

Recuperación de cobre, zinc, oro y plata desde minerales polimetálicos por lixiviación en solución oxidante amoniacal

Recovery of copper, zinc, gold and silver from polymetallic ores in oxidative ammonia leaching solution

Álvaro José Ordoñez Nuñez¹, Edmundo Abdul Alfaro Delgado²

Recibido: 04/01/2023 - Aprobado: 21/02/2023 – Publicado: 02/06/2023

RESUMEN

En el sur del Perú se encuentran yacimientos de Zn–Pb–Cu–Ag–Au con depósitos mixtos de carbonatos y sulfuros. Reconocida la dificultad de tratamiento de este tipo de minerales, se ha desarrollado lixiviación con peróxido de hidrógeno / amoníaco, que actúan como oxidante y complejante, respectivamente. Se experimentó con mineral mixto, con contenidos de cobre plata, oro y zinc; constituyendo calcopirita, bornita, brochantita, proustita, marmatita, pirita, óxido de plomo en pequeñas cantidades y ganga principalmente de carbonatos. Utilizando H_2O_2 / NH_3 , con pH entre 9.0 – 10.0, se lograron recuperaciones cercanas al 90 % para estos metales. El plomo y el hierro no solubilizan debido a la alcalinidad del medio. La recuperación metálica desde la solución de lixiviación, se efectuó por cementación con zinc metálico, con lo cual se precipita el oro, la plata y el cobre. El zinc en solución se puede recuperar por electrodeposición.

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

Palabras claves: Lixiviación de óxidos, lixiviación de oro, lixiviación de polimetálicos, lixiviación de plata, lixiviación de sulfuros, lixiviación de zinc.

ABSTRACT

In the southern part of Peru, it is found Zn–Pb–Cu–Ag–Au mix ore carbonate deposits and polymetallic sulfides in volcanic rocks. It is known that such types of ores are difficult to process, so this ore was tested by leaching using solutions containing hydrogen peroxide and ammonia (H_2O_2 / NH_3); which are, respectively, the oxidant and the complexing agent. Lab work was done with a mix ore, (oxides and sulfides), containing copper, silver, gold and zinc in the form of chalcopyrite, bornite, brochantite, proustite, marmatite, pyrite and few amounts of lead oxide; gangue, basically carbonates. Using H_2O_2 / NH_3 , and pH fixed between 9 to 10, metallic recovery was gotten close to 90 % for copper, gold, silver and zinc. Lead and iron do not dissolve in alkaline solution. Metals recovery was done by redox cementation with metallic zinc, which allowed gold, silver, and copper precipitation, the remaining zinc was recovered by electrowinning.

Production costs are quite similar to the traditional leaching methods, standing out that precious metals can be recovered together with base metals. Also, favorably is the fact that equipment and facilities could be set for small metallurgical plants.

Keywords: Copper leaching, gold leaching, oxide and sulfides leach, polymetallic ores leach, silver leaching, zinc leaching.

1 Autor independiente. Calle Tahuaycani N° 107. Sachaca, Arequipa, Perú.

Consultor Técnico. Email: alvaroordoes10@gmail.com - ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2220-7710>

2 Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima. Perú.

Docente. Autor para correspondencia: ealfaro@pucp.edu.pe - ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5331-1388>

I. INTRODUCCIÓN

La presencia de depósitos polimetálicos que contienen 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. Uno de ellos es 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 Arequipa (Perú), en la concesión LUBRAJU I, de Minera Chindin SAC; situada a 26 Km de la ciudad de Arequipa³. 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, el cobre y el zinc se presentan como óxidos y sulfuros. Los sulfuros masivos se presentan en bolsonadas. Muestras de ellos se observan en la Figura 1A. La alteración hidrotermal está predominantemente confinada a una brecha y rocas que contienen arenisca. Figura. 1B.

Se reconoce el empleo del peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , como agente oxidante, para la descomposición de minerales y disolución 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 presente estudio se enfoca en el medio acuoso básico que es más selectivo que el ácido.

Como lo demuestran varios trabajos de investigación, la lixiviación en un medio amoniacal, NH_3/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 ocasiona un

menor efecto ambiental, así como la posibilidad de obtener un producto metálico por electrodeposición directa. También una importante ventaja de este método es que el hierro contenido en el mineral, (mayormente como piritita), queda como residuo insoluble. En un 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, $SO_4Ca.2H_2O$ (Ojeda G., P., 1991).

El efecto del amoníaco, 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.

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.

Fundamento termoquímico del proceso

El proceso de tratamiento mineral propuesto se basa en diversas reacciones químicas que se producen en un sistema mineral – soluciones de $NH_{3(ac)}-H_2O_2$, en el cual, las reacciones de oxidación y acomplejamiento químico se justifican con diagramas Eh - pH.

1.1 El sistema S - O_2 - H_2O

En la lixiviación oxidante de minerales sulfurados es necesario liberar al metal, que se puede lograr oxidando el sulfuro a ion, SO_4^{2-} . En el diagrama Eh-pH de la Figura 2, bajo condiciones oxidantes y con valores de pH de 8.5 - 9.5, la especie predominante es el SO_4^{2-} , muy soluble en medio acuoso. En condiciones reductoras y pH inferior a 8.0, se forma azufre elemental, que genera una capa alrededor de las partículas que pasivaría las partículas de mineral.

