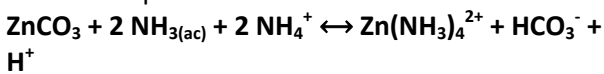


Al efectuarse la lixiviación de los sulfuros primarios de cobre en medio básico el azufre forma el anión SO_4^{2-} y el hierro no pasa a la solución debido al alto pH del medio; sin embargo, se requiere la presencia de un agente oxidante, tal como el H_2O_2 [Sokic, M. et. al., (2019)], $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ [Petrovic, S. J. et. al. (2018)] o bien únicamente H_2O_2 [Agakayac, T et. al.; (2014)].

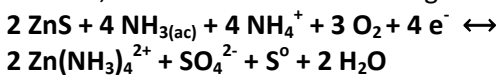
La ecuación propuesta para la lixiviación de la CuFeS_2 en un medio amoniacal empleando el H_2O_2 , es:



El zinc, también está presente como un mineral mixto en forma de óxidos y/o sulfuros. La lixiviación de los óxidos de zinc procede de acuerdo con la reacción:



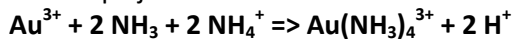
Para el ZnS , la disolución se efectúa según:



La disolución del oro se realiza en dos etapas, la primera el paso a su estado Au^+



y luego el acomplejamiento con el amoniacal:

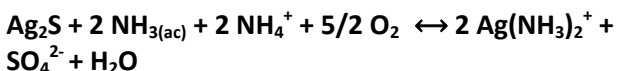


La disolución del oro en medio amoniacal es factible, debido al equilibrio entre los complejos di amín $\text{Au}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$, y tetra amín $\text{Au}(\text{III})$, $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$; con el Au metálico; de acuerdo con la reacción:

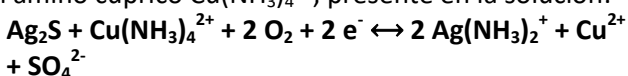


lo que indica que la especie estable en la solución amoniacal es el complejo $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$, con $\varepsilon^\circ = 567 \text{ mV}$ [Skibsted y Bjerrum (1974)]; potencial que es posible obtener sin mucha dificultad en un medio amoniacal en el cual está presente un agente oxidante. Para que el oro sea soluble, es necesario oxidarlo al estado Au^+ o Au^{3+} ; esto se consigue mediante la acción de un oxidante (en el caso presente el H_2O_2)-

La disolución de la plata, que se encuentra usualmente al estado de sulfuro, se realiza por dos rutas. Primero, por la acción directa del amoniacal en presencia del oxidante:



La segunda ruta se efectúa por la acción oxidante del ion amino cúprico $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, presente en la solución:



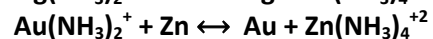
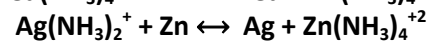
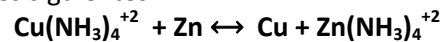
siendo el ion cúprico, Cu^{2+} , nuevamente acomplejado por el exceso de amoniacal.

3.8. Recuperación metálica a partir de soluciones de lixiviación

La recuperación de los metales disueltos (Zn , Cu , Ag y Au) en el medio acuoso amoniacal puede efectuarse por diferentes métodos: cementación, electrodeposición, extracción por solventes o precipitación.

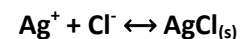
El método más rápido y económico para separar los metales es la cementación selectiva con zinc.

La *PLS*, (*pregnant leaching solution*), producto de la lixiviación alcalina con amoniacal contiene a los metales de interés como complejos amínicos. Al adicionar zinc metálico (en polvo o granalla) a la *PLS*, se producen las reacciones siguientes:



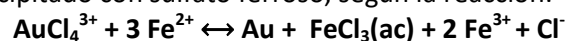
Como la *PLS* contiene el complejo amínico. la adición de zinc metálico incrementa su contenido y permanece en la solución barren del proceso de cementación. Este metal no se pierde puesto que, al subir su concentración a mayores niveles, puede aplicarse la electrodeposición del mismo, obteniéndose zinc en polvo que puede ser empleado en el mismo proceso.

El cemento obtenido contiene una mezcla de cobre, plata y oro. La lixiviación de este cemento en medio ácido oxidante, adicionando iones cloruro originará la disolución de los metales, de acuerdo a las reacciones:



La plata se separa como precipitado cloruro de plata.

