

LIXIVIACIÓN CON TIOUREA DE DOS MINERALES AUROARGENTÍFEROS SANTANDEREANOS

Martha Carrillo¹, Jesús Delgado^{}, Elcy Córdoba^{3*}*

- 1: Ingeniera Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia
- 2: Ing. Estudiante de maestría, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia
- 3: Profesora Asociada, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

* Contacto: ecordova@uis.edu.co

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficiencia del proceso de lixiviación con tiourea, comparada con la cianuración, de dos muestras de minerales auroargentíferos de diferente naturaleza: oxidada y sulfurada, provenientes del municipio de California (Santander). Los minerales fueron caracterizados química y mineralógicamente, con ayuda de las técnicas FRX y DRX. Igualmente, las muestras se caracterizaron metalúrgicamente mediante ensayo al fuego, distribución de oro por mallas, ensayos de lixiviación diagnóstico y determinación del grado de lixiviabilidad por cianuración en botella. Se determinó la influencia sobre la disolución de oro de las variables: concentración de agente lixivante (tiourea), relación molar oxidante (Fe^{3+})/lixivante y potencial redox. La lixiviación con tiourea demostró ser mucho más rápida que la cianuración, además mucho más selectiva, pues no fue afectada en gran medida por los agentes causantes de la refractariedad a la cianuración en el mineral sulfurado, llegando a niveles de disolución de oro de 96 % luego de diez horas de lixiviación, valor muy superior al 46 % obtenido mediante la lixiviación con cianuro durante 35 horas.

Palabras Clave: *Tiourea, Lixiviación, Extractiva del oro*

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the efficiency of the thiourea leaching compared to cyanidation of two samples of gold and silver ores with different nature: oxidized and sulphide, from the town of California (Santander). The minerals were characterized chemically and mineralogically using XRF and XRD techniques. Similarly, the samples were metallurgically characterized by fire assay, size distribution of gold particles, diagnostic leaching and cyanide bottle roll tests. The influence of different variables (thiourea concentration, Fe^{3+} / thiourea molar ratio and redox potential) on the precious metals dissolution was studied. The thiourea leaching was much faster and more selective than cyanide leaching, as it was not greatly affected by agents that cause refractoriness to cyanidation in sulphide ore. The gold dissolution was 96% after ten hours of leaching, well above the 46% obtained by cyanide leaching for 35 hours.

Keywords: *Thiourea, Leaching, Gold extraction*

1 INTRODUCCIÓN

Los minerales de oro son comúnmente procesados mediante técnicas de lixiviación que utilizan como agente lixivante al cianuro. La cianuración ofrece altos valores de disolución de oro, además de costos de operación bajos y controles sencillos; sin embargo en la última década el uso del cianuro ha sido restringido por su carácter tóxico. Es por esto que se han investigado agentes lixiviantes diferentes al cianuro, con el fin de utilizarlos como alternativas en los procesos de lixiviación de oro, entre los que se destaca la tiourea; siendo Plaskin y Kozhukhova (1940) [1] quienes impulsaron la investigación y desarrollo de la lixiviación con este agente lixivante. La tiourea como agente lixivante tiene el potencial para superar las limitaciones que presenta el uso del cianuro, pues no está restringida por los mismos factores de toxicidad y se ha reportado que es menos afectada por la presencia de iones y especies inhibitoras [2], lo que conlleva a mayores cinéticas de lixiviación. La tiourea forma cationes complejos (tioureatos) con el oro y la plata por acción del disulfuro de formamidina, el cual es considerado como el oxidante activo para la disolución de metales [2]. Teniendo en cuenta que la respuesta de cualquier agente lixivante es dependiente de la naturaleza del yacimiento mineral (génesis y mineralogía), el objetivo de esta investigación fue determinar la capacidad lixivante de la tiourea de dos minerales auroargentíferos santandereanos de distinta naturaleza (oxidado y sulfurado).

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de las muestras minerales

Los dos tipos tecnológicos de mena fueron analizados química y mineralógicamente mediante las técnicas de Fluorescencia y Difracción de Rayos X, además se determinaron los tenores de oro y plata de cada una de las muestras mediante Ensayo al fuego. Con el fin de evaluar el carácter refractario de los minerales se realizaron varias pruebas metalúrgicas, tales como la determinación de la distribución del oro por fracciones granulométricas, ensayo de Lixiviación en Botella para determinar el grado de lixiviabilidad de los minerales, utilizando 1g/L de cianuro durante 96 horas de lixiviación, y ensayo de Lixiviación Diagnóstico, mediante el cual se determinaron las fases mineralógica con las cuales estaban asociados los metales preciosos.