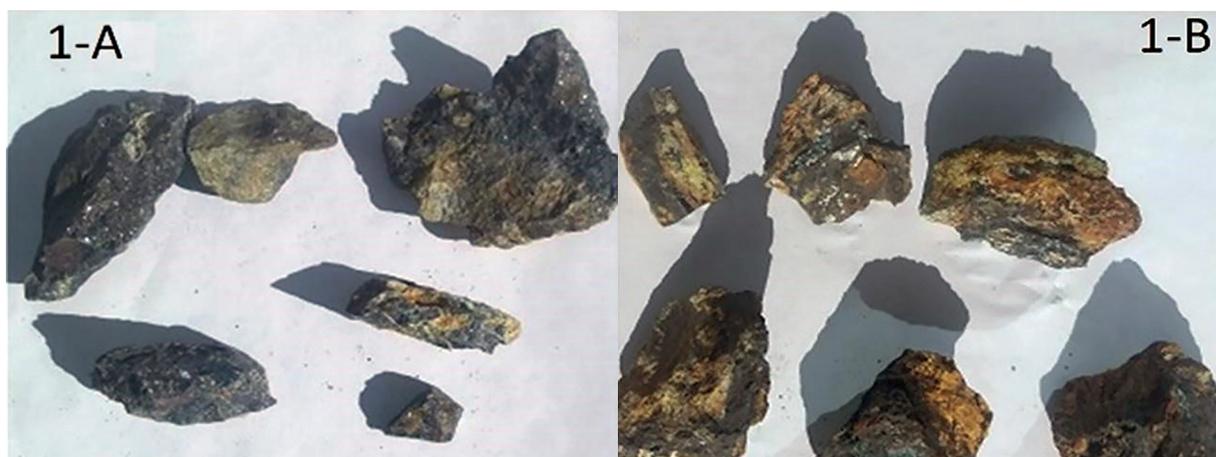


Figura 1. (A). Sulfuros masivos muestran presencia de (calcopirita, bornita), de zinc (esfalerita junto con marmatita) y sulfuro de hierro (pirita). **(B).** Alteración hidrotermal muestra los óxidos de cobre (brocantita, malaquita y azurita); óxido de zinc (Smithsonita).

³ En el triángulo de los poblados de Quequeña, Yarabamba y Polobaya de la provincia de Arequipa.

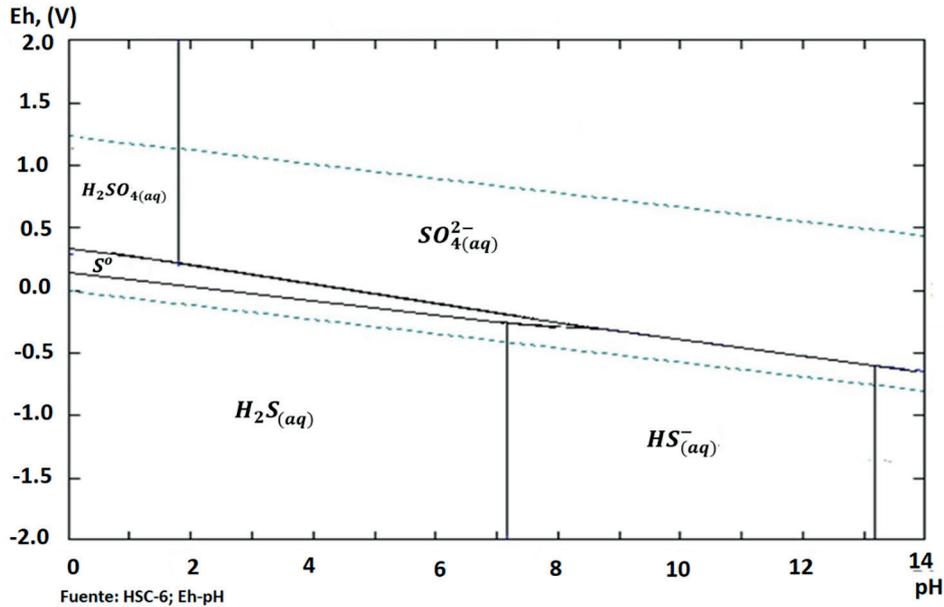


Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema S-O₂-H₂O a 15°C

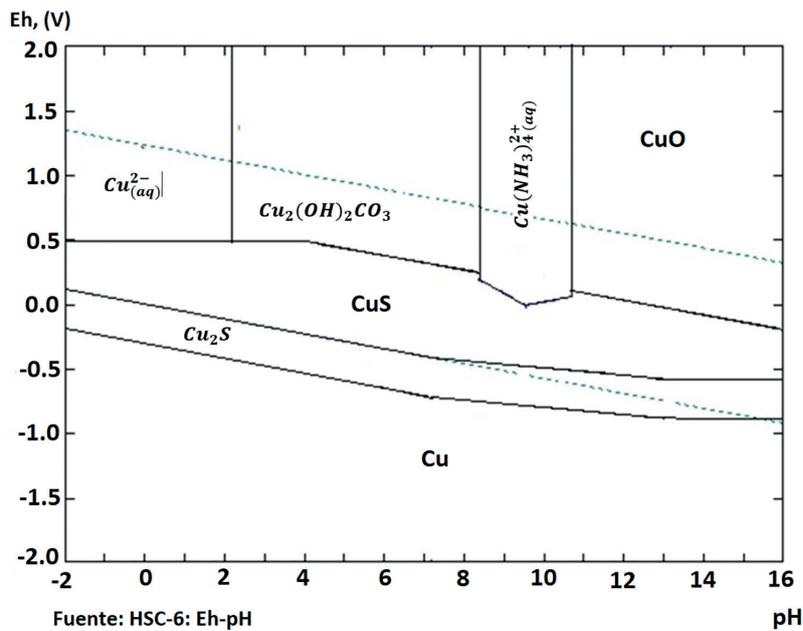


Figura 3. Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-NH_{3(ac)}-CO₃-S-H₂O a 15°C