El oro al formar el complejo AuCl_4^{3-} es posteriormente precipitado con sulfato ferroso, según la reacción:



Finalmente, el único metal en la solución es el cobre, que puede recuperarse con fierro metálico, mediante cementación con fierro:



4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La lixiviación alcalina con $\text{NH}_{3(\text{ac})}\text{-H}_2\text{O}_2$ ya fue experimentada preliminarmente, pero con minerales sulfurados que contenían cobre y oro. Las pruebas realizadas confirmaron la disolución del cobre y del oro con este método de lixiviación. Sin embargo, no fue posible desarrollar trabajo adicional con aquel mineral para determinar las condiciones más adecuadas de lixiviación.

En la continuidad de experimentación con el método propuesto, se desarrolló experimentación con aplicación de método estadístico de diseño experimental. Así, se optó por emplear el método

Taguchi, porque este permite rapidez en determinar la influencia de los factores, con la planificación de cuatro pruebas experimentales.

La lixiviación se efectuó simulando el proceso de lixiviación en bateas, (Vat Leaching), proporcionando agitación mediante la recirculación de las soluciones barren y de lavado cada 12 horas.

Con la experiencia anterior de haber realizado pruebas de lixiviación amoniacal asistida con un agente oxidante (hipoclorito) y conociendo las particularidades de este tipo de lixiviación alcalina se determinaron las siguientes variables fijas:

- Peso muestra: 100 g
- Relación solido/líquido: 1/9
- Rango de pH de operación: 8.5 - 9.5
- Temperatura de lixiviación: 15°C
- Número de etapas de lixiviación: 03

En la Tabla 1 se indican las variables y valores de experimentación, tres variables con dos niveles cada una, para evaluar la recuperación metálica.

Tabla 1. Factores y niveles establecidos en el diseño experimental

Factores	Nivel	
	(-)	(+)
A: [NH ₃ (ac)], g/L	4.0	8.5
B [NH ₃ (ac)] / [H ₂ O ₂], (w/w) ^(*)	1.25	2.5
C: D _p , μm	175	104

(*) Esta relación esta expresada en g de NH₃(ac)/g de H₂O₂ disueltos en la solución. Para realizar esto se parte de una solución concentrada de NH₃(ac), 25.81 g/L, y solución concentrada de H₂O₂, 500 g/L.

En la Tabla 2 se anotan los valores de experimentación concordante con el método Taguchi.

Tabla 2 Matriz de diseño experimental

#	NH ₃ (ac), g/L	[H ₂ O ₂]/[NH ₃ (ac)]	D _p , μm	Recuper. %
1	5.0	1.25	175	U ₁ , X ₁ , Y ₁ , Z ₁
2	5.0	2.50	104	U ₂ , X ₂ , Y ₂ , Z ₂
3	8.5	1.25	104	U ₃ , X ₃ , Y ₃ , Z ₃
4	8.5	2.50	175	U ₄ , X ₄ , Y ₄ , Z ₄

El esquema del desarrollo experimental se presenta en la Fig. 7.

Debido a que las recuperaciones de cobre, zinc, plata y oro varia en cada etapa de lixiviación se ha optado por efectuar la cementación en cada etapa.

Las etapas del proceso fueron:

- Curado: Adición de NH₃(ac) y H₂O₂ al mineral levemente humedecido. Tiempo de curado 36 h.

- Primera lixiviación: adición de agua de lavado de tercera lixiviación hasta obtener una relación solido/líquido:1/9. Regulación de pH, NH₃(ac) y H₂O₂ hasta obtener las cantidades requeridas para la prueba.
 - Separación de la solución *pregnant* y adición de solución barren para lavado.
 - Primera cementación de la solución *pregnant* con polvo de zinc para obtener un cemento con contenido de Cu, Ag y Au. El zinc queda en la solución *pregnant* para su posterior recuperación. La solución barren regresa a etapa de primera lixiviación. Tiempo total 72 horas

