UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTIN

FACULTAD DE INGENIERIA DE PROCESOS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA METALURGICA

ESTUDIO DE INVESTIGACION PARA EXTRACCION SELECTIVA DE ORO DE SOLUCIONES ALCALINAS DE CIANURACION

Tesis presentada por el Bachiller:
JUSTINIANI ARANDA SAMUEL DANIEL,
para optar el Título Profesional de
INGENIERO METALURGISTA

AREQUIPA - PERU

2015

UNSA - SADI
No. Doc. B2-M-18189
No Ej. 01 Fecha 15/07/02
Firma Registrador

A mis padres, en reconocimiento de su invalorable sacrificio y esfuerzo por educarme con amor y gratitud.

A mis hermanos que siempre me han animado a seguir adelante.

A mi adorada esposa e hijo por la comprensión y ser el motivo de seguir superándome.

INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN ***5***

INTRODUCCION ***6***

CAPITULO I ***GENERALIDADES*** ***8***

1.1 ANTECEDENTES 8
1.2 JUSTIFICACION 9
1.3 DEFINICION DEL PROBLEMA 10
1.3.1 FORMULACION DEL PROBLEMA PRINCIPAL 10
1.3.2 FORMULACION DEL PROBLEMA ESPECIFICO 10
1.4 OBJETIVOS 10
1.4.1 OBJETIVO GENERAL 10
1.4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS 10
1.5 HIPOTESIS 11
1.6 FUNDAMENTACION TEORICA 11
1.7 UBICACIÓN Y ACCESIBILIDAD. 11
1.8 GEOLOGÍA 14
1.9 SISMICIDAD 15
1.10 AMBIENTE SOCIOECONÓMICO 15
1.11 RESERVAS 17

CAPITULO II ***MARCO TEORICO*** ***18***

2.1 DEFINICIÓN DE INTERCAMBIO IONICO 18
2.2 ANTECEDENTES DEL INTERCAMBIO IONICO 18
2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS INTERCAMBIADORES IÓNICOS 20
2.3.1 INTERCAMBIADORES IÓNICOS INORGÁNICOS 21
2.3.2 INTERCAMBIADORES IÓNICOS ORGÁNICOS 22
2.3.2.1 RESINAS ORGÁNICAS NATURALES 22
2.3.2.2 RESINAS ORGÁNICAS SINTÉTICAS 23
2.3.3 TIPOS DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO SEGÚN SU ESTRUCTURA DE RED 23
2.3.4 TIPOS DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO SEGÚN EL GRUPO FUNCIONAL 24
2.4 PRINCIPIOS GENERALES DEL INTERCAMBIO IÓNICO CON RESINAS SÓLIDAS 25
2.4.1 REACCIÓN DE INTERCAMBIO IÓNICO 25
2.4.2 TERMODINÁMICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO 28
2.4.2.1 FACTIBILIDAD FUNDAMENTAL DEL INTERCAMBIO IÓNICO 30
2.5 CINETICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO 31
2.6 PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LOS INTERCAMBIADORES IÓNICOS 31
2.7 USOS DEL INTERCAMBIO IÓNICO 32
2.8 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN METALURGIA EXTRACTIVA 33
2.8.1 RESINAS USADAS EN LA RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES CIANURADAS. 33
2.8.1.1 RESINAS SINTÉTICAS ANIÓNICAS DE POLI CONDENSACIÓN 33
2.8.1.2 RESINAS SINTÉTICAS ANIÓNICAS DE POLIMERIZACIÓN 33
2.9 MECANISMO QUÍMICO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES CIANURADAS POR INTERCAMBIO IÓNICO 36
2.9.1 EXTRACCIÓN 36
2.9.2 SELECTIVIDAD DE LA RESINA 38
2.9.3 REGENERACIÓN 39

CAPITULO III ***DESCRIPCION DE PROCESOS METALURGICOS INDUSTRIALES*** ***41***

3.1 TECNOLOGÍA CONVENCIONAL EN LA EXTRACCIÓN DE ORO 41
3.1.1 CIANURACIÓN 41
3.2 ALTERNATIVAS PARA RECUPERACIÓN DE ORO DE LIXIVIACIÓN 44
3.2.1 CEMENTACIÓN: PROCESO MERRILL-CROWE 44
3.2.2 ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVADO 46
3.2.3 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO 48
3.3 REDUCCIÓN DE TAMAÑO 53

3.3.1 ETAPAS DE CHANCADO 53
3.3.1.1 CHANCADO PRIMARIO 53
3.3.1.2 CHANCADO SECUNDARIO 53
3.3.1.3 CÁLCULOS METALÚRGICOS DE SECCIÓN CHANCADO 54
3.4 DESCRIPCIÓN DEL CIRCUITO DE MOLIENDA 54
3.4.1 MOLIENDA PRIMARIA 54
3.4.2 MOLIENDA SECUNDARIA 55
3.4.3 MOLIENDA TERCIARIA Y/O REMOLIENDA 55
3.5 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE CIANURACIÓN 55
3.5.1 MECANISMOS DE ADSORCION 56

CAPITULO IV RESULTADOS EXPERIMENTALES 58
4.1 INTRODUCCION 58
4.2 PROCESO DE CIANURACIÓN 58
4.2.1 CIANURACIÓN POR AGITACIÓN 58
4.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES 59
4.3.1 PROPIEDADES DE LA RESINA SINTETICA LEWATIT® MonoPlus M600 60
4.3.2 REACTIVACIÓN QUÍMICA DE LA RESINA 61
4.3.3 EVALUACIÓN DE SOLUCIONES CIANURADAS 61
4.3.4 PRUEBAS EXPERIMENTALES 61
4.4 CINÉTICA DE EXTRACCIÓN 63
4.5 DISEÑO EXPERIMENTAL 65
4.5.1 VARIABLES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN CON RESINA 65

RECOMENDACIONES 74

CONCLUSIONES 75

BIBLIOGRAFIA 76

RESUMEN

La presente investigación se ha desarrollado en base a pruebas realizadas en laboratorio, estas fueron realizadas en la Compañía Minera Laytaruma S.A. el año 2014.

En base a los resultados obtenidos según los resultados experimentales hay ventajas cualitativas que favorecen el uso de resinas sintéticas siendo las principales: su rápida velocidad de extracción del oro de desde soluciones cianuradas, su resistencia a la atricción, su mayor capacidad de carga, su selectividad al preferir el oro, absorbiendo en menor proporción a la plata y el cobre en comparación con el carbón activado.

Desde el punto de vista operacional también son muy favorables ya que las resinas para regenerarlas solo requieren de un lavado con HCl y no la costosa reactivación térmica que requiere el carbón.

En conclusión el tratamiento de recuperación del oro desde soluciones cianuradas, utilizando resinas sintéticas, es una tecnología viable ya que genera reducción de costos y mejoras en el proceso. Sin embargo es importante señalar que se deberá estudiar otras posibles variables significativas que afecten el proceso tales como velocidad de flujo, pH entre otras.

INTRODUCCION

El Perú posee una gran riqueza mineral, polo de desarrollo en varias regiones desde los tiempos prehispánicos. Durante la etapa colonial se trabajaron algunos minerales de oro y plata de alta ley, dando lugar a la formación de grandes ciudades; desafortunadamente estas reservas se fueron agotando y esto dio lugar a la búsqueda de tecnología para el tratamiento de minerales de baja ley. En el caso de los metales preciosos, alrededor de 1890, se comenzó a utilizar el proceso de cianuración, para la disolución de los valores de oro y plata en minerales de baja ley, utilizando cianuro de sodio en medio alcalino. Casi al mismo tiempo se desarrolló la técnica de cementación con zinc, para la recuperación de estos valores, proceso bien establecido en la hidrometalurgia de los metales preciosos.

Posteriormente, a finales de la década de los setenta, se empezó a aplicar el proceso de adsorción en carbón para soluciones diluidas de cianuración alcalina. Muy poca atención se ha dado a la extracción por intercambio iónico, como una alternativa de proceso para la recuperación de oro.

Las operaciones de lixiviación en montones para recuperación de oro en minerales de baja ley han venido incrementándose en los últimos años. Existen varias plantas hidrometalúrgicas para la recuperación de oro, partiendo de la lixiviación de minerales de baja ley, las cuales utilizan el proceso de adsorción en carbón, otras utilizan cementación con zinc y una otras utilizan el proceso combinado de adsorción en carbón y recuperación por cementación.

La combinación de estos factores ha permitido a las empresas fabricantes de reactivos, iniciar varios proyectos de investigación con el propósito de desarrollar un extractante adecuado para el proceso de extracción mediante la

utilización de resinas sólidas, altamente reticuladas y con iones intercambiables. Estas resinas en general, están compuestas de granos, que tienen una gran área específica, debido al reticulado ya señalado, y que al ponerse en contacto con una solución rica de lixiviación, atrapan químicamente uno o más metales desprendiéndose al ion intercambiable.

BACHILLER: JUSTINIANI ARANDA SAMUEL DANIEL

CAPITULO I
GENERALIDADES

1.1 ANTECEDENTES

El proceso de intercambio iónico consiste en el tratamiento de soluciones de lixiviación, para extraer de ellas una o más compuestos, mediante la utilización de resinas sólidas, altamente reticuladas y con iones intercambiables. Estas resinas en general, están compuestas de granos, que tienen una gran área específica, debido al reticulado ya señalado, y que al ponerse en contacto con una solución rica de lixiviación, atrapan químicamente uno o más metales desprendiéndose al ion intercambiable.

Con esto se obtiene la resina cargada con el metal (o con un complejo del metal). Luego se usa otra solución de características físico –químicas distintas a la de la lixiviación mediante la cual se descarga al metal atrapado y se regeneran las capacidades extractivas de la resina.

El intercambio iónico es un fenómeno que ocurre con frecuencia en la naturaleza, por ejemplo en el caso de los alúmino-silicatos – las zeolitas, que son quienes proporcionan la malla sólida tridimensional con la cual los iones intercambiables están asociados. Los procesos de intercambio iónico que ocurren en los suelos fueron observados, al menos desde 1850, por J.T. Way y H.S. Thompson. Desde ahí hubo varios intentos exitosos en el tratamiento de aguas duras, (para ablandar aguas duras, removiendo los iones de calcio y magnesio y remplazándolos por una cantidad iónicamente equivalente de iones de sodio), datan de 1905 con el uso de silicatos naturales y también algunos silicatos sintéticos por parte de R.Gans.

Luego, las primeras resinas de intercambio iónico completamente sintéticas fueron preparadas recién en 1935, por B.A. Adams y E.L Holmes. Estas se prepararon mediante la polimerización condensada de fenoles con formaldehído. El polímero resultante se sulfonó con ácido sulfúrico, para introducir los grupos funcionales $-SO_3H$, fuertemente ácidos produciéndose así la primera resina de intercambio catiónico.

En años recientes, han surgido varias técnicas para la recuperación de oro y plata de soluciones de cianuro, tiourea, y tiosulfato, entre las que se encuentra el uso de resinas por el proceso de intercambio iónico.