1.2 El sistema Cu-NH_{3(ac)}

En la Figura. 3, se observan las regiones de predominio de las especies mineralógicas de cobre, (óxidos y sulfuros). Se aprecia la región de 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 NH₃ es factible, con la presencia de un oxidante para lixiviar los sulfuros.

1.3 El sistema Zn-NH_{3(ac)}

El zinc presenta un comportamiento similar al del cobre, como se puede apreciar en la Figura 4. A valores de pH

en el rango 8.5 - 9.5, la formación del complejo amínico de zinc, Zn (NH₃)₄⁺², requiere menor potencial. También, se observa la región de predominio del complejo amínico que limita con los óxidos y sulfuros, lo que posibilita la disolución de estos minerales para formar el complejo Zn-NH₃.

1.4 El sistema Ag-NH_{3(ac)}

El diagrama Eh-pH para la plata, en la Figura 5, se presenta con los campos de estabilidad del complejo amínico de cobre. Se puede observar que el complejo di amín Ag(I), Ag (NH₃)₂⁺, se encuentra rodeado por los complejos amínicos de cobre [Cu(NH₃)₂⁺² y [Cu(NH₃)₄⁺²] y por el

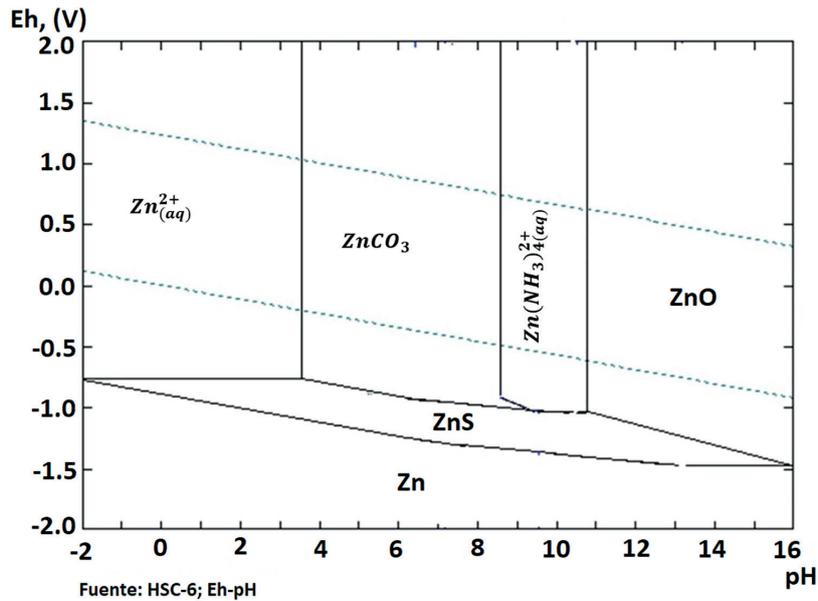


Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Zn-NH_{3(ac)}-CO₃-S-H₂O a 15°C

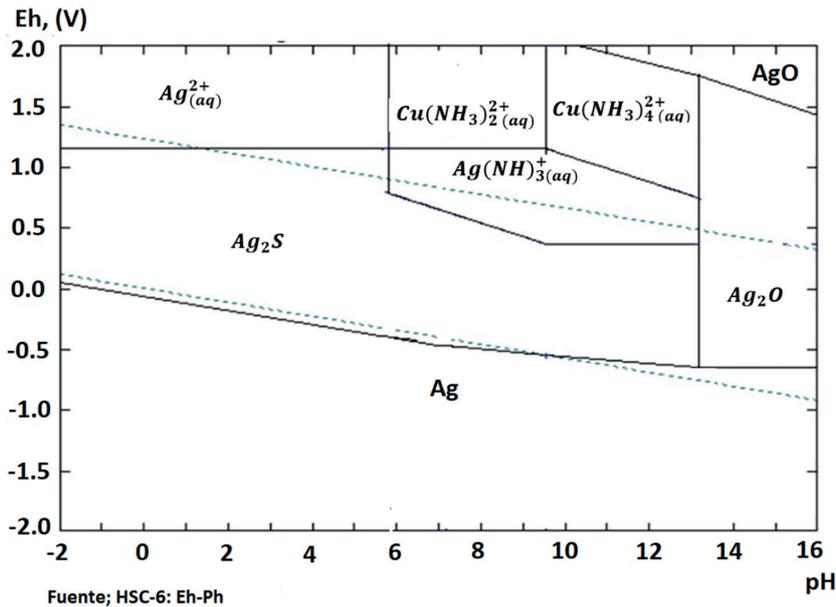


Figura 5. Diagrama Eh-pH para el sistema Ag-NH_{3(ac)}-S-H₂O a 15°C

sulfuro de plata; que indica la factibilidad de formación de complejos Ag-NH₃ a partir de sulfuros argénticos. El complejo tetra amín Cu (II), actúa como oxidante y es utilizado en la lixiviación con tiosulfato de minerales con metales preciosos, (lixiviación con tiosulfato).