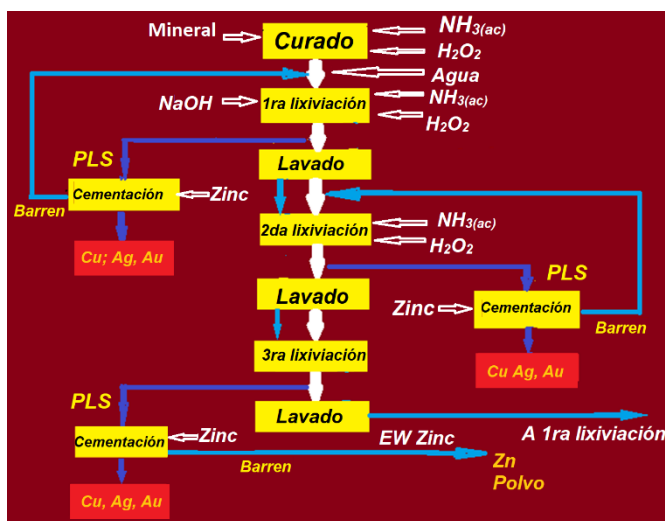


Fig. 7 Esquema de la lixiviación amoniac-peróxido de hidrógeno para un mineral polimetálico Zn-Cu-Ag-Au.

- Segunda lixiviación: adición de solución barren proveniente de la segunda cementación. Regulación del pH, NH₃(ac) y H₂O₂ hasta obtener las cantidades requeridas para la prueba. adición de agua de lavado de primera lixiviación para obtener la relación solido/líquido establecida
- Segunda cementación de la solución *pregnant* con polvo de zinc para obtener un cemento con contenido de Cu, Ag y Au. La solución barren regresa a etapa de segunda lixiviación El zinc queda en la solución *pregnant* para su posterior recuperación. Tiempo total 72 horas
- Tercera lixiviación: adición de solución barren proveniente de la segunda cementación. Regulación del pH, NH₃(ac) y H₂O₂ hasta obtener las cantidades requeridas para la prueba.

- Adición de agua de lavado de segunda lixiviación para obtener la relación sólido/líquido establecida
- Tercera cementación de la solución pregnant con polvo de zinc para obtener un cemento con contenido de Cu, Ag y Au. La solución barren se envía a la EW para recuperar el zinc y obtener zinc en polvo que es empleado en el proceso. El polvo de zinc restante producido se almacena para su posterior comercialización. Tiempo total 72 horas.

El tiempo total de lixiviación es de 252 horas, lo que equivale a aproximadamente 10 días. Se tomaron muestras a las 108, 180 y 252 horas para observar la cinética de extracción. Las muestras se analizaron por zinc, cobre, plata y oro.

5. RESULTADOS

La composición química del mineral polimetálico de cabeza se anota en la Tabla 3. Las recuperaciones metálicas se determinan en base a la cabeza calculada.

Tabla 3. Análisis químico de cabeza del mineral polimetálico

Cabeza	Cu, %	Zn, %	Ag, onz/t	Au, onz/t
Analizada	3.55	4.18	30.16	0.31
Calculada	3.37	3.82	30.43	0.29

Los resultados de las pruebas experimentales se presentan en la Tabla 4, con valores para los 4 metales de interés. Se muestra la cinética de extracción de cada metal en cada etapa de lixiviación y la extracción total de cada prueba expresada en la extracción total.

La Fig. 8 es una representación gráfica de la cinética de extracción de los metales de interés (Cu, Zn, Ag y Au). Como se puede observar, las mejores extracciones, para todos los metales, se obtienen en la prueba 3.

Las condiciones adecuadas se determinan por medio del diseño experimental, cuyos resultados se muestran en la Fig. 9

Como se puede apreciar, para todos los metales de interés, la concentración de $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ debe ser la del nivel más alto, 8.5 g/L. También se observa que el amoníaco tiene un efecto muy pronunciado en la extracción del Cu, Ag y Au; no siendo significativa en la extracción del zinc.

La relación $\text{NH}_{3(\text{ac})}/\text{H}_2\text{O}_2$ no tiene efecto pronunciado en la extracción del cobre y zinc; sin embargo, su efecto sí es considerable en la extracción del oro y de la plata.

Se puede observar que el tamaño de partícula si tiene un efecto considerable sobre la extracción de todos los metales, siendo el tamaño adecuado inferior a $104 \mu\text{m}$ (140 M).

Los consumos de reactivos son los siguientes:

$\text{NH}_{3(\text{ac})} = 25 \text{ Kg/TM}$ (concentración 25 g $\text{NH}_{3(\text{ac})}/\text{L}$)

$\text{H}_2\text{O}_2 = 50 \text{ L/TM}$ (concentración al 50% w/v)

$\text{NaOH} = 6 \text{ Kg/TM}$

Finalmente, la prueba que dio las condiciones más adecuadas fue la tercera, con extracciones aceptables. Esto se puede observar claramente en la Fig. 10 que muestra una mayor cantidad de cemento producido. Sin embargo, se requieren mayor trabajo para determinar las condiciones óptimas.