2.2 Ensayos de Lixiviación por agitación

2.2.1 Lixiviación con tiourea

Los ensayos de lixiviación con tiourea se realizaron por agitación mecánica a 700 rpm, usando 200g de mineral con $d_{80} = 149 \mu\text{m}$, densidad de pulpa del 30% de sólidos, pH de la solución de 1.5 ajustado con H_2SO_4 y tiempo de lixiviación de 10 h. La concentración de oro disuelto fue determinada por espectroscopia de absorción atómica y el consumo de tiourea mediante titulación con yodato de potasio utilizando almidón como indicador. Las variables evaluadas fueron: relación molar sulfato férrico/tiourea, concentración de tiourea y potencial redox (ver Tabla 1).

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

Variables	Niveles de estudio
Relación molar ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)	1/2, 1/1 y 3/2
Concentración de tiourea	2, 4 y 6 [g/L]
Potencial redox	509.7, 474.5, 391.2 [mV vs. SHE]

2.2.2 Lixiviación con cianuro

Los ensayos de cianuración se realizaron por agitación mecánica a 800 rpm, usando 200g de mineral con $d_{80} = 149 \mu\text{m}$, densidad de pulpa del 30% de sólidos, concentración de cianuro de 0,5 g/L, pH de 10 ajustado con cal y tiempo de lixiviación de 35 h.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los minerales

Los resultados obtenidos por DRX (Tabla 2) confirman la naturaleza oxidada y sulfurada de los minerales en estudio. La presencia de las fases Pirita (Fe_2S), Enargita (Cu_3AsS_4) y Calcopirita (CuFeS_2) en el mineral sulfurado predice su comportamiento refractario, debido a la posible asociación del oro en sus matrices mineralógicas. Por su parte, la ausencia de estos sulfuros en el mineral oxidado, y la presencia de Hematita y Goethita permiten definir su naturaleza oxidada.

Tabla 2. Análisis mineralógicos de los minerales obtenidos por DRX

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

Por su parte, la caracterización química de los minerales (Tabla 3) evidencia la presencia de elementos cianicidas, cobre, zinc, arsénico, azufre, telurio y antimonio, los cuales no solo disminuirían la concentración de cianuro disponible para la lixiviación, sino que además podrían inhibir el proceso. La presencia de estos elementos en gran proporción en el mineral sulfurado, indican la posible tendencia refractaria de dicho mineral.

Tabla 3. Análisis químicos de los minerales obtenidos por FRX

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

De los ensayos de distribución de oro por mallas, se determinó que en el mineral oxidado aproximadamente el 90% del oro se encontraba en las granulometrías más finas (tamaño menor a $177 \mu\text{m}$), mientras que para el mineral sulfurado más del 80% del oro se encontraba asociado a

las partículas menores a 146 μm . Por otro lado, mediante las pruebas de lixiviación diagnóstico [3], se determinó que en el mineral oxidado el 93% del oro presente se encuentra de forma libre, lo que confirma que este mineral es de fácil lixiviación. Por su parte, en el mineral sulfurado sólo el 56% del oro se encuentra libre, mientras que el resto está principalmente asociado a los sulfuros. Finalmente, de las pruebas de cianuración en botella, se determinó que la disolución máxima de oro para el mineral sulfurado es de 50.5% y se clasifica como “difícilmente lixiviable”, comprobándose así su carácter refractario. Por su parte, el mineral oxidado se clasifica como “altamente lixiviable” debido a que la disolución de oro estuvo alrededor del 85%.

3.2 Lixiviación

3.2.1 Lixiviación con tiourea

En la Figura 1 se comparan las curvas cinéticas obtenidas para los diferentes estudios de variables en el proceso de lixiviación con tiourea (Tu) de los dos minerales, Oxidado (figuras 1(a), 1(c) y 1(e)) y Sulfurado (figuras 1(b), 1(d) y 1(f)). Para todas las pruebas de lixiviación con Tu, las mayores velocidades de disolución se obtuvieron durante la primera media hora, llegando a niveles de 80% y 50% de Au disuelto en los mejores casos, para los minerales oxidado y sulfurado respectivamente; luego de este tiempo la velocidad de disolución disminuye notablemente, lo que supondría el consumo de reactantes o la formación de una capa pasivante.