1.2 JUSTIFICACION

El desarrollo de un proyecto minero exige el uso intensivo de tecnología.

Las variadas alternativas tecnológicas para el desarrollo de un proyecto requieren evaluaciones de laboratorio y pruebas piloto que demuestren su factibilidad.

A lo largo de los últimos años el precio del oro ha sido muy variable. Tal como se muestra en el siguiente cuadro:

Figura N°. 1.1. Variación del precio del oro a lo largo de los últimos 10 años

Se puede apreciar la gran volatilidad en su precio.

1.3 DEFINICION DEL PROBLEMA

El desarrollo de un proyecto minero exige el uso intensivo de tecnología. En el procesamiento de minerales, las variadas alternativas tecnológicas para el desarrollo de un proyecto requieren evaluaciones de laboratorio y pruebas piloto que demuestren su factibilidad.

El vertiginoso avance de la tecnología obliga a un permanente monitoreo de las innovaciones y su incorporación a los procesos metalúrgicos. En este contexto, la tecnología es considerada un factor estratégico en el desarrollo de los proyectos mineros.

Así mismo en las plantas concentradoras aún es factible incrementar la eficiencia en un número significativo de operaciones de conminución, flotación y cianuración de minerales.

El país dispone de un conjunto de entidades y profesionales con alta capacidad para el desarrollo y adaptación de modernas tecnologías en el procesamiento de minerales, en beneficio de los nuevos proyectos mineros.

1.3.1 FORMULACION DEL PROBLEMA PRINCIPAL

¿Es viable el uso de intercambio iónico con resinas en la extracción selectiva de oro en las soluciones alcalinas de cianuración?

1.3.2 FORMULACION DEL PROBLEMA ESPECIFICO

- ¿Qué factores afectan la etapa de extracción?
- ¿Cuáles son los beneficios de usar las resinas sintéticas?

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar las variables del proceso de extracción selectiva de oro a partir de soluciones alcalinas de cianuración.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Evaluar las características básicas que afectan la etapa de extracción.
- ✓ Analizar la selectividad de la resina para iones aurocianuro.

- ✓ Evaluar las variables de pH y concentración de reactivos.

1.5 HIPOTESIS

Es posible realizar la extracción selectiva de oro a partir de soluciones alcalinas de cianuración.

1.6 FUNDAMENTACION TEORICA

Las resinas son sustancias susceptibles a intercambiar iones de su estructura por otros iones de una solución que está a su alrededor en cantidades estequiométricas iguales.

Se puede presentar dos tipos de intercambio iónico:

a) Lecho de resina intercambiadora de aniones: Se reemplazan M^- (CN^-, SO_4^{-2}) por OH^-.

b) Lecho de resina intercambiadora de cationes: Se reemplazan metales M^+ por H^+.

Los intercambiadores de iones están hechos a base de poliestireno reticulados con divinibenceno (DVB). Es decir, es una estructura tridimensional de elevado peso molecular. Para intercambiar cationes la resina ácido fuerte se sulfona.

Para intercambiar cationes por medio de resinas base débil, en lugar de estireno se usa ácido acrílico.

Las resinas intercambiadoras son insolubles en ácidos concentrados, bases y sales son resistentes a agentes oxidantes y reductores.

Son térmicamente estables y de elevada capacidad de intercambio. Cada resina de intercambio iónico trabaja a un determinado rango de pH.

1.7 UBICACIÓN Y ACCESIBILIDAD.

La Planta de Beneficio Laytaruma se encuentra ubicada en la margen izquierda de la quebrada Acaville a una distancia de 18 Km del pueblo de Jaquí, políticamente la zona de estudio está ubicada en el fundo denominado Laytaruma, en el distrito de Sancos, provincia de Lucanas, departamento de Ayacucho. (Ver Plano de Ubicación)

Se accede al área del proyecto desde la ciudad de Lima, a través de la Panamericana Sur hasta el kilómetro 572, desde el cual se accede a través de una vía afirmada de 44 km hasta la zona del proyecto, de acuerdo a lo mostrado en la siguiente tabla:

Tabla Nª 1.1. Acceso al área del proyecto

TRAMO	DIST. (KM.)	VÍA	TIEMPO (HORAS)	DIST. DESDE LIMA(KM.)
Lima – Yauca	5725	Carretera asfaltada	7	572
Yauca – Jaqui	23	Carretera afirmada	1	595
Jaqui – Laytaruma	21	Carretera afirmada	1	616

Fuente: Ministerio de Transportes y comunicaciones.

Minera Laytaruma S.A. en su calidad de pequeño productor minero desarrolla sus actividades de tratamiento de minerales auríferos en su Planta de Beneficio Laytaruma, en la actualidad recibe mineral y relave de diversas operaciones mineras cercanas y de otras zonas del país que se transportan en camiones de 5 TM hasta 18 TM de capacidad, el mineral y relave se procesa en la planta de beneficio por cianuración de minerales auríferos, con recuperación del oro por el proceso de carbón en pulpa, desorción electrolítica, electrodeposición y fundición, obteniéndose el oro doré.

La aprobación del título de la concesión de beneficio "Laytaruma" a Minera Laytaruma S.A. con 12 hectáreas de extensión, se realizó con Resolución Directoral Nº 033-96 EM/DGM del 02 de Setiembre de 1996, autorizándose el funcionamiento de la planta de beneficio "Laytaruma" a la capacidad de 80 TMD, servicios auxiliares, así como el uso de aguas y vertimiento de residuos industriales.

Minera Laytaruma S.A. ha presentado a la Dirección General de Minería la solicitud de ampliación del área de la concesión de beneficio "Laytaruma" de 23.83 hectáreas de extensión de terreno superficial para construir el depósito de relaves e instalaciones auxiliares y complementarias, para su disposición

final de relaves provenientes de la planta de beneficio que se encuentra instalada a una capacidad de tratamiento de 80 TM/día.

Actualmente la concesión de Beneficio "Laytaruma" que inicialmente fue de 12 hectáreas, con la ampliación de la concesión de beneficio de 23.85 hectáreas, comprende un total de 35.85 Hás, cuyas coordenadas UTM de los vértices de la poligonal que encierra el área se presentan en el siguiente cuadro: (Ver Plano de Componentes del Proyecto).

Tabla Nª 1.2. Coordenadas UTM - Concesión de Beneficio Laytaruma

Vértice	Norte	Este
V 1	8'296,264.18	575,512.97
V 2	8'296,014.17	575,712.50
V 3	8'295,315.60	574,837.25
V 4	8'295,565.60	574,637.72

Se ha realizado el Estudio de Impacto Ambiental del Nuevo Depósito de Relaves el mismo que ha sido presentado ante la Dirección General de Asuntos Ambientales Mineros y aprobado, estando actualmente en construcción.

Mediante Informe Nº 295-2006- MEM-DGM/PDM y Resolución Nº 673 – 2006 MEM-DGM/V del 29 de mayo del 2006 se aprueba el Proyecto del "Depósito de Relaves Laytaruma", autorizándose la construcción y acondicionamiento del mencionado depósito de relaves, para que se ejecute dentro de los plazos indicados en el cronograma presentado.

Normatividad Legal

A continuación, se enumeran las principales Normas Legales aplicables al proyecto:

- Constitución Política del Perú (1993)
- Ley 28611: Ley General del Ambiente
- Ley del Consejo Nacional del Ambiente. Ley N° 2641 0.
- Ley General de Salud. Ley N° 26842.

- Ley General de Aguas. Ley N° 17752.
- D.S. N° 014-92-EM: Texto Único Ordenado (TUO) de la Ley General de Minería sobre Medio Ambiente. Título Décimo Quinto
- D.S. N° 016-93-EM: Reglamento Ambiental para las Ac tividades Minero Metalúrgicas (Diciembre 1993).
- Ley Nº 27651: Ley de Formalización y Promoción de la Pequeña Minería y la Minería Artesanal. (24 de Enero del 2002).
- D.S. Nº 013-2002-EM: Reglamento de la Ley de Formalización y Promoción de la Pequeña Minería y la Minería Artesanal.
- Ley 28090 Ley que Regula el Cierre de Minas (13 de Octubre del 2003)
- R. M. N° 011–96-EM/VMM. (13 de Enero de 1996)
- R.M. N° 315-96-EM/VMM. Julio 1996.
- D.S. Nº 046-2001-EM.-Reglamento de Seguridad e Higiene Minera. (26 de Julio del 2001)
- D.S. Nº 074-2001-PCM. Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire. (22 de Junio del 2001)
- D.S. Nº 085-2003-PCM: Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Ruidos. (24 de Octubre del 2003)
- Ley Nº 27314, Ley General de Residuos Sólidos. (22 de Julio del 2004).
- D.S Nº 057-2004-PCM: Reglamento de la Ley General de de Residuos Sólidos.
- Resolución Ministerial 596-2002-EM/DM: Reglamento de consulta y participación ciudadana en el procedimiento de aprobación de los estudios ambientales en el sector energía y minas. (20 de Diciembre del 2002)
- D.S. N° 042-2003-EM, Establecen compromiso previo como requisito para el desarrollo de actividades mineras y normas complementarias.

1.8 GEOLOGÍA

En el área de estudio afloran rocas de origen sedimentario, conformadas generalmente por rocas areno arcillosas de tonalidades ligeramente rojizas debido a la oxidación. Las rocas existentes conforman un heterogéneo conjunto de rocas sedimentarias metamórficas e ígneas y constituyen el batolito de la

costa. La subcuenca Acaville en la que se ubica el proyecto, se encuentra dentro del batolito de la costa a partir de 323 m.s.n.m. hasta las estribaciones de la cadena andina aproximadamente a 4,270 m.s.n.m.

La geología estructural del área se encuentra caracterizada por la presencia de fracturas y fallas que en algunos casos se hallan mineralizadas por minerales de oro. (Se presenta en la Sección Planos el correspondiente Plano Geológico del área).

La zona se encuentra conformada por un heterogéneo conjunto de rocas sedimentarias, metamórficas e ígneas (intrusitas y extrusivas). Las rocas sedimentarias están representadas por calizas, areniscas, diatomitas, alternancia de sedimentos finos con material volcánico, etc. Las rocas metamórficas están representadas por cuarcitas, mármol y gneis. Las rocas igneas intrusitas comprenden principalmente unidades de composición granitoide que forman parte del batolito andino que aflora en esta parte del país y del batolito de San Nicolás. Las rocas igneas extrusivas consisten en derrames, tufos, etc., que cubren total o parcialmente estructuras y rocas más antiguas.

1.9 SISMICIDAD

El área del proyecto se encuentra ubicada en la zona 3 que corresponde a sismicidad alta, característica que proviene de los sismos provenientes principalmente de las fallas antiguas de la placa oceánica de Nazca, zona de subducción.

1.10 AMBIENTE SOCIOECONÓMICO

El pueblo de Sancos es la capital del distrito del mismo nombre, se encuentra en la provincia de Lucanas, las actividades desarrolladas por Minera Laytaruma no impactan en el ambiente físico y biológico, su población está dedicada a la agricultura y ganadería, cuenta con servicios de educación, salud, etc.