6. CONCLUSIONES

La extracción de cobre, zinc, plata y oro de un mineral polimetálico (con presencia de óxidos en matriz de carbonatos y de sulfuros en intrusivo volcánico), es factible mediante el proceso de lixiviación alcalina $\text{NH}_{3(\text{ac})}-\text{H}_2\text{O}_2$.

El consumo de reactivos no resulta ser muy elevado, dada la condición de que se realiza recirculación de las soluciones.

Los consumos de H_2O_2 , y de NH_3 son variables a evaluar con mayor detalle en procura de lograr mayor eficiencia en el uso de estos reactivos.

El cobre, plata y oro, en una primera instancia se recuperan mediante cementación con zinc, obteniéndose un cemento bulk.

El zinc permanece en solución y es posteriormente recuperado, cuando su concentración alcanza el valor adecuado, por EW, obteniéndose polvo de zinc que en parte se ha empleado en el proceso.

Para recuperar la plata, al cemento bulk se le lixivia en medio ácido clorurante. Esto origina que la plata precipite como AgCl y que se separa. La plata metálica se puede obtener por diversos métodos.

A partir del cemento, el cobre metálico pasa a la solución como cloruro cúprico y se recupera mediante la convencional cementación con chatarra de hierro.

El oro es disuelto por la solución clorurante ácida y permanece en solución. Se recupera mediante precipitación con sulfato ferroso.

Estimamos que este método que muestra nuevas perspectivas a la pequeña minería, ya que se pueden procesar estos polimetálicos y obtener productos con valor agregado, modificando la tradicional concentración por flotación. El empleo de esta

tecnología no requiere de grandes inversiones de capital y su operación es simple.

Tabla 4. Resultados de las pruebas de lixiviación mostrando la cinética y extracción total (% Extracción)

#	Cu			Zn			Ag			Au		
	1ra	2da	3ra	1ra	2da	3ra	1ra	2da	3ra	1ra	2da	3ra
1	32.04	51.34	73.96	22.04	54.40	56.89	18.58	40.63	58.25	20.88	38.96	61.42
2	32.04	61.00	75.14	15.70	41.59	58.56	37.17	59.22	76.84	35.23	66.84	79.51
3	40.05	58.97	84.06	10.99	47.67	62.22	55.75	73.37	85.99	43.74	73.78	87.12
4	40.05	56.94	82.39	10.99	51.99	56.79	37.17	54.79	84.03	41.05	69.26	85.22