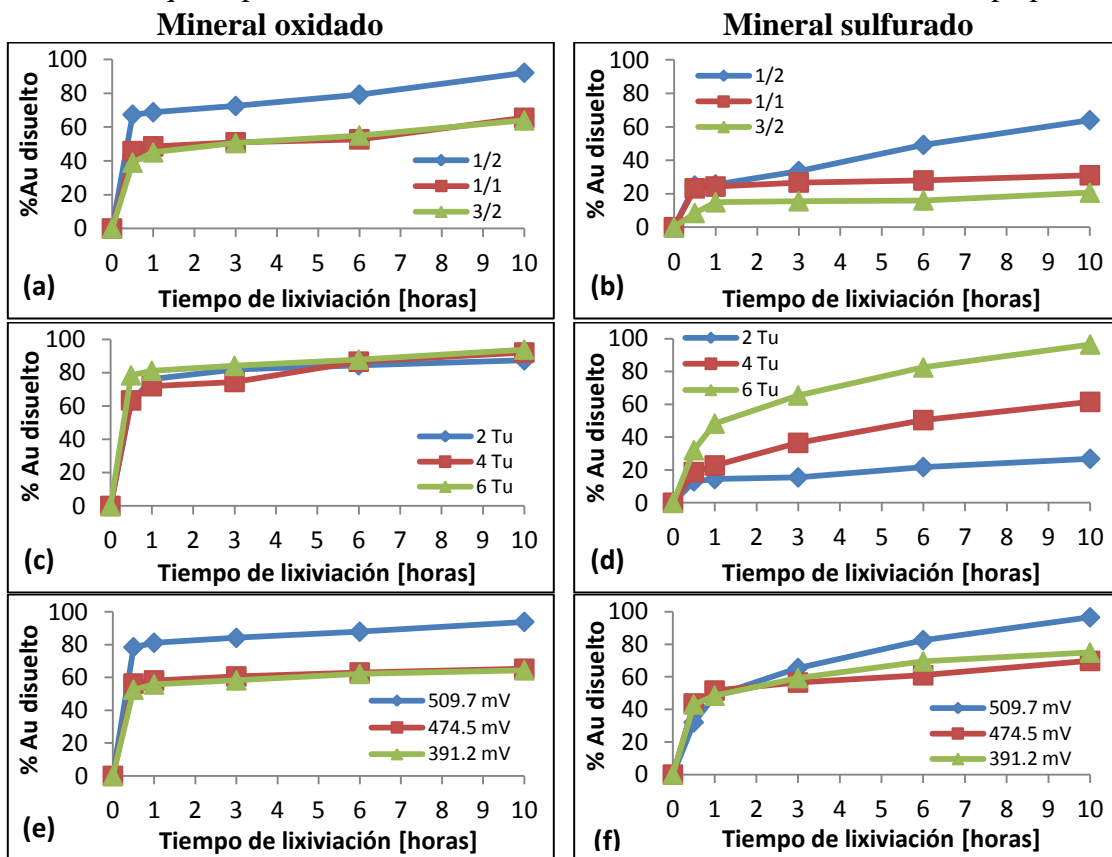
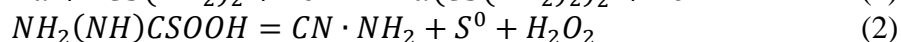
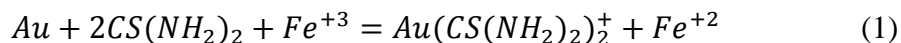


Figura 1. Curvas cinéticas del estudio de las variables relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Tu}$ (a y b), concentración de agente lixiviante en g/L (c y d) y potencial redox (e y f).

A pesar de que la reacción de disolución de oro con Tu requiere del oxidante Fe^{3+} (Reacción 1), el estudio de la variable relación molar $Fe_2(SO_4)_3/Tu$ evidencia que el aumento de tal relación de 1/2 a 3/2 afecta negativamente el proceso de disolución del oro (ver figuras 1(a) y 1(b)), lo cual puede deberse a que el exceso del agente oxidante acelera las reacciones de descomposición de tiourea y de disulfuro de formamidina a azufre [2] (Reacción 2) y otros productos secundarios; los cuales pueden causar la pasivación de la superficie de las partículas de oro [4].



De las figuras 1(c) y 1(d) se deduce que el aumento de la concentración de tiourea favorece notablemente la disolución del oro asociado a los minerales sulfurados, sin embargo tiene muy poco impacto en la cinética de lixiviación del mineral oxidado. Para los dos minerales se encontró que el aumento de la concentración de Tu de 2 a 6 g/L conlleva a un aumento de 4 a 5 veces el consumo del agente lixivante. Este resultado se explica por el hecho de que para estos ensayos se mantuvo constante la relación de sulfato férrico/Tu, por tanto al aumentar la concentración de Tu aumenta también la del agente oxidante, lo cual favorece la oxidación de la tiourea.

Finalmente, en cuanto al efecto de la variable potencial redox, tal como se esperaba, al controlar el carácter oxidante de la solución a potenciales menores (391 mV/SHE) se disminuyó el consumo de tiourea en 2.5 veces aproximadamente, con respecto a los ensayos con mayor poder oxidante (510 mV/SHE) para los dos minerales. No obstante a tal efecto benéfico, la disminución del potencial redox también implicó una notable disminución de la disolución de oro (figuras 1(e) y 1(f)). Estos resultados son contundentes en cuanto a la importancia del papel que juega el ion férrico en este proceso de lixiviación; dado que el ion Fe^{3+} es el responsable de la oxidación de la tiourea para formar el disulfuro de formamidina, el cual es el oxidante activo del oro, pero a la vez es el responsable de los excesivos consumos de tiourea por su poder oxidante.