El paraje Laytaruma en el que se emplaza el proyecto pertenece al distrito de Sancos en la provincia de Lucanas en el departamento de Ayacucho, de acuerdo a la ubicación política actual, sin embargo está registrado jurisdiccionalmente en el departamento de Arequipa, tal como se aprecia de los resultados del Censo Nacional de Población y Vivienda de 1993 en la que se

registra a Laytaruma como un centro poblado rural del departamento de Arequipa, adicionalmente se encuentra en el área de influencia del proyecto el centro poblado de Jaqui. Las características poblacionales del fundo Laytaruma de acuerdo al último censo son las siguientes: cuenta con una población de 96 habitantes. La actividad minera es la principal actividad del área seguida de laagricultura que se concentra en gran medida en las actividades del fundo.

Centro Poblado de Jaqui.- Es la capital del distrito de Jaqui, se encuentra ubicado en la jurisdicción de provincia de Caravelí. La actividad Principal de este centro poblado es el comercio y la agricultura, en él se concentran los servicios que se prestan a la comunidad en el aspecto educativo y de salud contando respectivamente con un centro educativo y una posta médica.

a). Población Distrital de Jaqui.

Población total : 2,498 habitantes.

Hombres : 1,548 habitantes.

Mujeres : 950 habitantes.

b). Características Poblacionales.

En este contexto se tiene la información de la población urbana y rural:

Población total : 2,498 habitantes.

Población Urbana : 2,016 habitantes.

Población Rural : 482 habitantes.

c). Nivel de Educación alcanzado.

Primaria : 996 habitantes.

Secundaria : 799 habitantes.

Superior universitaria : 75 habitantes.

Superior No universitaria : 74 habitantes.

d). Condición de Actividad (6 años y más).

Económicamente activa	: 1,206 habitantes
Ocupada	: 1,175 habitantes
Desocupada	: 31 habitantes
Económicamente No activa	: 904 habitantes

Los sectores de actividad económica más resaltantes son el de minería con 445 habitantes, seguida de agricultura con 269 habitantes, 112 habitantes dedicados al comercio, 26 habitantes con ocupación en el sector industria y 3 habitantes en actividades relacionadas a la salud.

1.11 RESERVAS

La empresa tiene 2 formas de acopiar mineral aurífero: siendo básicamente la de acopio de mineral, que consiste en la compra de mineral a los mineros formales que existe en el Perú empleando el método de prestar recursos mineros, orientación técnica, económico que necesita el minero a cambio ellos venden su mineral a la empresa.

Básicamente nuestra reserva de materia prima se debe a la buena atención que les brindamos a nuestros clientes los cuales nos proporcionan así reservas mineras.

CAPITULO II
MARCO TEORICO

2.1 DEFINICIÓN DE INTERCAMBIO IONICO

El intercambio iónico es una reacción química reversible, que tiene lugar cuando un ion de una disolución se intercambia por otro ion de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Este proceso tiene lugar constantemente en la naturaleza, tanto en la materia inorgánica como en las células vivas.

Por sus propiedades como disolvente y su utilización en diversos procesos industriales, considerando que el agua acostumbra a tener muchas impurezas y contaminantes, que las sales metálicas se disuelven en el agua separándose en iones, cuya presencia puede ser indeseable para los usos habituales del agua y además, el creciente interés por el medio ambiente que impone establecer tratamientos eficaces que eviten el deterioro de la calidad de las aguas, especialmente por el vertido de efluentes industriales altamente contaminados, podemos considerar entre todos los tratamientos posibles: el intercambio-iónico.

2.2 ANTECEDENTES DEL INTERCAMBIO IONICO

Las propiedades como intercambiadores iónicos de algunas arcillas y minerales se conocen desde el siglo XIX y se atribuye la primera observación del fenómeno a Thompson y Way, cuyos estudios con distintas muestras de suelos agrícolas fueron publicados en 1850. En sus experimentos pasaron una disolución de sulfato o nitrato amónico a través de diversas muestras de arcilla

procedente de suelos agrícolas, observando que el filtrado obtenido contenía iones calcio en lugar de iones amonio. Esta afinidad de algunos suelos por el ion amonio frente otros cationes, en este caso el calcio, los hacía más adecuados para su uso agrícola. La importancia de estos resultados en cuanto al fenómeno de intercambio iónico, no fue comprendida en su totalidad hasta que Henneberg y Stohmann y Eichhorn, demostraron la reversibilidad del proceso en 1850.

Más adelante, en 1870, los estudios de Lemberg sobre la capacidad intercambiadora de las zeolitas ampliaron los conocimientos en estos procesos de intercambio. De hecho, las zeolitas son un ejemplo clásico de minerales con capacidad intercambiadora, y ya en 1927 se empleó la primera columna de zeolita mineral para eliminar iones calcio y magnesio que interferían en la determinación del contenido en sulfato del agua.

Una etapa intermedia en la evolución del intercambio iónico fue el reconocimiento de las propiedades intercambiadores de varios materiales orgánicos, como el carbón sulfonado. Este material presentaba un grupo funcional capaz de intercambiar cationes de modo reversible y además operaba en un rango de pH mayor que los silicatos de aluminio, de 1 a 10, por lo que resultaba ser aplicable a un número mayor de procesos industriales. El inconveniente del carbón sulfonado era que su capacidad de intercambio era aún menor que la de los silicatos de aluminio.

La aportación más importante al desarrollo del intercambio iónico fue la síntesis de resinas orgánicas, realizada en 1935 por los químicos Basil Adams y Eric Holmes del Departamento de Investigación Científica e Industrial (Reino Unido). Desarrollaron polímeros orgánicos que imitaban a las zeolitas mediante la reacción de condensación entre el fenol y el formaldehído. Sustituyendo el fenol por derivados de éste, como fenoles polihídricos o por diaminas aromáticas, se dio paso a las resinas de intercambio catiónicas o aniónicas. Posteriormente, Holmes produjo una resina catiónica fuerte a partir del ácido fenolsulfónico. Las primeras resinas Amberlita (Rohm y Hass) y Dowex (Dow Chemical Co) se basaban en esta química.

A finales de la II Guerra Mundial, se desarrollaron polímeros intercambiadores de iones sintetizados mediante reacciones de adición, cuya estabilidad química y térmica era mayor que las resinas de condensación. El pionero de este

trabajo fue Gaetano D'Alelio, que incorporó grupos de ácido sulfónico a un polímero de estireno entrecruzado con divinilbenceno (copolímero estireno-divinilbenceno), dando lugar a las resinas catiónicas de ácido fuerte. Unos años más tarde, en 1947, McBurney produjo las resinas aniónicas de base fuerte, cuyo grupo funcional era un amino cuaternario. El uso del copolímero estireno-divinilbenceno como matriz para enlazar grupos con capacidad intercambiadora, supuso una tremenda expansión en los procesos de intercambio iónico. De hecho, la mayoría de las resinas que se emplean actualmente tienen como matriz este copolímero.

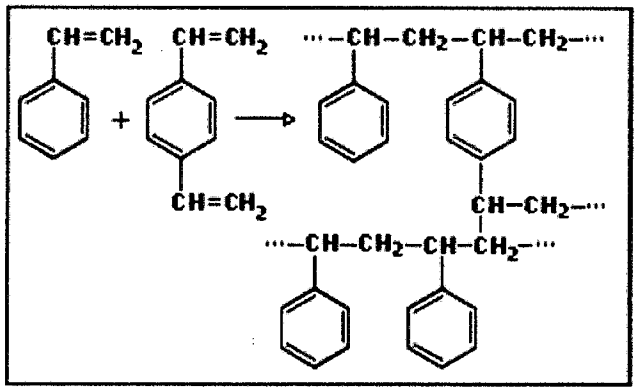


Figura N°. 2.1. Síntesis del copolímero estireno-divinilbenceno

Un paso más en el desarrollo de los intercambiadores iónicos fue la búsqueda de especificidad. En 1948, Skogseid produce la primera resina específica para un metal, potasio, y a partir de este momento los investigadores basaron sus esfuerzos en incorporar a la matriz de la resina distintos grupos funcionales que aumentasen su selectividad por un determinado compuesto, desarrollando así las resinas quelatantes.

Desde entonces se ha continuado la investigación y el desarrollo en nuevas estructuras poliméricas (macro porosas, poli acrílicas, tipo gel) dando lugar a una serie de modernas resinas de intercambio iónico, cuyo empleo en el campo de aplicaciones industriales ha sido enorme.

2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS INTERCAMBIADORES IÓNICOS

Los intercambiadores iónicos forman un grupo de materiales muy heterogéneo, cuya única característica común es que contienen una carga eléctrica fija capaz

de enlazar a iones de carga opuesta. Se clasifican en dos grandes grupos: intercambiadores orgánicos e intercambiadores inorgánicos. Ambos grupos incluyen materiales sintéticos y naturales.

2.3.1 INTERCAMBIADORES IÓNICOS INORGÁNICOS

Naturales: Son aluminosilicatos como zeolitas, arcillas minerales y feldespatos.

Sintéticos: Generalmente se pueden subdividir en las siguientes categorías:

- Óxidos metálicos hidratados, Ej. Óxido de titanio hidratado, ácido poliantimónico.
- Sales insolubles de metales polivalentes, Ej. Fosfato de titanio.
- Sales insolubles de heteropoliácidos, ej. Molibdofosfato amónico.
- Sales complejas basadas en hexacianoferratos insolubles.
- Zeolitas sintéticas.

Las zeolitas y las arcillas son minerales de aluminosilicatos ampliamente distribuidos en la corteza terrestre. Algunas proceden de la erosión de las rocas, otras aparecen como depósitos sedimentarios y, por último, algunas tienen origen volcánico.

Las zeolitas son sólidos micro porosos con una estructura cristalina bien definida. La unidad constructora básica es el tetraedro TO_4 (donde T=Si, Al, B).

Las unidades TO4 más comunes son SiO_4^{-4} y AlO_4^{-5}. La fórmula general de las zeolitas se puede escribir como:

$$\mathbf{M_{a/n}[(AlO_2)a(SiO_2)b]\cdot xH_2O}$$

La capacidad de intercambio de cationes de las zeolitas proviene de la carga negativa que lleva asociada la unidad AlO_4. Cuando n Al^{3+} sustituyen a Si^{4+}, es necesario un contracatión M^{n+} para neutralizar la carga negativa resultante. El contracatión M suele ser el ion Na^+ o H^+ (en cuyo caso la zeolita constituye un ácido sólido) y tienen la particularidad

de ser fácilmente reemplazables por otros cationes que puedan difundir a través de los canales de la zeolita.

Las arcillas minerales son aluminosilicatos estructurados en capas bidimensionales. Están formadas por una capa resultado de combinar tetraedros de SiO_4 y otra capa resultado de combinar octaedros de Al unido a seis oxígenos o a seis grupos OH. Ambas capas se unen entre sí compartiendo oxígenos. La capacidad de intercambiar cationes es resultado de la sustitución del Si^{4+} por el Al^{3+} en la capa tetraédrica, lo cual supone un exceso de carga negativa que es contrarrestado por cationes susceptibles de ser reemplazados.