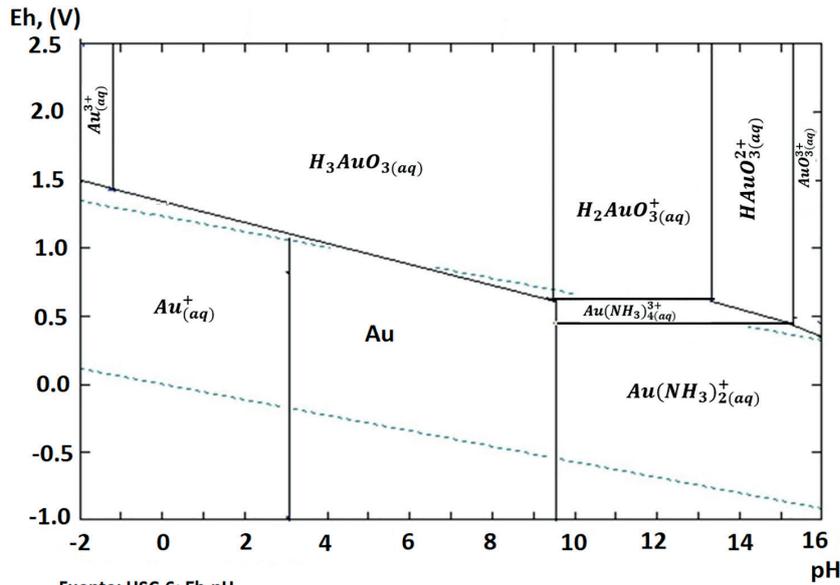
1.5 El sistema Au-NH_{3(ac)}

El diagrama Eh-pH para el sistema Au-NH_{3(ac)} se presenta en la Figura. 6. Se puede apreciar que son posibles dos complejos amínicos de oro, Au (NH₃)₂⁺ y Au (NH₃)₄³⁺. 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 del agua, lo que indica que se puede disolver el oro metálico en un medio acuoso amoniacal, en presencia del H₂O₂, como agente oxidante.

II. MÉTODO

La lixiviación alcalina con NH_{3(ac)}-H₂O₂ ya fue experimentada preliminarmente por los autores, del presente trabajo, pero con minerales sulfurados que contenían solamente cobre y oro. Las pruebas realizadas con estos minerales confirmaron la disolución del cobre y del oro. Para ampliar aquel estudio con el método que se propone se planificó la experimentación con aplicación del método estadístico de diseño experimental, método Taguchi⁴.

⁴ La metodología Taguchi del diseño estadístico experimental de carácter factorial fraccionado. Los diseños de Taguchi reconocen que no todos los factores que causan variabilidad pueden ser controlados. Estos factores que no se pueden controlar se denominan factores de ruido. Los diseños de Taguchi intentan identificar factores controlables (factores de control) que minimicen el efecto de los factores de ruido.



Fuente: HSC-6; Eh-pH
 Figura 6. Diagrama Eh-pH para el sistema Au-NH_{3(ac)}-H₂O a 15°C

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 previa de los autores 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 y valores de experimentación:

- Peso muestra: 100 g
- Relación sólido/líquido: 1/9
- Rango de pH de operación: 8.5 - 9.5
- Temperatura de lixiviación: 15°C
- Número de etapas de lixiviación: 3
- Concentración de NH_{3(ac)}, g/l
- Razón de concentraciones de [NH_{3(ac)}] / [H₂O₂], (w/w)
- Tamaño de partícula, μm

Acorde a la metodología Taguchi de diseño estadístico de experimentos, se eligen tres variables que son las que mayor influencia tendrán en las respuestas de recuperación metálica; así, se establece el diseño que se describe en la Tabla 1, en la que se indican las variables y valores de experimentación.

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 está expresada en g de NH_{3(ac)}/g de H₂O₂ disueltos en la solución. Para realizar este proceso se parte de una solución concentrada de NH_{3(ac)}, 25.81 g/l, y solución concentrada de H₂O₂, 500 g/l.

En la Tabla 2 se anotan los valores de experimentación definidos por la aplicación del 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 que se aplica en función de las variables definidas, se presenta en la Figura. 7.

El procedimiento descrito en la Figura 7 incluye las siguientes etapas:

- Curado del mineral con solución amoniacal.
- Tres etapas sucesivas de lixiviación.
- Luego de cada etapa de lixiviación, se separa la solución para la recuperación metálica por cementación. Esto debido a que en cada etapa de lixiviación, las recuperaciones metálicas varían

Las condiciones establecidas para cada etapa fueron:

- Curado: adición de NH_{3(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 sólido / líquido:1/9. Regulación de pH, NH_{3(ac)} y H₂O₂ hasta obtener las cantidades requeridas para la prueba.
- Separación de la solución de lixiviación y adición de solución barren para lavado.