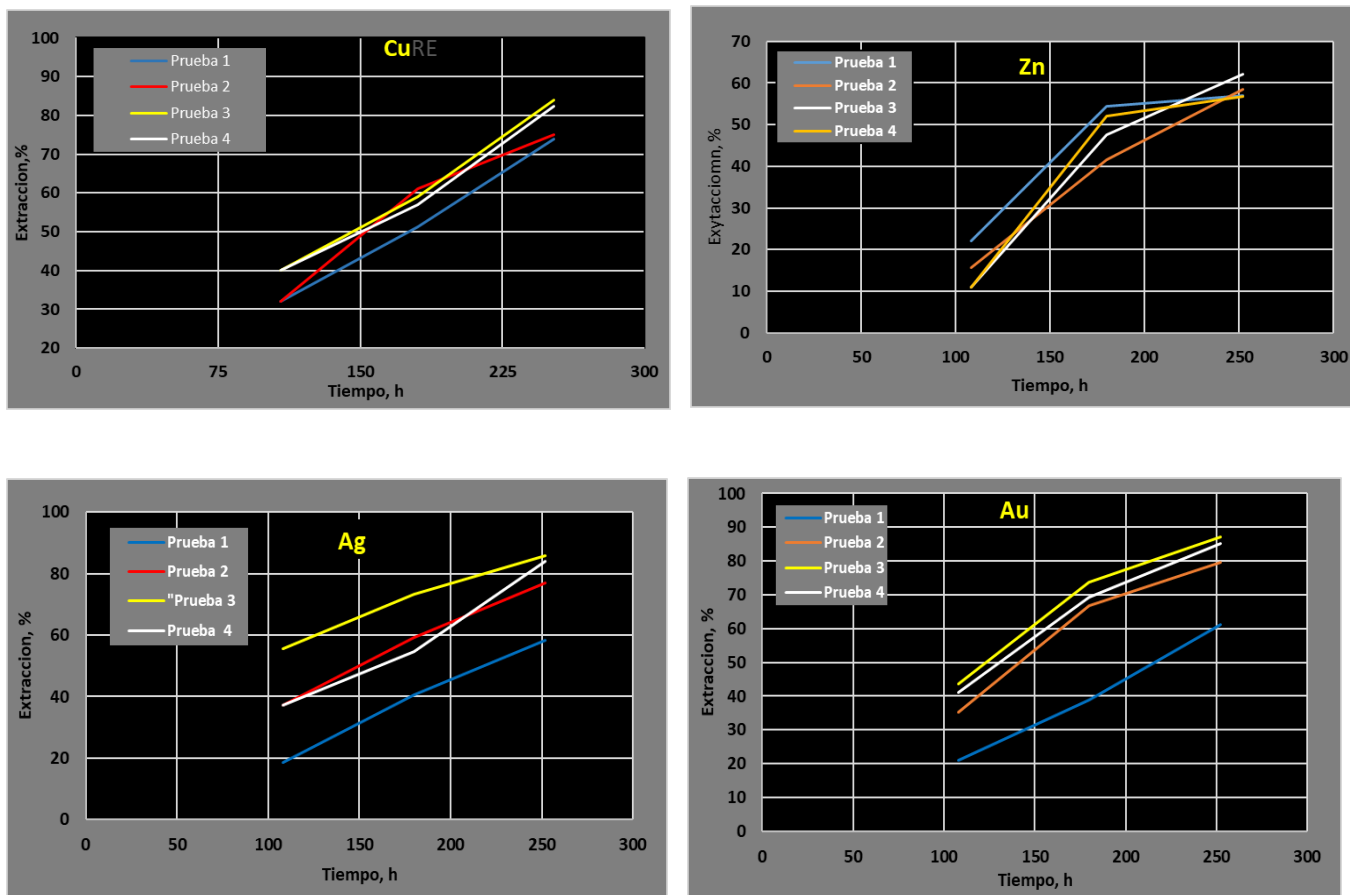
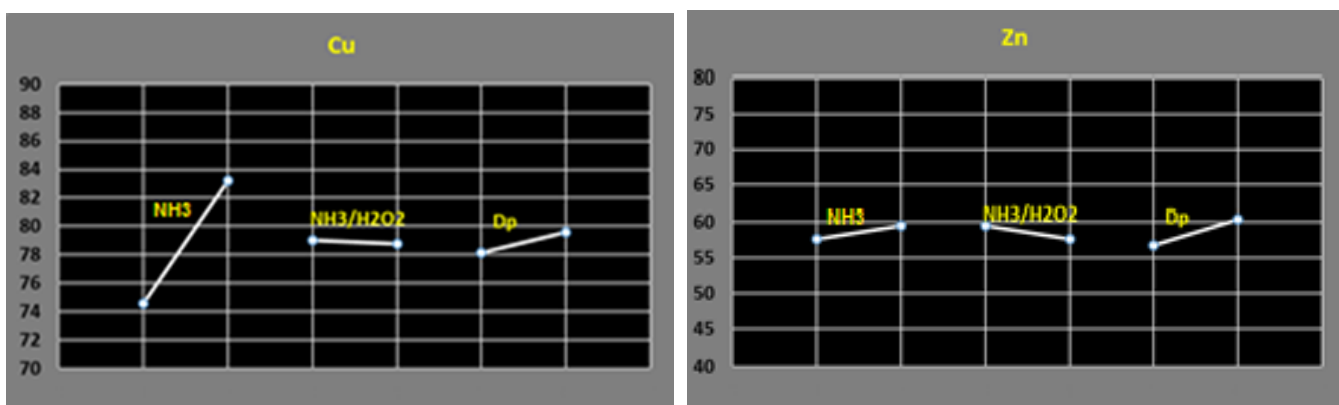


Fig. 8 Gráficos cinéticos de extracción para el cobre, zinc, plata y oro, mostrando para cada metal, las cuatro pruebas experimentales.