Las zeolitas tienen una estructura de poro rígida, mientras que las estructuras en capa de las arcillas minerales tienen cierta elasticidad dependiendo en que forma iónica se encuentre el mineral. En ambas, zeolitas y arcillas, las propiedades de intercambio iónico se basan principalmente en la densidad de carga y en el tamaño de poro.

2.3.2 INTERCAMBIADORES IÓNICOS ORGÁNICOS

2.3.2.1 RESINAS ORGÁNICAS NATURALES

Existen varios polímeros naturales que actúan como intercambiadores iónicos, como celulosa, ácido algínico, chitina, chitosan, dextrano y agarosa, y también derivados de éstos.

Chitina y chitosan son dos polisacáridos naturales que han mostrado excelentes propiedades en la fijación de metales. La chitina es un polímero lineal de alto peso molecular de la N-acetil-D-glucosamina, que abunda en las paredes celulares de algunos hongos y en el caparazón de crustáceos como cangrejos, langostas y langostinos. El chitosan es un derivado de la chitina que se obtiene por hidrólisis de esta última, y consiste en uniones de D-glucosamina. La presencia de nitrógeno en su estructura hace que sean susceptibles de emplearse como polímeros quelatantes de metales.

2.3.2.2 RESINAS ORGÁNICAS SINTÉTICAS

Las resinas sintéticas de intercambio iónico consisten en una matriz polimérica reticulada por la acción de un agente entrecruzante y derivatizada con grupos inorgánicos que actúan como grupos funcionales. Son los materiales más habituales en las aplicaciones de intercambio iónico en la industria. Como ya hemos mencionado, el desarrollo de las resinas sintéticas comenzó con la síntesis de las mismas mediante polimerización con condensación (fenol-formaldehído, epiclorhidrina-amina) y, posteriormente, se sintetizaron mediante polimerización por adición. La mayoría de las resinas comerciales están basadas en la estructura estireno-divinilbenceno, debido a su buena resistencia química y física y a su estabilidad en todo el rango de pH y a la temperatura. También se emplean matrices poliméricas basadas en el ácido acrílico o metacrílico.

2.3.3 TIPOS DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO SEGÚN SU ESTRUCTURA DE RED

• **Tipo gel:** También conocidas como resinas micro porosas ya que presentan tamaños de poro relativamente pequeños. En estas resinas el fenómeno swelling es muy importante, ya que se hinchan en mayor o menor medida en función del porcentaje de agente entrecruzante empleado durante la polimerización y del disolvente en el que se encuentre la resina.

Por ejemplo, una resina con baja proporción de divinilbenceno se hinchará mucho en disolución acuosa, abriendo ampliamente su estructura, lo cual permitirá la difusión de iones de gran tamaño.

• **Resinas macro porosas:** También llamadas macro reticulares. Durante la síntesis de estas resinas a partir de sus monómeros, se utiliza un co-solvente que actúa interponiéndose entre las cadenas poliméricas creando grandes superficies internas. Este disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero. Las perlas tienen una relación área/volumen mayor que las resinas tipo gel, y por tanto, mayor

capacidad de intercambio. La estructura macro reticular favorece la difusión de los iones, mejorando por tanto la cinética de intercambio.

• **Resinas isoporosas:** Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, con lo que aumenta la permeabilidad de los iones en el interior de la red. Son resinas de alta capacidad, regeneración eficiente y de coste más bajo que las resinas macro porosas.

2.3.4 TIPOS DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO SEGÚN EL GRUPO FUNCIONAL

• **Resinas catiónicas de ácido fuerte:** Se producen por sulfonación del polímero con ácido sulfúrico. El grupo funcional es el ácido sulfónico, $-SO_3H$.

• **Resinas catiónicas de ácido débil:** El grupo funcional es un ácido carboxílico -COOH, presente en uno de los componentes del copolímero, principalmente el ácido acrílico o metacrílico.

• **Resinas aniónicas de base fuerte:** Se obtienen a partir de la reacción de copolímeros de estireno-divinilbenceno clorometilados con aminas terciarias. El grupo funcional es una sal de amonio cuaternario, R_4N^+.

• **Resinas aniónicas de base débil:** Resinas funcionalizadas con grupos de amina primaria, $-NH_2$, secundaria, -NHR, y terciaria, $-NR_2$. Suelen aplicarse a la adsorción de ácidos fuertes con buena capacidad, pero su cinética es lenta.

• **Resinas quelatantes:** En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico, ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos. Los átomos más frecuentes son azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo, que forman enlaces de coordinación con los metales. Sus ventajas sobre las demás es la selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de ácido débil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con

un ácido mineral. No obstante son poco utilizadas en la industria por ser más caras que las anteriores y por tener una cinética de absorción más lenta. La resina quelatante más conocida tiene como grupo funcional el ácido iminodiacético.

• **Resinas impregnadas:** Constan de un soporte polimérico que se impregna con una disolución orgánica que contiene a un extractante selectivo a un metal en concreto. Estas resinas tienen un grave inconveniente que es la pérdida de disolvente durante su uso, lo cual reduce su aplicabilidad.

2.4 PRINCIPIOS GENERALES DEL INTERCAMBIO IÓNICO CON RESINAS SÓLIDAS

2.4.1 REACCIÓN DE INTERCAMBIO IÓNICO

Los intercambiadores iónicos son matrices sólidas que contienen sitios activos (también llamados grupos ionogénicos) con carga electroestática, positiva o negativa, neutralizada por un ion de carga opuesta (contra ion). En estos sitios activos tiene lugar la reacción de intercambio iónico.

Esta reacción se puede ilustrar con la siguiente ecuación tomando como ejemplo el intercambio entre el ion sodio, Na^+, que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ion calcio, Ca^{2+}, presente en la disolución que contacta dicha matriz.

$$2R\text{-}Na + Ca^{2+}(aq) \longleftrightarrow (R)_2 - Ca + 2Na^+ + (aq)$$

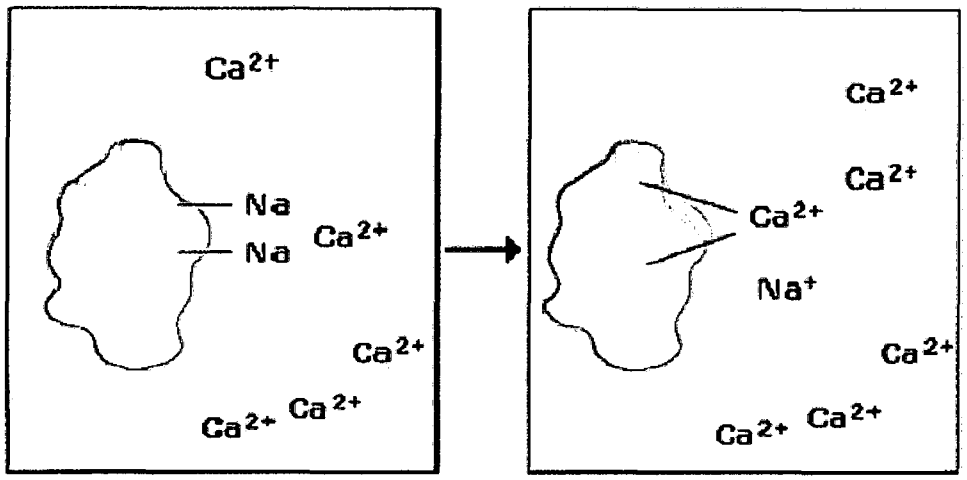


Figura N° 2.2. Esquema de la reacción de intercambio iónico

A medida que la disolución pasa a través de la resina, los iones presentes en dicha disolución desplazan a los que estaban originariamente en los sitios activos. La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad de la resina por un ion en particular, el pH de la disolución si el grupo activo tiene carácter ácido y básico, la concentración de iones o la temperatura.

Es obvio que para que tenga lugar el intercambio iónico, los iones deben moverse de la disolución a la resina y viceversa. Este movimiento se conoce como proceso de difusión. La difusión de un ion está en función de su dimensión, carga electroestática, la temperatura y también está influenciada por la estructura y tamaño de poro de la matriz. El proceso de difusión tiene lugar entre zonas de distinta concentración de iones, de más concentrado a menos, hasta que tengan la misma concentración.

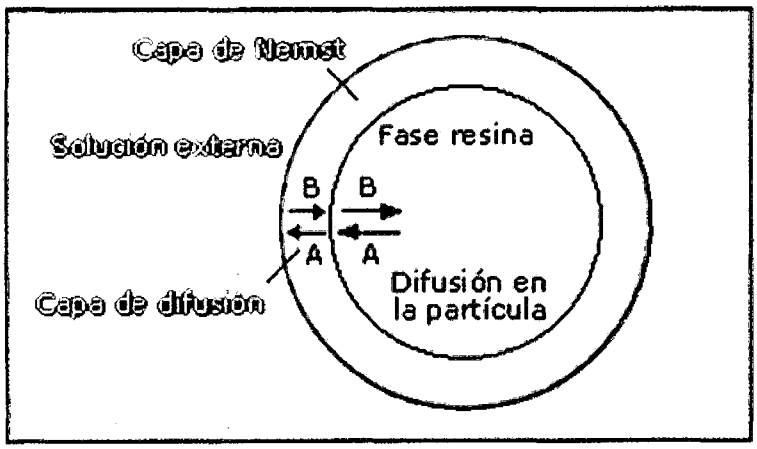


Figura N° 2.3. Esquema del proceso de difusión en el intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico están constituidas por granos de material sólido macromolecular, de carácter polar e insoluble, con un reticulado muy fuerte que presentan una gran superficie interna y tienen aniones o cationes móviles. En esencia, el intercambio iónico es un fenómeno de interfase que comprende un contacto iónico, el desplazamiento y finalmente el desprendimiento y alejamiento del ión móvil. Si el ión móvil es de carga positiva, entonces se tienen resinas catiónicas y si es negativo entonces serán resinas aniónicas.

Una sustancia que actúa como intercambiador iónico está compuesta de una estructura matriz, que es portadora de cargas eléctricas positivas o negativas. Esto es compensado por iones de signo contrario, denominados contra-iones. Los contrapones son libres de moverse dentro de la estructura y pueden ser reemplazados por otros iones del mismo signo, mientras que los iones fijos a la estructura por esencia no son móviles. Los iones del mismo signo que los de la matriz se llaman co-iones.