De las curvas cinéticas se concluye que las condiciones operacionales adecuadas para obtener la mayor disolución de oro en ambos minerales son: relación molar $Fe_2(SO_4)_3/Tu$ de 1/2, potencial redox de 510 mV/SHE y concentración de tiourea de 2 g/L para el mineral oxidado y de 6 g/L para el mineral sulfurado.

3.2.2 Lixiviación con cianuro

En la Figura 2 se comparan las curvas cinéticas de lixiviación con cianuro y tiourea de los dos minerales. En cuanto al mineral oxidado (Figura 2(a)), se observa que luego de 35 horas de cianuración se disolvió el 88% del oro, habiéndose alcanzado un 80% a las 12 horas, en concordancia con los resultados del ensayo de lixiviación diagnóstico, según el cual en este mineral la mayoría del oro se encuentra liberado y es de fácil lixiviación. Por su parte, durante la cianuración del mineral sulfurado (Figura 2(b)) sólo se disolvió el 46% del oro, luego de 35 horas de lixiviación, debido a la presencia de especies sulfuradas o refractarias que generan alto consumo de cianuro y una lenta disolución del oro asociado a estas especies mineralógicas.

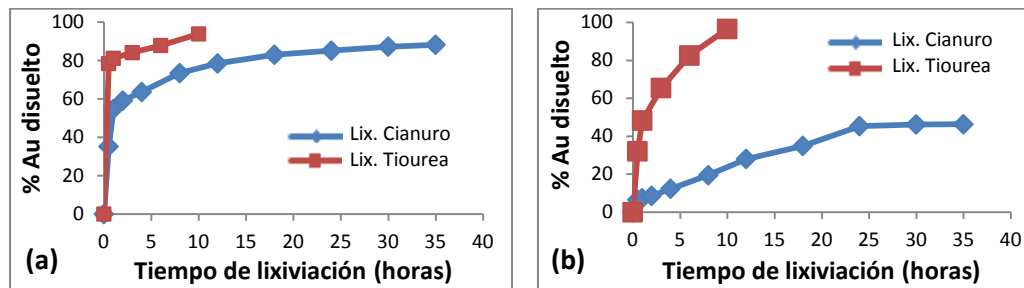


Figura 2. Cinéticas de lixiviación de oro con cianuro y tiourea: a) M. Oxidado, b) M. Sulfurado.

Teniendo en cuenta que durante la lixiviación con tiourea del mineral sulfurado se aumentó la disolución de oro en más de un 100% con respecto a la cianuración, disminuyéndose el tiempo de lixiviación a una tercera parte, se puede concluir que la tiourea es un agente lixiviable prometedor como alternativa al cianuro para la extracción de oro de los minerales refractarios, los cuales son los más abundantes en la actualidad. No obstante, se comprueba una vez más la gran limitante del proceso de lixiviación con tiourea, el alto consumo de dicho agente lixivante, dado que el consumo de tiourea (23 Kg/Ton min.) fue casi 4 veces el de cianuro de sodio (6 Kg/Ton min.).

4 CONCLUSIONES

Se determinó que el origen de la refractariedad del mineral sulfurado obedece al efecto de atrapamiento de las partículas del metal por especies sulfuradas de pirita, enargita y calcopirita, y por la presencia de cianicidas como el Cu, Zn, As, S, Te y Sb.

Se encontró que las condiciones operacionales adecuadas para obtener la mayor disolución de oro con tiourea son: relación molar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Tu}$ de 1/2, potencial redox de 510 mV/SHE y concentración de tiourea de 2 g/L para el mineral oxidado y de 6 g/L para el mineral sulfurado.

El proceso de lixiviación con tiourea para extraer oro resulta eficaz comparado con la cianuración, pero los altos consumos de tiourea se traducen en un elevado costo de operación, sin embargo su uso podría justificarse en minerales refractarios de alto tenor de oro.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Domic, E., “Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones”, Chile, Andros Impresos, 2001.
2. Li, J., Miller, J.D., “A Review of gold leaching in acid thiourea solutions”, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol. 27, No. 3, pp. 177-214, 2006.
3. Lorenzen, L., “Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment”, Minerals Engineering, Vol. 8, No 3, pp. 247-256, 1995.
4. Örgül, S.; Atalay, Ü., “Gold extraction from Kaymaz gold ore by thiourea leaching”. Developments in Mineral Processing, Vol. 13, pp. C6-22-C6-28, 2000.