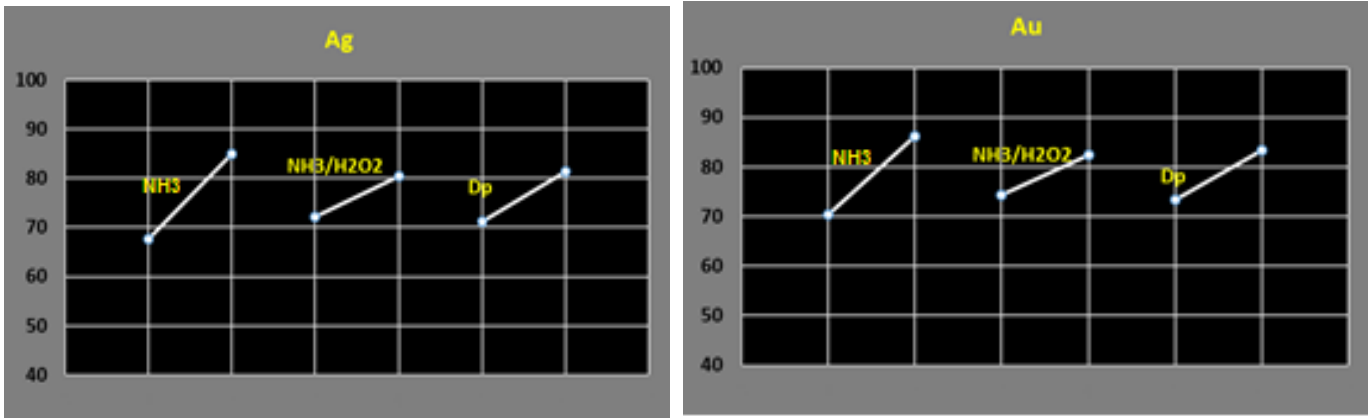


Fig. 9 Determinación de los efectos sobre los factores $NH_3(ac)$, $NH_3(ac)/H_2O_2$ y D_p sobre la extracción de cobre, zinc, oro y plata.

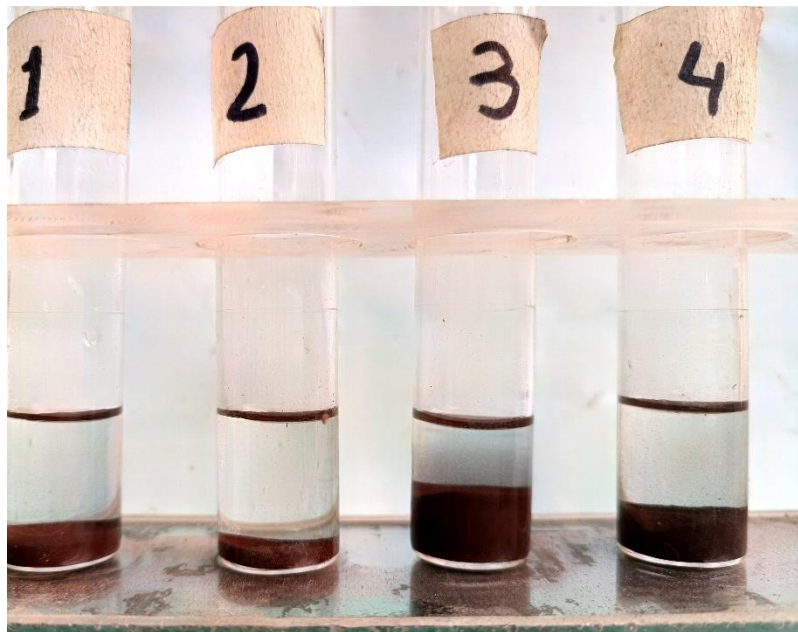


Fig. 10 Comparación de los cementos bulk obtenidos durante las tres pruebas de lixiviación $NH_3(ac)-H_2O_2$

Referencias Bibliográficas

Agakayac, T, Aras, A., Aydogan, S.Erdemoglu, M.; (2014); "Leaching of Chalcopyrite Concentrate in Hydrogen Peroxide Solution"; Physicochemical Problems of Mineral Processing, 50 (2), 657-666.

De La Macorra G., C; Brizard, A; Rincon A., P y Nieves S., R.; (2004;); "Estudio Cinético de la Descomposición del Peróxido de Hidrogeno en Condiciones de Extrema Alcalinidad"; Tecnología y desarrollo, ISSN 1696-8085, Vol. II.

Evans, D.F., Upton, M.W., "Studies on Singlet Oxygen in Aqueous Solution. Part 4. The Spontaneous and Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide", Journal of Chemical Society Faraday Transactions 1985, 2525-2529.