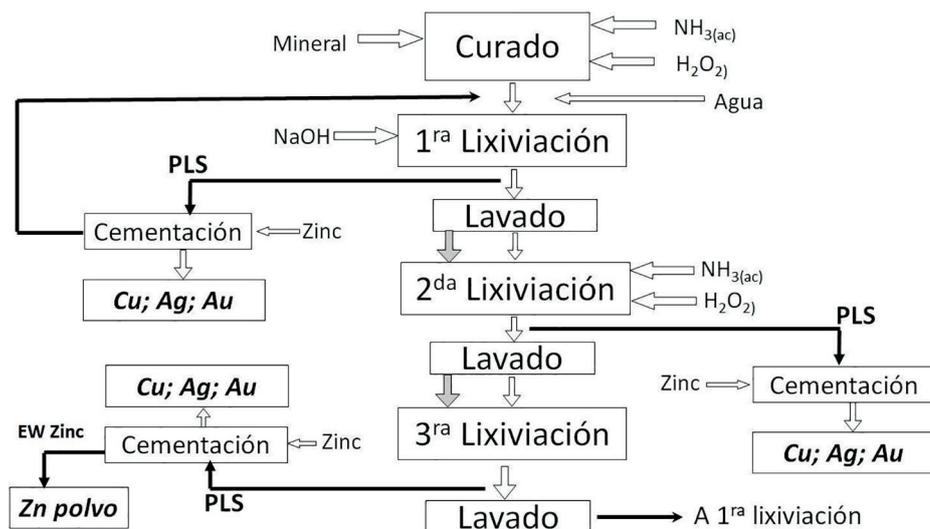


Figura 7. Esquema de la lixiviación amoníaco-peróxido de hidrógeno para un mineral polimetálico Zn-Cu-Ag-Au.

- Primera cementación de la solución de lixiviación con polvo de zinc para obtener un cemento con contenido de Cu, Ag y Au. El zinc queda en la solución de lixiviación para su posterior recuperación. La solución agotada regresa a etapa de primera lixiviación. Tiempo total 72 horas.
- Segunda lixiviación: adición de solución agotada proveniente de la segunda cementación. Regulación del pH, $NH_{3(ac)}$ y H_2O_2 hasta obtener las cantidades requeridas para la prueba. adición de agua de lavado de primera lixiviación para obtener la relación sólido/líquido establecida.
- Segunda cementación de la solución de lixiviación con polvo de zinc para obtener un cemento con contenido de Cu, Ag y Au. La solución agotada regresa a etapa de segunda lixiviación El zinc queda en la solución de lixiviación para su posterior recuperación. Tiempo total 72 horas.
- Tercera lixiviación: adición de solución barren proveniente de la segunda cementación. Regulación del pH, $NH_{3(ac)}$ y

H_2O_2 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 de lixiviación con polvo de zinc para obtener un cemento con contenido de Cu, Ag y Au. La solución agotada se envía a la electrodeposición, EW para recuperar el zinc. 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 105, 180 y 252 horas para observar la cinética de extracción. Las muestras se analizaron por zinc, cobre, plata y oro.

III. RESULTADOS

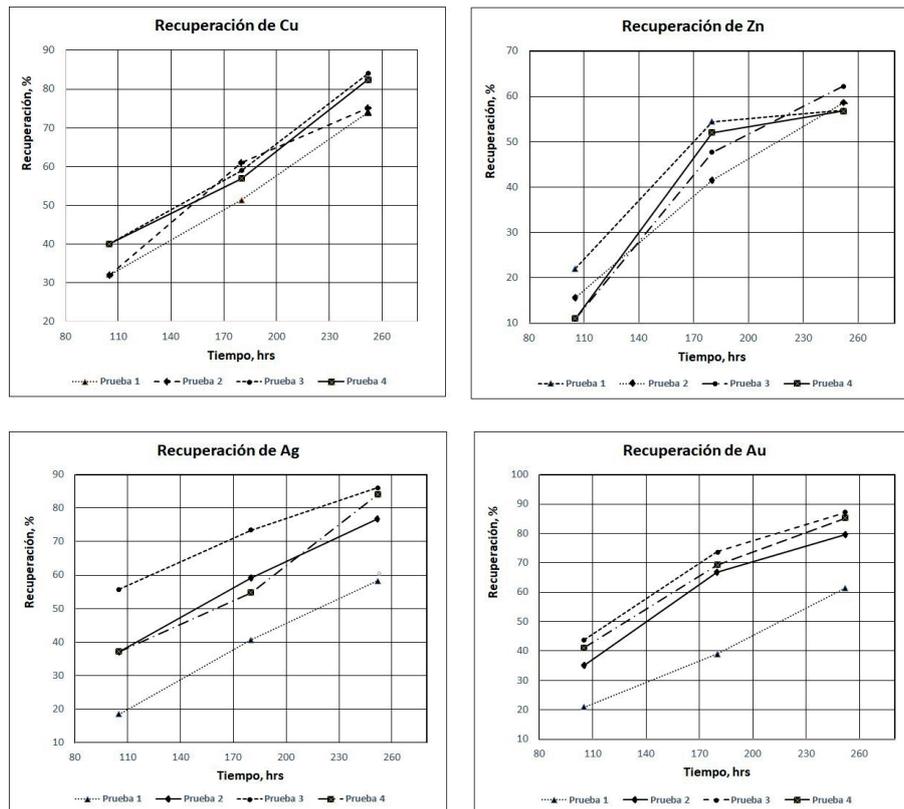
La composición química del mineral polimetálico de cabeza se anota en la Tabla 3. Las recuperaciones metálicas se determinan en base a la cabeza calculada.