Cuando la matriz es portadora de iones fijos cargados positivamente, se dice que el intercambiador es aniónico, dado que puede cambiar aniones con los contra-iones. En forma similar, un *intercambiador catiónico* es capaz de intercambiar cationes con sus contra-iones. Las reacciones de intercambio se pueden representar así:

Para un intercambio aniónico:

$$R^+X^- + A^- \longrightarrow R^+A^- + X^-$$

O bien, simplemente:

$$X^- \text{ (resina)} + A^- \text{ (solución)} \longrightarrow A^- \text{ (resina)} + X^- \text{ (solución)}$$

Para un intercambio catiónico:

$$R^-Y^+ + B^+ \longrightarrow R^-B^+ + Y^+$$

O bien simplemente:

$$Y^+ \text{ (resina)} + B^+ \text{ (solución)} \longrightarrow B^+ \text{ (resina)} + Y^+ \text{ (solución)}$$

Si los iones intercambiados son de valencias diferentes, entonces se preservan los balances de cargas y de masa. Por ejemplo, si A^{2-} es intercambiado por X^- y B^{2+} por Y^+, entonces las ecuaciones anteriores pueden ser representadas así:

Para un intercambio aniónico:

$$2X^-(\text{resina}) + A^{2-}(\text{solución}) \longrightarrow A^{2-}(\text{resina}) + 2^{X-}(\text{solución})$$

Para un intercambio catiónico:

$$2Y^+(\text{resina}) + B^{2+}(\text{solución}) \longrightarrow B^{2+}(\text{resina}) + 2Y^+(\text{solución})$$

Los granos de los intercambiadores iónicos pueden compararse con una esponja en que los contra-iones se encuentran flotando en los poros. Cuando la esponja se sumerge en una solución, los contra-iones pueden abandonar los poros y flotar hacia fuera. Con el objeto de preservar la neutralidad eléctrica de la esponja, un número estequiométrico de otros iones ingresa a los poros desde la solución.

Los electrolitos disueltos pueden llegar a removerse completamente desde la solución acuosa, por la vía de intercambiar sus cationes por protones. H^+, y todos los aniones por hidroxilos, OH^- . Esto se puede lograr en un mismo reactor provisto de dos etapas: una parte con resina catiónica y la otra con resina aniónica. También puede ser logrado mediante un solo reactor que contenga una íntima mezcla de partículas de resina catiónica y de resina aniónica.

En general, si se tiene una resina R. con un grupo funcional reactivo uniforme de iones A^+, entonces su forma de sal es RA. En este caso, si la solución contiene otro catión B^- entonces se podrá establecer un equilibrio del tipo:

$$RA + B^+ \text{ <------- > } RB + A^+$$

2.4.2 TERMODINÁMICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO

En la mayoría de los casos de resinas de intercambio iónico modernas, la reacción de intercambio es **reversible**, la posición de equilibrio es **reproducible** y se aplica la ley de acción de masas. Así, para soluciones

diluidas será posible definir una constante de equilibrio, basada en concentraciones en vez de actividades:

$$K = \frac{[RB][A^+]}{[RA][B^+]}$$

Ahora bien, se ha encontrado experimentalmente que la magnitud de la constante de equilibrio, K, depende fuertemente de la naturaleza química de los iones A^+ y B^-. Así como de sus respectivas concentraciones. Así, la resina muestra una preferencia por algunos tipos de iones sobre otros, lo cual da origen al fenómeno de selectividad en la etapa de carga del proceso de intercambio iónico.

La constante de equilibrio, K, relaciona las concentraciones de los iones en la resina y en la solución acuosa. Sin embargo, es muy difícil establecer las actividades de los respectivos iones en la resina. Por esto, para controlar el proceso y determinar cuándo la resina captura o entrega un determinado ion, se prefiere modificar dichos equilibrios observando y actuando sobre el equilibrio que ocurre en la fase acuosa. De esta manera, es posible también remover selectivamente algunos iones, de preferencia frente a otros, mediante una descarga, o elución, controlada y selectiva de la resina.

Como se aprecia, entonces, el intercambio iónico es un proceso que permite dos opciones de **separación/purificación** de una especie iónica frente a las otras que la acompañan, a través de:

a) la posible selectividad en la etapa de carga, lo que depende de la resina misma, y

b) la descarga- o elución - controlada y selectiva de la resina, lo que depende de las características del eluyente usado.

Las resinas con grupos fuertemente ácidos y fuertemente básicos funcionarán bien a cualquier rango de pH. En cambio, las resinas con grupos débilmente ácidos funcionan sólo a elevados valores de pH, mientras que las resinas con grupos débilmente básicos lo hacen sólo a

valores bajos de pH. También es posible encontrar la introducción de otros grupos funcionales, diferentes a los hasta aquí mencionados, los que pueden resultar adecuados para aplicaciones específicas.
En general, las resinas estructuradas a base de granos de poliestireno reticular, presentan las siguientes características generales, que las han hecho ser las preferidas para la mayoría de las aplicaciones y, por lo tanto, las más comunes de encontrar:

• Alta estabilidad a la temperatura de las soluciones (las intercambiadoras fuertemente ácidas < 120°C, sin embargo, las intercambiadoras fuertemente básicas sólo < 40°C).

• Alta estabilidad frente a la mayoría de los solventes y reactivos químicos, aunque los oxidantes fuertes, del tipo ácido nítrico, HNO_3 y permanganato de potasio, $KMnO_4$, pueden causar algunos daños estructurales:
• Presentan sólo un tipo do grupo funcional a la vez;
• El grado de entrecruzamiento puede controlarse a través de la proporción de di- vinil-benceno que se utilice en su preparación.

2.4.2.1 FACTIBILIDAD FUNDAMENTAL DEL INTERCAMBIO IÓNICO

- Las reacciones de intercambio iónico son estequiométricas, es decir que por cada equivalente gramo de iones en solución tomados por la resina, el equivalente gramo de iones es liberado de la resina a la solución.
- Las reacciones de intercambio iónico son generalmente reversibles.
- Todos los grupos de iones activos en una resina de intercambio iónico son considerados accesibles como lugares de intercambio para iones pequeños.
- En general, cualquier compuesto que es soluble y que se ionice es susceptible a intercambio iónico.

- La economía del proceso de intercambio iónico está directamente relacionada a la clase y cantidad de iones intercambiables. Mientras que un problema específico puede solucionarse con esta técnica, la economía puede ser desfavorable.

2.5 CINETICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO

La rapidez depende de cada uno de los siguientes procesos:

1. Difusión de iones desde el seno del líquido hasta la superficie externa de una partícula intercambiadora.
2. Difusión interna de iones a través del sólido hasta el sitio de intercambio.
3. Intercambio de iones.
4. Difusión externa de los iones liberados hasta la superficie del sólido.
5. Difusión de los iones liberados desde la superficie del sólido hasta el líquido.

En algunos casos el intercambio de iones controla la rapidez pero en otros es la velocidad de difusión.

2.6 PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LOS INTERCAMBIADORES IÓNICOS

Capacidad de intercambio: Se define como la cantidad de iones que una resina puede intercambiar en determinadas condiciones experimentales. Depende del tipo de grupo activo y del grado de entrecruzamiento de la matriz y se expresa en equivalentes por litro de resina, o por gramo. (Un equivalente es el peso molecular en gramos del compuesto dividido por su carga eléctrica).

Capacidad específica teórica: Se denomina así al número máximo de sitios activos del intercambiador por gramo. Este valor suele ser mayor que la capacidad de intercambio, ya que no todos los sitios activos son accesibles a los iones en disolución.

Selectividad: Propiedad de los intercambiadores iónicos por la que un intercambiador muestra mayor afinidad por un ion que por otro. La selectividad de una resina por un ion determinado se mide con el coeficiente de selectividad. La selectividad depende de las interacciones electroestáticas que se establezcan entre el ion y el intercambiador y de la formación de enlaces con el grupo ionogénico. La regla principal es que un intercambiador preferirá aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes.

La estructura de poro y la elasticidad del intercambiador también influyen en su selectividad, como ocurre con las zeolitas. Su estructura de poro rígida les permite actuar como tamices moleculares, impidiendo la entrada de ciertos iones sencillamente por su tamaño.

2.7 USOS DEL INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico como proceso se utiliza en diversa ramas de la industria, entre los usos más comunes de este mecanismo tenemos:

• **Tratamiento de Aguas:** Ablandamiento intercambio-base; Intercambio ión-hidrógeno; desionización del agua; Operaciones de cama turbulenta; Ablandamiento de agua de mar para producción de agua fresca.

• **Métodos Para Desalinizar Agua Salada**: emplea un intercambiador de cationes de ácido débil y un intercambiador aniónico de base fuerte en camas separadas.

• **Procesos de Radioisótopos:** el intercambio iónico a escala de laboratorio ha jugado un importante rol en el descubrimiento e identificación de elementos transuránicos y muchos de los productos de fisión nuclear.

• **Hidrometalurgia:** Recuperación, concentración y separación basada en los complejos aniónicos CN^-, $SO_4^=$, o Cl^-, de metales preciosos; Concentración de Cu de soluciones de lixiviación de H_2SO_4 y agua de mina; Concentración de Zn a partir de desechos ácidos de rayón y de

$Zn(CN)_2^=$ de los desechos alcalinos de galvanoplastia; separación de Ba del Pb; separación del Sr del Co, Cu, Fe, Ni y V; separación del Ra del Ba.

• Procesos Farmacéuticos, Alimenticios y en químico-orgánicos.

2.8 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN METALURGIA EXTRACTIVA

2.8.1 RESINAS USADAS EN LA RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES CIANURADAS.

Las resinas sintéticas las podemos obtener por polimerización o poli condensación y desde que el Oro en las soluciones cianuradas está en forma de un complejo aurocianuro, $Au(CN)_2^-$, las resinas que se emplearán para la recuperación de este complejo deberán ser aniónicas tanto débiles como fuertes y ellas son las que se explican a continuación pero es interesante mencionar que las resinas catiónicas ácidas fuerte pueden usarse con el complejo oro tiourea pero su uso mayoritario es en metales con el Ni, Zn, Cu, etc.

2.8.1.1 RESINAS SINTÉTICAS ANIÓNICAS DE POLI CONDENSACIÓN:

Partiendo de una amina aromática como la m-fenilén-diamina y por condensación con formaldehído (que reacciona sobre el núcleo y sobre el grupo $-NH_2$, B.A. Adam y E.L. Homes sintetizaron en 1935 la primera resina de este tipo la cual tiene una composición no muy bien definida.

2.8.1.2 RESINAS SINTÉTICAS ANIÓNICAS DE POLIMERIZACIÓN:

Con el desarrollo de los intercambiadores aniónicos tipo estireno, se hizo un gran avance obteniéndose ventajas importantes ya que se pueden sintetizar resinas mono funcionales tanto básicas fuertes como débiles y el grado de reticulación puede ajustarse de una manera relativamente simple y reproducible, sin afectar las fuerzas básicas de los grupos iónicos. En contraparte, muchos de los polímeros que fueron condensados inicialmente son poli funcionales y tanto su reticulación

como las fuerzas básicas son dependientes entre sí ya que el grupo amino toma parte en la condensación.

En este punto cabe recordar el concepto de reticulación la cual es la formación de una molécula tridimensional mediante un agente reticulante. El grado de reticulación en un polímero estireno DVB se refiere a la fracción de DVB que contiene.

De esta manera una resina con 4% de reticulación tiene 4% de DVB y 96% de estireno y otros monómeros monovinilicos.