Galbacs, Z.M., Csanyi, L.J.; "Alkali-induced Decomposition of Hydrogen Peroxide"; Journal of Chemical Society Dalton Transactions, 1983, 2353-2357.

Higuera, O.; Trsitancho, J.; (2006); "Estudio electroquímico de la reducción del peróxido de hidrógeno sobre aleaciones utilizadas en la industria joyera"; Scintia et Technica; Año XII; No 30; Mayo; pp 349 - 354

Karlsson, T., Raisanen, M. L., Myobanen, T., Alakangas, L., Lehtonen, M. y Kauppila, P., (2021); "Hydrogen Peroxide Ammonium Citrate Extraction: Mineral Decomposition and Preliminary Waste Rock Characterization", Minerals-MDPI; 11,706

Michael W., A.; Ross R., L y Stuart W., B., (2005), Lewis Ponds, A Hybrid Carbonate and Volcanic Hosted

Polimetallic Massive Sulphide Deposit, New South Wales, Australia, Mineralium Deposita (2005) 39: 822-844.

Ojeda G., P, (1991), "Procedimiento Para la Recuperación de Cobre, Zinc y Plomo de Minerales y Materiales Oxidados y/ Sulfurados", Patente WO 91/00931, 24 enero 1991, España.

Ordoñez, A. y Alfaro, E.; (2012); "Alternativa de Lixiviación de Minerales Complejos de Cobre y Minerales Oxidados de Zinc"; 9º Congreso Nacional de Minería; Minería No. 423, Año LIX, Diciembre, 38-48.

Petrovic, S.J., Bogdanovic, G. D. y Antonijevic, M.M.; (2018); "Leaching of Chalcopyrite with Hydrogen Peroxide in Hydrochloric Acid Solution"; Transactions of Non Ferrous Metals Society of China, Volumen 28, Issue 7, 1444-1455.

Siddiqui, S.,(2011); "Optimization of Ammonia-Peroxide Water Mixture (APM) for High Volume Manufacturing Through Surface Chemical Investigations", Doctoral Dissertation, Department of Materials Science and Engineering, University of Arizona.

Skibsted, L.H; Bjerrum, J.; (1974); "Studies on Gold Complexes.II. The Equilibrium between Gold(I) and Gold(III) in the Ammonia System and the Standard Potentials of the Complex Involving Gold, Diammingold(I) and Tetrammingold(III)", Acta Chemica Scandinavica A 28, No. 7, 764-770

Sokic; M.; Markovic, B.; Stankovic, S.; Kamberovic, Z.; Štrbac, N.; Manojlovic, V; Petronijevic, N.; (2019); "Kinetics of Chalcopyrite Leaching by Hydrogen Peroxide in Sulfuric Acid"; Metals-MDPI; 9, 1173

Agradecimiento

Expresamos nuestra especial gratitud al Sr Antonio Jih Chih Chen por las facilidades dadas para la consecución de las muestras con que se realizó el presente trabajo.

Nombre del autor: Álvaro Ordoñez Núñez

Cargo: Consultor Técnico

Empresa: Minera Chindin SAC

Correo electrónico: alvaroordoes10@gmail.com

Teléfono / Celular: (51) 927 044 645

Dirección: Calle Tahuaycani N° 107, Sachaca, Arequipa

Perfil profesional

- Consultor Metalúrgico en pequeña y mediana minería (2009 – actualidad)
- Consultor Cámara Minera del Perú (2013 – 2018)
- Metalurgista Liopa Metals CV de SA - Honduras (2019)
- Metalurgista Minera Chindin SAC (2013 – actualidad)

Nombre del coautor: Edmundo Alfaro Delgado

Cargo: Docente Investigador

Empresa: Pontificia Universidad Católica del Perú, PUCP

Correo electrónico: ealfaro@pucp.edu.pe

Teléfono / Celular: +51-993635755

Dirección: Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima

Perfil profesional:

- Doctor Ingeniero en Ingeniería Metalúrgica
- Profesor Universitario de la Pontificia Universidad Católica del Perú, PUCP.
- Investigador en procesos de tratamiento de minerales.
- Experiencia en operación de Plantas de Procesamiento de Minerales
- Amplia experiencia en Servicios de Laboratorio Metalúrgico con los diversos métodos de tratamiento de minerales para Empresas Mineras nacionales e internacionales