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

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

#	Cu			Zn			Ag			Au		
	t ₁	t ₂	t ₃	t ₁	t ₂	t ₃	t ₁	t ₂	t ₃	t ₁	t ₂	t ₃
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

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

Los resultados de las pruebas experimentales se presentan en la Tabla 4, con valores de interés para los cuatro metales. Se muestra la cinética de extracción de cada metal cada una de las etapas de lixiviación y la extracción total de cada prueba expresada en la extracción total. Los valores de tiempo, t_p , corresponden a 105, 180 y 252 horas, respectivamente.

La Figura 8 muestra 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.

Se observó que la prueba que dio las condiciones más adecuadas fue la tercera, con recuperaciones muy aceptables que se evidencian con el registro gráfico de masa metálica obtenida por la cementación en la prueba #3, Figura 9. Sin embargo, se requiere mayor detalle de experimentación para determinar las condiciones mejoradas.

El consumo de los reactivos utilizados es:

$$\text{NH}_{3(\text{ac})} = 25 \text{ kg/t (concentración } 25 \text{ g NH}_{3(\text{ac})}/\text{l)}$$

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

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

IV. DISCUSIÓN

El factor fundamental en el proceso propuesto es el sistema $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ - H_2O_2 . El peróxido de hidrógeno es relativamente estable a temperatura ambiente. Los potenciales estándar, [Higuera, Tristán; (2006)]. La mezcla peróxido- agua en soluciones ácidas se describe en las ecuaciones 1 y 2:



En soluciones alcalinas:

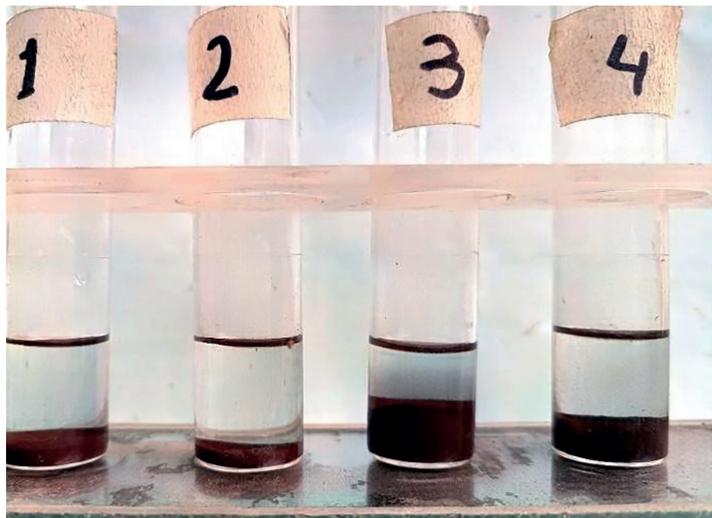


Figura 9. Comparación de los cementos bulk obtenidos durante las cuatro pruebas de lixiviación $\text{NH}_{3(\text{ac})}\text{-H}_2\text{O}_2$



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 O_2 , pero la mezcla $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 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 O_2 y H_2O , [Higuera, Tristanchó; (2006)]. La descomposición del peróxido de hidrógeno aumenta significativamente con la presencia de contaminantes metálicos (particularmente con iones de hierro).

El H_2O_2 es un ácido débil que se ioniza de acuerdo con la ecuación 3:



En un medio de alcalinidad débil, el H_2O_2 se descompone según la ecuación 4:



Hasta la formación del ion perhidroxilo OOH^- .

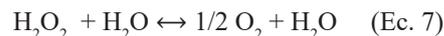
En soluciones alcalinas la descomposición del H_2O_2 , se describe como una reacción catalizada por base, que involucra su reacción con el ion perhidroxilo (HOO^-), según la ecuación 5 (Evans, D.F., Upton, M.W., 1985; Galbacs, Z.M., Csanyil, L.J., 1983):



A su vez, el ion OH^- reacciona con el H_2O_2 restante para formar el ion perhidroxilo HOO^- , ecuación 6; (Siddiqui, S., 2011):



En condiciones de elevada alcalinidad, el H_2O_2 puede descomponerse según la ecuación 7:



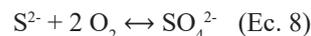
Para valores de pH inferiores a 10.5, menos del 10% de H_2O_2 , está presente como ion perhidroxilo OOH^- (De La Macorra G., C. et. al., 2004).

Las mezclas $\text{NH}_{3(\text{ac})}\text{-H}_2\text{O}_2$ 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 H_2O_2 y pérdidas por evaporación de $\text{NH}_{3(\text{ac})}$. Por este motivo se emplean soluciones con diluciones más altas (Siddiqui, S., 2011).

El H_2O_2 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 H_2O_2 tiene ciertas desventajas; por ejemplo, cuando la plata disuelta como Ag^+ por acción del H_2O_2 , se precipita fácilmente; esto conduce a la necesidad de disponer de un agente acomplejante, por lo que se optó por el uso de $\text{NH}_{3(\text{ac})}$.