Las resinas tipo gel se producen con 8% de DVB, mientras que las de macro poros van desde 15 a 30 % de DVB.

Las resinas aniónicas de polimerización tienen ventajas sobre las de poli condensación al poseer una estabilidad que no posee las fenoplásticas y frecuentemente una mayor capacidad de intercambio, a su vez, las resinas polimerizadas se preparan en suspensión, con lo que obtienen formas esféricas de tamaños uniformes (que las hacen más manejables), mientras que las de poli condensación son irregulares al obtenerse mediante trituración y tamizado de un bloque sólido.

La mayoría de los intercambiadores aniónicos se obtienen cuando el poliestireno con 6-8 % de divinilbenceno (DVB) se clorometila para obtener así un esqueleto aromático con una cadena lateral, en donde la introducción de una función amina es más fácil que en el núcleo, y donde puede presentar las propiedades de una base fuerte. En los intercambiadores aniónicos, los grupos iónicos funcionales pueden variarse sistemáticamente introduciendo diferentes sustitutos a los átomos de nitrógeno, fósforo, y azufre. Esta versatilidad es una gran ventaja para estas resinas pero por otro lado no poseen la estabilidad química ni térmica de los intercambiadores catiónicos.

Bases débiles: El derivado clorometilado intermedio da resinas básicas débiles con grupos aminos primarios, secundarios y terciarios por reacción con el amoniaco o bien con aminas primarias (metilaminas) o secundarias (dimetilaminas).

Adicionalmente a estos grupos aminos, se puede utilizar la trialkilguanidina, la cual da características propias a las resinas en la cual el ion hidroxilo es el que se intercambia con el anión aurocianuro.
La capacidad de cambio de estas resinas depende del número de grupos iónicos introducidos a lo largo de la condensación. Si se parte de la dimetilamina, la capacidad puede variar entre 3 a 3.5 meq/gr. En el caso de la poliamina, una de las más empleadas es la tetraetilenpentamina.
Conviene destacar que con las aminas primarias y secundarias la condensación puede ir acompañada de una reticulación suplementaria o reticulación con cuaternización si es que dos grupos clorometilos CH_2Cl de dos núcleos vecinos reaccionan sobre el mismo nitrógeno $NHCH_3)_2$; Siendo una consecuencia de esto la presencia de grupos amonio cuaternarios. Las resinas de poliestireno aniónicas débiles tienen la ventaja de tener una mayor estabilidad térmica, y pueden emplearse generalmente hasta los 100°C.

Resinas Mixtas

Estas resinas son aquellas resinas básicas débiles que han sufrido una reticulación suplementaria. Las resinas débiles que posean un contenido básico fuerte entre 12 a 16 % y estén bien distribuidos en la matriz, darán una excelente selectividad por el oro y plata pero esta selectividad decrece con el incremento de lugares básico fuertes.

Las resinas base fuerte tienen alta capacidad y velocidad de carga, pero tienen pobre selectividad (debido a la presencia de metales base) y son difíciles de eluir. Las resinas básicas débiles son más selectivas y más fáciles de eluir pero tienen menor capacidad de carga (25-50 % de las de base fuerte) y las velocidades de extracción son menores.
Existen algunos tipos de resinas de base débil pero con algunas propiedades de base fuerte, se obtienen por la presencia de pequeñas cantidades (10-15 %) de aminas cuaternarias, siendo estas últimas las óptimas para la extracción de oro.

2.9 MECANISMO QUÍMICO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES CIANURADAS POR INTERCAMBIO IÓNICO

2.9.1 EXTRACCIÓN

Las resinas aniónicas de base fuerte contienen grupos funcionales aniónicos cuaternarios que son sitios activos con cargas positivas fijas (protonadas) y que al contacto con la solución de lixiviación, se extrae el $Au(CN)_2^-$ por intercambio con el contraión (X^-) y la formación de un par iónico. Esta reacción en general no depende del pH y es por eso que en nuestro caso particular esto no revierte un mayor problema al usarse un pH elevado.

$$NR_3^+ X^- + Au(CN)_2^- \Leftrightarrow NR_3^+ Au(CN)_2^- + X^-$$

Entre los aniones que comúnmente se encuentran en la solución de cianuración, aparte del $Au(CN)_2^-$,se encuentra el $Ni(CN)_4^{-2}$, $Co(CN)_6^{-3}$, $Zn(CN)_4^{-2}$, $Cu(CN)_4^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$ y $Fe(CN)_6^{-3}$ de manera que también serán extraídos por la resina de base fuerte. Algunos aniones ejercen un efecto competitivo con respecto al complejo aurocianuro y por lo tanto desplazan a este de su lugar en la resina de manera que afectan la capacidad de carga.

Esta propiedad es usada como medio para la descarga de la resina tal como se verá posteriormente. Los aniones que ocasionan este efecto competitivo son complejos de cobre ($(CuCN)_4^{-3}$), complejos de fierro ($Fe(CN)_6^{-3}$) y complejos de zinc ($Zn(CN)_4^{-2}$). La composición de la solución también afecta la carga de la resina. De esta forma algunos cationes como el Zn, Ni, Co y aniones como CO_3^{-2}, Cl^-, SO_4^{-2} se cargan en la resina, compitiendo con el complejo aurocianuro.

Los grupos funcionales en las resinas básicas son neutros y deben ser protonados antes de poder interactuar con los aniones aurocianuro ya que se suministran en forma de base débil. Las propiedades de intercambio iónico de estas resinas están gobernadas por el pH de la solución en contacto con la resina. La activación de la resina de base débil se produce a un pH menor que el pKa del grupo funcional de amina terciaria, por ello,

antes de que se use la resina, es necesario que el valor del pH de la pulpa sea reducido bajo el pKa de la resina, para alcanzar la máxima extracción.

$$NR_2 + HX \rightarrow NR_2\,H^+X^- \qquad pH < pka$$

El pka es el pH al cual el 50 % de los grupos funcionales de la resina están protonados y este valor para las resinas básicas débiles varía entre 10 y 11, esto no tiene ningún problema ya que las soluciones de cianuración están en el mismo rango, pero hace unos años, el pka para resinas débiles variaba entre 6 a 8 de manera que había una reversión en el equilibrio de la reacción de activación, quedando la resina en forma de "base libre". Esto último fue uno de los mayores problemas en la aplicación de resinas básicas débiles, ya que requería que el pH de la solución cianurada en contacto con la resina estuviera en un rango en donde la reacción de activación se orientara hacia la derecha.
En una solución ácida, el equilibrio va hacia la derecha y la resina se comporta como una resina básica fuerte durante la extracción del aurocianuro.

$$pH \leq pka$$

Por otro lado, las guanidinas son bases orgánicas muy fuertes que poseen una basicidad intermedia entre las que proporcionan las aminas simples y las aminas cuaternarias, con un pKa entre 12 y 13.5.
Debido a la basicidad intermedia entre las que proporcionan las aminas simples y las aminas cuaternarias, con un pka entre 12 y 13.5.
Debido a la basicidad del grupo guanidina, este es capaz de extraer un protón del agua para formar un catión guanidina y un anión hidroxilo a pH entre 10 y 11.5 como se muestra a continuación:

$$G_{(org)} + H_2O \Leftrightarrow GH^+OH^-_{(org)}$$

$$GH^+OH^-_{(org)} + Au(CN)_2^- \Leftrightarrow GH^+\,Au(CN)_2^-{}_{(org)}\,OH_{(aq)}$$

La resina de intercambio iónico también adsorbe el cianuro libre de la solución según:

$$NR_3^+Cl^- + NaCN \Leftrightarrow NR_3^+CN^- + NaCl$$

2.9.2 SELECTIVIDAD DE LA RESINA

Se entiende por selectividad a la preferencia que tiene la resina por un determinado ión. La selectividad depende de varios factores, encontrándose que con la temperatura varia levemente mientras que la variable presión aún no ha sido investigada ya que la tecnología no lo ha requerido.

La resina de base fuerte tiene mayor afinidad por aniones pequeños y de forma lineal; en esto también influye la estructura de las resinas, de manera que la separación de las cargas en la estructura determinará la preferencia de la resina por un anión monovalente sobre otro multivalente aun cuando estos sean altamente polarizables. Así un anión bivalente requerirá dos grupos cargados positivamente juntos y a medida que la separación entre estos grupos aumenta, la afinidad por este anión disminuirá mientras que la afinidad por el anión monovalente no será afectada ya que solo se necesita un grupo para adsorberlo.

Adicionalmente, para las resinas de base fuerte, la capacidad de polarización de los aniones está relacionada con su tamaño por lo tanto para dos aniones con igual carga y forma, el más grande será más polarizable y al tener mayor polarización se enlazará con mayor fuerza formando un par iónico. Las aminas simples no son buenas extractantes de oro ya que no son lo suficientemente básicas para ser protonadas, es decir, tener sitios activos con cargas positivas fijas al pH de la solución proveniente de la cianuración, mientras que las aminas cuaternarias, por su parte, son bases extremadamente fuertes ya que poseen una carga positiva permanente, esto permite que estas resinas adsorban fuertemente al complejo aurocianuro.

La carga catiónica en la guanidina protonada (catión guanidina) es más larga y sus cargas positivas son más difusas en comparación con el punto de carga asociado con el grupo funcional amino cuaternario. Mientras que

la protonación para estas últimas ocurre en solo uno de los tres nitrógenos, en el grupo funcional de guanidina, la carga positiva es distribuida sobre todos los nitrógenos y el átomo de carbón central; lo que le da una gran selectividad para el aurocianuro en comparación con las resinas básicas fuertes.

2.9.3 REGENERACIÓN

La resina debe volver a convertirse a su forma Cl^-, SO_4^{-2} antes de volver a la adsorción. Esto se realiza comúnmente con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico lo que implica la destrucción del cianuro de Zinc y con lo que se logra una alta eficiencia. Cuando se utiliza el thiocianato, la resina se regenera con sulfato férrico y el thiocianato se recupera mediante precipitación de fierro con hidróxido férrico.

$$[NR_3^+]_2Zn(CN)_4^{-2} + 4HCl \rightarrow 2NR_3^+Cl^-ZnCl_2 + 4HCN$$

$$[NR_3^+]_2Zn(CN)_4^{-2} + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NR_3^+HSO_4^- + ZnSO_4 + 4HCN$$

$$2NR_3^+SCN^- + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow (NR_3^+)_2SO_4^{-2} + 2Fe(SCN^-)SO_4^{-2}$$

El otro método usado implica una reacción química con tiourea o tiosulfato en donde el complejo aurocianuro se convierte en una tiourea catiónica o complejo tiosulfato el cual ya no estará asociado a la funcionabilidad de la amina cuaternaria catiónica.

$$NR_3^+Au(CN)_2^- + 2SC(NH_2)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow NR_3^+HSO_4^- + 2HCN + [Au(SC(NH_2)_2)_2]^+ HSO_4^-$$

$$NR_3^+ Au(CN)_2^- + 2SC(NH_2)_2 + 2HCl \rightarrow NR_3^+Cl^- + 2HCN + [Au(SC(NH_2)_2)_2]^+ Cl^-$$

Ambos tratamiento necesitan condiciones ácidas lo que trae problemas con el manejo del HCN y cambios de pH que incrementan la degradación de la resina básica fuerte debido al shock osmótico. El gas HCN es colectado y puesto en contacto con NaCN para regenerar NaCN.

La tiourea no re extrae metales básicos entre los que se puede mencionar el fierro y el cobalto y por lo tanto la resina puede ir perdiendo su capacidad.

En soluciones ácidas, el Co cargado sobre la resina puede formar $[Co(CN)_5H_2O]^{-2}$, el cual se polimeriza dentro de la resina envenenándola.

CAPITULO III
DESCRIPCION DE PROCESOS METALURGICOS INDUSTRIALES

3.1 TECNOLOGÍA CONVENCIONAL EN LA EXTRACCIÓN DE ORO

3.1.1 CIANURACIÓN

Las menas de oro generalmente se encuentran en su forma nativa o como aleaciones de oro-plata, teleruros, o diseminadas como una solución sólida en sulfuros. En la mayoría de los casos estas fases pueden existir como inclusiones en minerales tales como pirita, arsenopirita, calcopirita, antimonita, oropimente y regaljar.

En los procesos hidrometalúrgicos se extrae el oro de tales minerales utilizando cianuración, después de un pretratamiento adecuado como trituración, molienda, tostación, oxidación a presión, o bio oxidación, la mena de oro se pone en contacto con una solución de cianuro y el oro se disuelve en presencia de oxígeno. La reacción de lixiviación es la siguiente:

$$2\,Au + 4NaCN + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O \;\text{------}\!\rightarrow\; 2NaAu(CN)_2 + 2\,NaOH$$

Se han estudiado ampliamente los detalles de esta reacción electroquímica y se sabe que la velocidad de reacción está controlada por difusión de CN^- y O_2 a la superficie de oro.

Para mantener un pH 10-11, se agrega cal a la solución de lixiviación. Para evitar la producción de gas HCN, la cual puede ocurrir si disminuye el pH a menos de 9 durante la lixiviación. Las ecuaciones siguientes representan este comportamiento:

$$H^+ + CN^- = HCN\ (aq) \qquad K = 4X10^{-10}$$
$$HCN\ (aq) = HCN\ (g) \quad K = 4X10^{-2}$$

Las reacciones en la lixiviación de plata con cianuro, son esencialmente iguales a la extracción de oro.

La lixiviación de minerales de oro con cianuro se lleva a cabo de dos maneras. La primera, el mineral es triturado y molido a aproximadamente -35 mallas (<0.42 mm), cribado, clasificado, espesado y acondicionado con aire y cal previo al circuito de lixiviación. A esta pulpa se le agrega cianuro (≈ ½ kg / ton) y la lixiviación ocurre en reactores agitados mecánicamente o por medio de aire. El tiempo de residencia en estos circuitos de lixiviación, es generalmente 24 horas. La pulpa puede tratarse para recuperación de oro utilizando el proceso de carbón en pulpa o, puede filtrarse y entonces el licor de lixiviación clarificado se procesa por cementación. El sólido filtrado se envía para disposición de colas o presa de jales. Esta técnica de lixiviación es idónea para menas de oro de alta ley.

El segundo método de lixiviación con cianuro se conoce como "heap leaching" (lixiviación en montones). En esta técnica se hace pasar una solución alcalina de cianuro a través de un lecho de mineral apilado o terrero de lixiviación.

Los terrenos son preparados primeramente triturando el mineral, a un tamaño de partícula de 2.5 – 15 cm. (1 – 6 pulg.). La solución, con los iones aurocianuro se colecta en el fondo del terreno y se envía al circuito de recuperación (técnica utilizada actualmente en la mayoría de las operaciones de lixiviación de oro con cianuro), ya que es adecuada para minerales de baja ley.

Las Figuras 3.1 y 3.2 muestran los diagramas de flujo para la lixiviación en tanques agitados y la técnica de lixiviación en montones,

respectivamente. Comparando estos diagramas se observa que la lixiviación en montones es más sencilla, ya que no se requieren las costosas operaciones de molienda y filtración. Los costos de capital y de operación, serán por lo tanto más bajos al utilizar esta tecnología y debido a la escasez de menas de alta ley, se explica la popularidad del proceso de lixiviación en montones durante los últimos años.

Las recuperaciones fluctúan entre 80 – 95% para lixiviación en tanque agitado y 50 – 80% para lixiviación en montones.

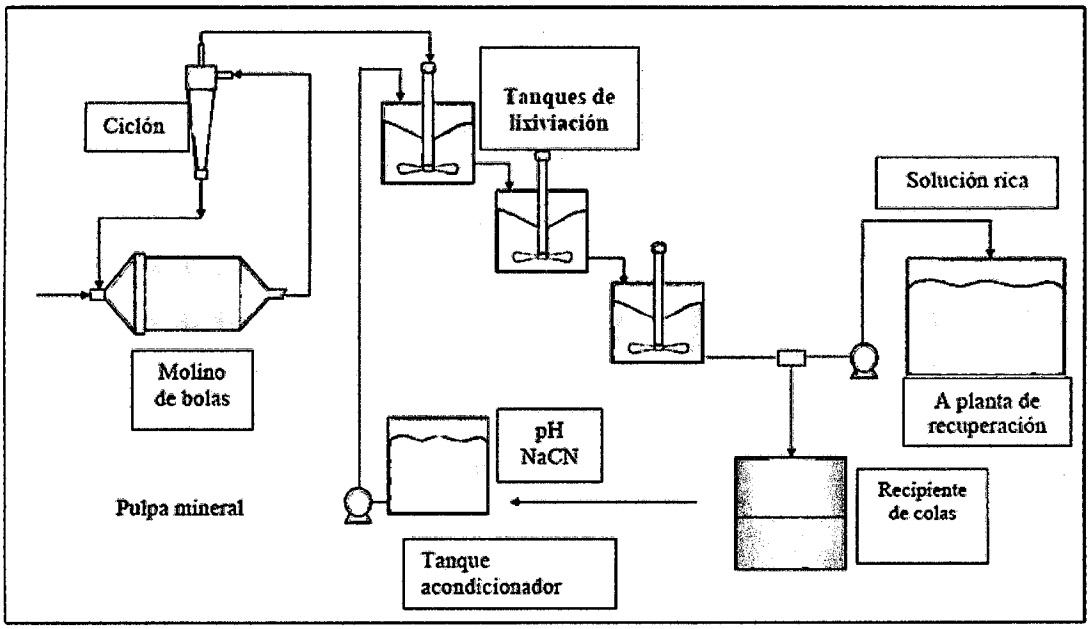


Figura N° 3.1. Diagrama de Flujo para la Lixiviación de Metales Preciosos utilizando Cianuro en Tanques Agitados.

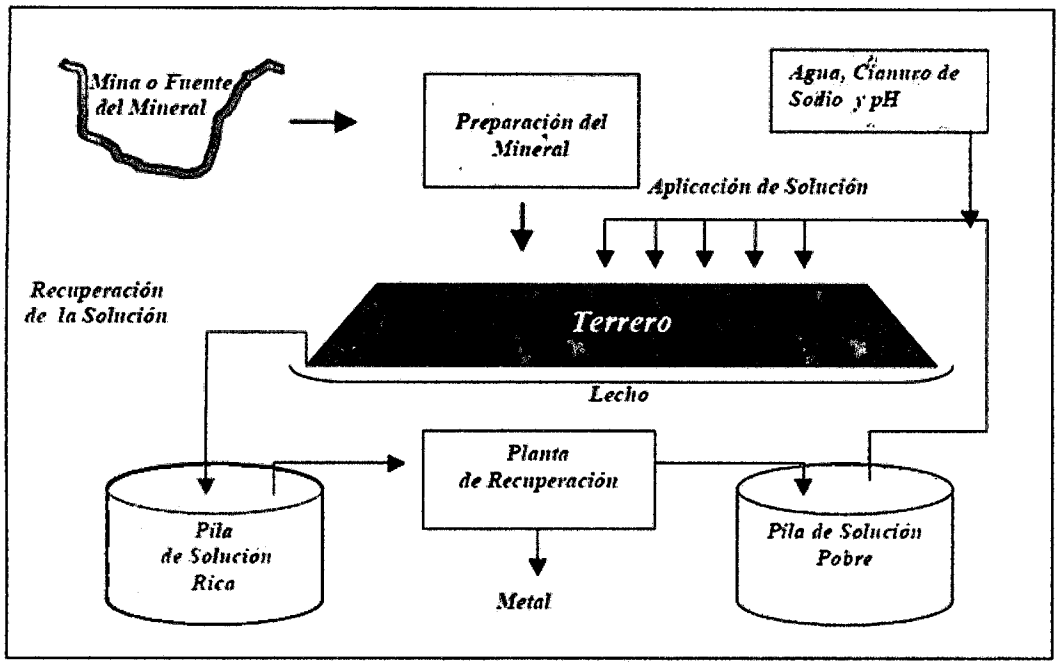


Figura N° 3.2. Diagrama de Flujo para Lixiviación en Montones

3.2 ALTERNATIVAS PARA RECUPERACIÓN DE ORO DE LIXIVIACIÓN

3.2.1 CEMENTACIÓN: PROCESO MERRILL-CROWE

Es una de las técnicas más antiguas y bien establecidas en la recuperación de oro. La base de este proceso, es que oro en solución se reduce al estado metálico (cementado) con zinc. Originalmente se utilizó chatarra de zinc, pero ahora se prefiere el polvo de zinc, por su gran área superficial. El proceso se describe por la siguiente reacción:

$$2\ Au(CN)^-_2 + Zn \leftrightarrow 2Au + Zn(CN)_4^{2-}$$

Puede considerarse una reacción similar para la precipitación de plata. En contraste a la reacción de lixiviación, es necesario reducir al máximo el oxígeno en solución ya que disminuye la eficiencia de precipitación de oro e incrementa el consumo de zinc. Así, el proceso Merril-Crowe (Figura 3.3.). incluye un medio para remover oxígeno disuelto de la solución previo a la adición de zinc .La solución enriquecida clarificada se somete a vacío, en una torre Crowe para disminuir la concentración de oxígeno disuelto a 0.5 mg/l o menos. Posteriormente se agrega polvo de zinc metálico a la solución rica con oro, a una velocidad no especificada pero

considerando un exceso de la estequiometría de la reacción de cementación. Adicionalmente se le agregan sales de plomo con el propósito de prevenir pasivación de la superficie de zinc y por tanto incrementar la recuperación de oro. Finalmente la pulpa con los metales preciosos se envía directamente al sistema de filtración a presión. El análisis de un precipitado típico varía entre 10 y 40 % Au. El precipitado se alimenta a fundición, agregando los fundentes adecuados en un horno para obtener como producto metal Doré en pequeñas barras.