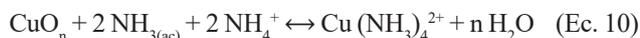
La descomposición del H_2O_2 , que produce $\text{O}_{2(\text{g})}$, causa la oxidación del, S^{2-} ; a SO_4^{2-} , según la ecuación 8:



La oxidación del sulfuro libera al ion metálico Me^{n+} , que inmediatamente es acomplejado por el $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ y el ion NH_4^+ , dando como resultado un complejo amínico, ecuación 9:

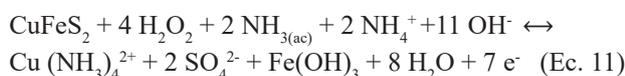


En las muestras minerales ensayadas, los minerales de cobre están presentes como óxidos (brocantita con malaquita y trazas de cuprita), sulfuros primarios (calcopirita con bornita) y cobre nativo en partículas pequeñas: El cobre es soluble en un medio amoniacal, tanto si está presente como óxido o como sulfuro secundario [Ordoñez, A., Alfaro, E., (2012)], según la ecuación 10:

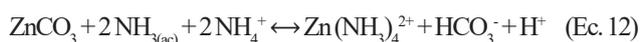


Al efectuarse la lixiviación de los sulfuros primarios de cobre en medio básico, el azufre forma el anión SO_4^{2-} y el hierro no pasa a la solución debido al alto pH del medio; sin embargo, se requiere la presencia de un agente oxidante, tal como el H_2O_2 [Sokic, M. et. al., (2019)], $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$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

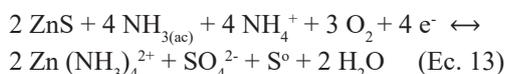
La ecuación 11 se propone para la lixiviación de la CuFeS_2 en un medio amoniacal empleando el H_2O_2 , es:



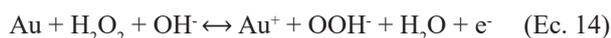
El zinc, también está presente como un mineral mixto en forma de óxidos y/o sulfuros. La lixiviación de los óxidos de zinc procede de acuerdo con la ecuación 12:



Para el ZnS , la disolución se efectúa según la ecuación 13:



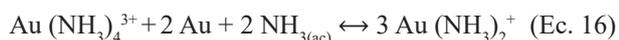
La disolución del oro se realiza en dos etapas, la primera el paso a su estado Au^+ , ecuación 14:



y luego el acomplejamiento con el amoniacal, ecuación 15:



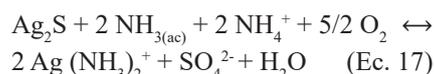
La disolución del oro en medio amoniacal es factible, debido al equilibrio entre los complejos di amín $\text{Au}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$, y tetra amín $\text{Au}(\text{III})$, $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$; con el Au metálico; de acuerdo con la ecuación 16:



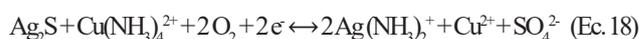
Lo que indica que la especie estable en la solución amoniacal es el complejo $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$, con $\varepsilon^0 = 567 \text{ mV}$ [Skibsted y Bjerrum (1974)]; potencial que es posible obtener sin mucha dificultad en un medio amoniacal, donde está presente un agente oxidante. Para que el oro sea soluble es necesario oxidarlo al estado Au^+ o Au^{+3} , que 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 como de sulfuro, se realiza por dos rutas. Primero, por la

acción directa del amoniacal en presencia del oxidante, ecuación 17:



La segunda ruta se efectúa por la acción oxidante del ion amino cúprico $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, presente en la solución, ecuación 18:

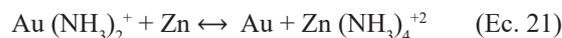
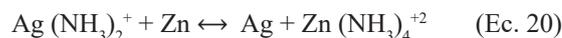
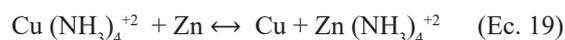


El ion cúprico, Cu^{2+} , nuevamente es acomplejado por el exceso de amoniacal.

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 según las ecuaciones 19, 20 y 21:



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. Al adicionar iones cloruro se originará la disolución de los metales, de acuerdo a las ecuaciones 22, 23 y 24:



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 ecuación 25:



Finalmente, el único metal en la solución es el cobre, que puede recuperarse con fierro metálico, mediante cementación con fierro, ecuación 26:

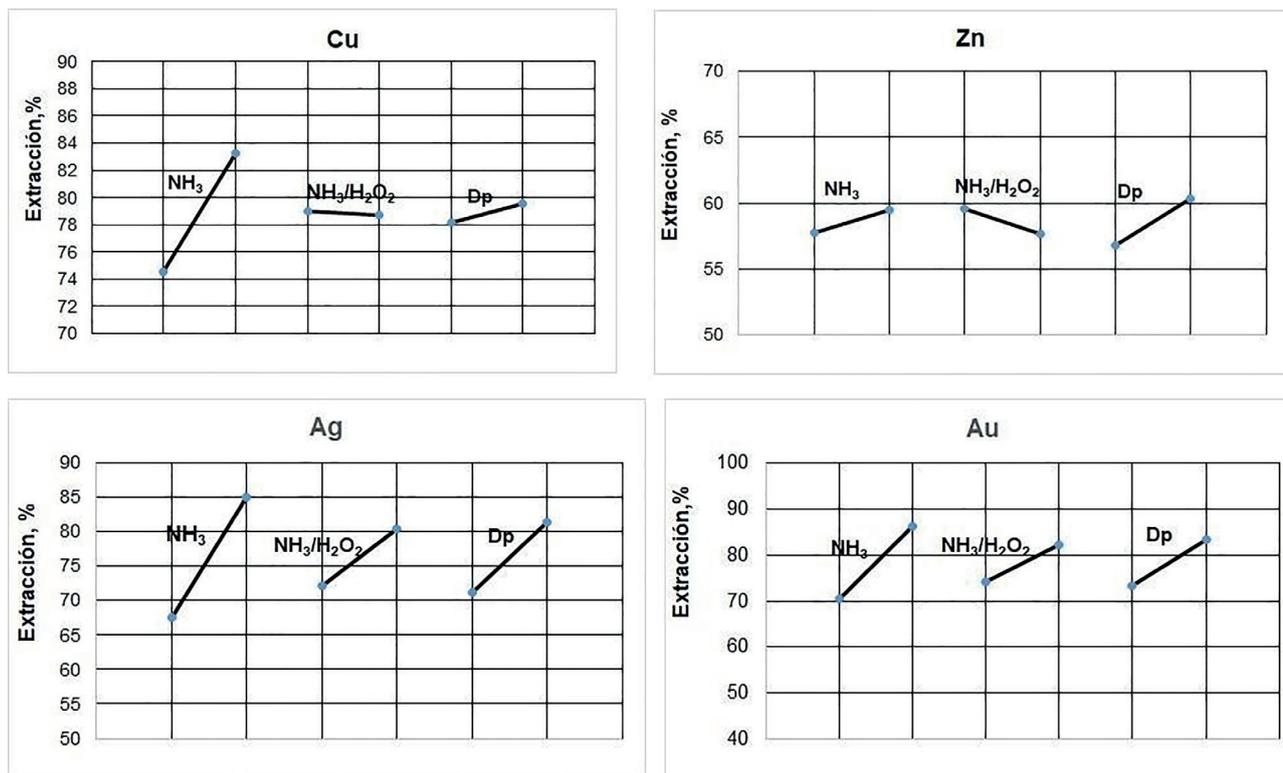
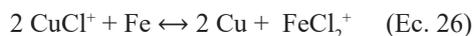


Figura 10. Determinación de los efectos sobre los factores NH₃(ac), NH₃(ac)/H₂O₂ y D_p sobre la extracción de cobre, zinc, oro y plata.



El proceso experimentado, con aplicación del plan de diseño estadístico de experimentación, permitió determinar los efectos cuantitativos de los valores aplicados a las variables de experimentación, Figura. 10. Para la reactividad de los minerales de los 4 metales, el incremento en la concentración de NH₃ y el menor tamaño de partícula, son favorables para alcanzar mayores niveles de recuperación metálica. Es destacable que el amoníaco tiene un efecto muy pronunciado en la extracción del Cu, Ag y Au; pero es menos influyente en la extracción del zinc. Sin embargo, el incremento de la variable NH₃(ac) / H₂O₂ ocasiona respuestas disímiles en la recuperación de los cuatro metales, como se observa en la Figura 10; la disminución de la proporción de H₂O₂ es desfavorable para la extracción del Cu y Zn y resulta favorable para la plata y el oro; probablemente debido a que los minerales de cobre y zinc requieren de mayor fuerza oxidante en el medio lixivante.

V. 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 NH₃(ac)-H₂O₂.

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

El zinc permanece en solución, posteriormente recuperado por electrodeposición cuando su concentración alcanza el valor adecuado. Se obtiene así polvo de zinc que en parte se reutiliza en el proceso.

Para recuperar la plata, el cemento bulk se lixivia en medio ácido clorurante. Esto origina que la plata se precipite como AgCl_(s). La plata metálica se puede obtener posteriormente por diversos métodos.

El cobre que permanece en solución como cloruro cúprico, se recupera mediante cementación con chatarra de hierro.

El oro es disuelto por la solución clorurante ácida, se recupera mediante precipitación con sulfato ferroso.

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

El consumo de reactivos no es muy elevado por establecer recirculación de las soluciones.

VI. AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestra especial gratitud al Sr. Antonio Jih Chih Chen por las facilidades dadas para la consecución de las muestras, que nos permitió realizar el presente trabajo.

VII. REFERENCIAS

- 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 hidrógeno 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.; Trsitanchó, 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 Polimetalliferous 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, Diamminogold(I) and Tetramminogold(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.

Contribuciones de autoría

Conceptualización: Álvaro Ordoñez Nuñez; Curación de datos: Álvaro Ordoñez Nuñez; Edmundo Alfaro Delgado; Análisis formal: Edmundo Alfaro Delgado; Álvaro Ordoñez Nuñez; Adquisición de fondos: Álvaro Ordoñez Nuñez; Investigación: Álvaro Ordoñez Nuñez; Edmundo Alfaro Delgado; Metodología: Álvaro Ordoñez Nuñez; Edmundo Alfaro Delgado; Administración del proyecto: Álvaro Ordoñez Nuñez; Recursos: Álvaro Ordoñez Nuñez; Software: Álvaro Ordoñez Nuñez; Edmundo Alfaro Delgado; Supervisión: Edmundo Alfaro Delgado; Validación: Edmundo Alfaro Delgado; Visualización: Álvaro Ordoñez Nuñez; Redacción - borrador original: Álvaro Ordoñez Nuñez; Edmundo Alfaro Delgado; Redacción - revisión y edición: Edmundo Alfaro Delgado.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.