Este proceso es muy flexible y se utiliza en grandes operaciones con velocidades de flujo de orden de 4000 l/min. o mayores, o bien en operaciones de pequeña escala tratando 200 l/min. de solución o menores. Su atractivo es lo fácil de la operación y una cinética de cementación relativamente rápida para la recuperación de oro. Una desventaja de este proceso es la necesidad de utilizar soluciones clarificadas, empleando grandes y costosas unidades de filtración y/o decantación con el consecuente incremento en los costos de capital y operación. También la remoción de oxígeno necesita ser muy eficiente, de otra manera la recuperación de oro se vería muy afectada.

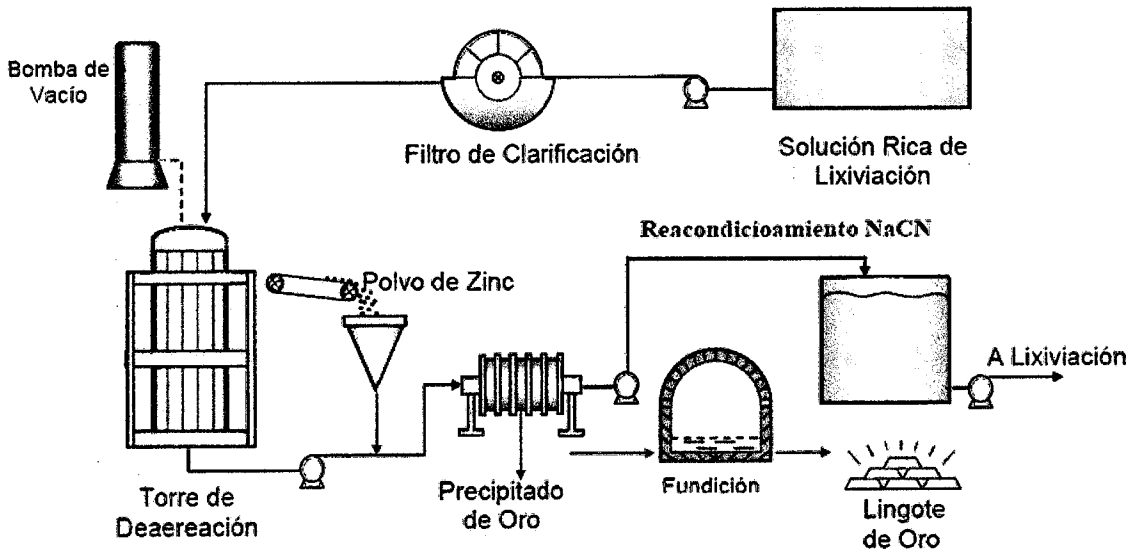


Figura N°. 3.3. Diagrama de Flujo del Proceso Merril-Crowe

3.2.2 ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVADO

Desde hace años se sabe que el carbón activado puede utilizarse para recuperar oro partiendo de soluciones acuosas de cloruros o cianuros. Sin embargo, hasta la década de los sesenta se probó la competitividad del carbón activado frente al proceso Merrill-Crowe; esto gracias a los esfuerzos de investigación realizados por el Bureau of Mines de E.U.A. permitiendo la comercialización de un proceso de adsorción en carbón en la Mina Homestake en South Dakota, E.U.A. en 1973. Actualmente este proceso, respecto al oro, ha reemplazado el proceso Merrill-Crowe como una opción de recuperación.

Uno de los atractivos principales de los procesos de carbón activado, en donde el carbón se utiliza en forma de gránulos duros (3 a 6 mm), es que puede agregarse directamente a la pulpa de cianuración y de aquí toma su nombre (carbón en pulpa). En base a esta operación, se evita la costosa etapa de filtración. El carbón activado preferentemente es fabricado de cáscara de coco, el cual tiene una alta afinidad para los iones de oro, una gran área superficial ($\approx 50\ m^2/g$) y es muy resistente a la atrición. La Figura 3.4 muestra un circuito típico para recuperación de oro empleando carbón activado. Después del circuito de lixiviación; la pulpa es bombeada a la sección de adsorción (cargado), donde el ion aurocianuro se adsorbe en el carbón en los reactores (tanques) agitados, que tienen un arreglo tal, para permitir el flujo de la pulpa y el carbón a contracorriente. El carbón se separa de la pulpa por medio de un cribado entre etapas. El carbón, cuando está suficientemente cargado con oro, alrededor de 3000 – 6000 g/t (100-200 oz/t), se envía a la sección de elución o despojamiento del carbón, cargado con los valores de oro, ésta se lleva a cabo con una solución cáustica de cianuro a punto de ebullición, generalmente 1% NaOH y 0.1 % NaCN, por 24 horas. Estas severas condiciones de despojamiento se deben a la gran afinidad del oro para el carbón activado.

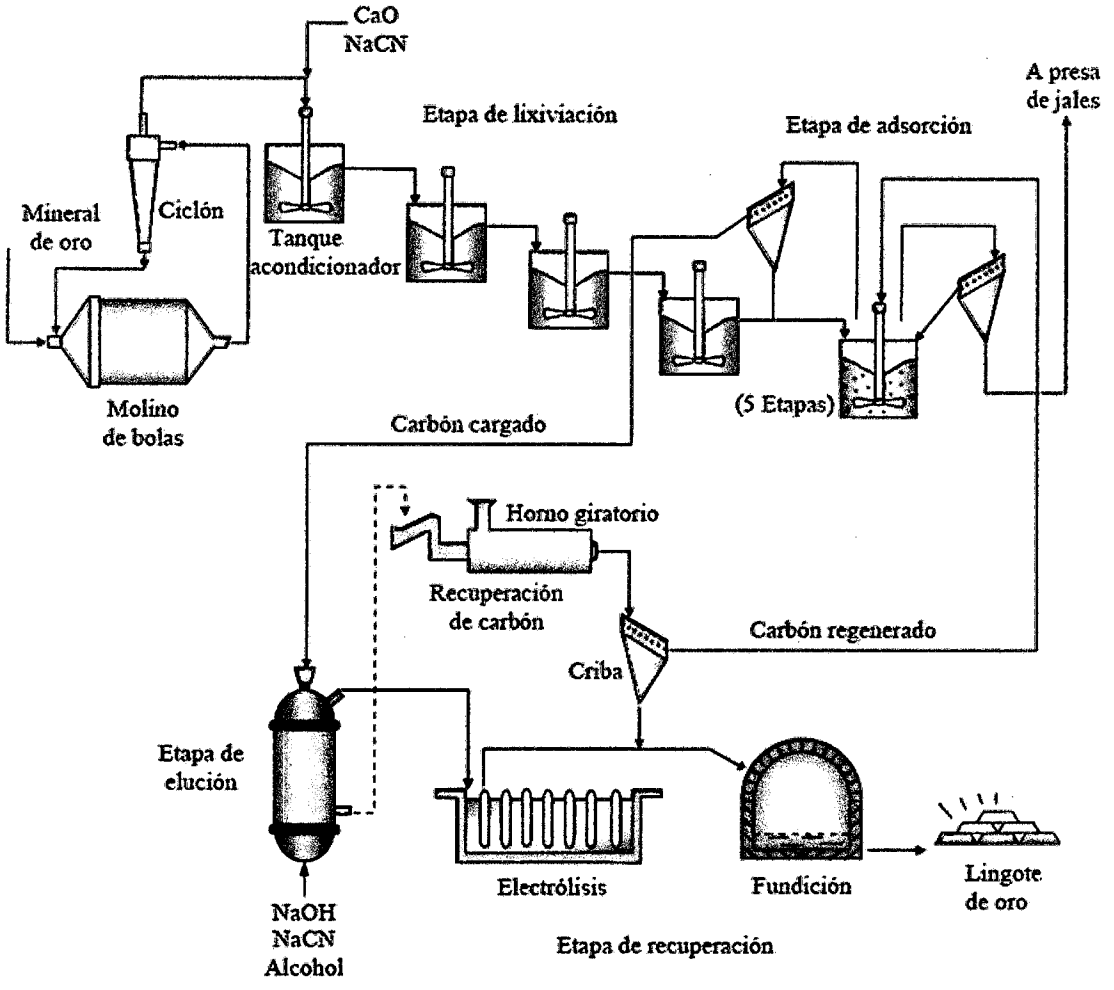


Figura N° 3.4. Diagrama Esquemático del Proceso de Adsorción con Carbón

Existen ciertas variaciones en las condiciones de elución que se ajustan para disminuir el tiempo de contacto. Algunas de estas son: Pre tratamiento del carbón cargado con solución de cianuro, elución bajo presión, o la adición de orgánicos (etanol o metanol), a la solución de despojamiento.

Las soluciones producto del despojamiento, tienen concentraciones de 50– 500 mg/l de oro y circulan a una celda de electrodeposición, que reduce el oro a su estado metálico en cátodos de lana de acero. La lana esponjosa de oro/acero resultante, es fundida en un horno doré y el oro moldeado en barras.

Después de la elución, el carbón se reactiva por tratamiento térmico en un horno rotatorio de 600–800°C, antes de retomar el circuito de adsorción. Esta regeneración es necesaria para eliminar orgánicos adsorbidos y restaurar la actividad química del carbón.

Existe una variante del circuito de Carbón-en-Pulpa (CIP), donde el carbón se añade en la lixiviación con cianuro, este proceso se conoce como Carbón en Lixiviación (CIL). El proceso CIL permite que las operaciones de lixiviación y adsorción se realicen en el mismo reactor; esto es importante si las menas de oro tienen cantidades significativas de materia orgánica, que adsorberá el oro liberado a la solución por la lixiviación con cianuro. Sin embargo, el carbón activado competirá con el carbón natural por los valores de oro en solución y en consecuencia, disminuirán las pérdidas por la adsorción en la materia orgánica.

El carbón activado puede también usarse para recuperar oro de licores de lixiviación en montones. Aquí, la solución con iones oro, es bombeada a través de columnas empacadas de carbón, de aquí el nombre de Carbón en Columna, (CIC). El carbón y la solución de nuevo fluyen a contracorriente en el circuito y el carbón cargado se trata de la misma manera, como en el circuito CIP.

3.2.3 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Una de las nuevas tecnologías que recibe mayor atención, es el uso de las resinas de intercambio iónico para recuperación de oro en soluciones de cianuración. En Rusia ha tenido un gran desarrollo, ya que se ha adaptado en algunas plantas de cianuración con buenos resultados. Un diagrama de flujo de este proceso es similar al de adsorción en carbón, con la diferencia en este método de que la sección de elución no requiere presión o temperaturas elevadas para la recuperación de oro y la regeneración térmica no es necesaria.

La química en la recuperación de metales preciosos, al utilizar este proceso se basa en el uso de resinas base fuerte o base débil. Las resinas de base fuerte son menos selectivas (adsorben Au y Ag y atrapan impurezas como Cu y Zn). Su capacidad de adsorción es grande y en

este tipo de resinas el efecto de pH es bajo. Las resinas de base débil son más selectivas para adsorber Au y Ag, pero tienen menor adsorción.

Las reacciones de adsorción o carga para estas resinas se describen:

Resinas Base Fuerte

$\perp NR_3^+X^- + Au(CN)_2^- \leftrightarrow \perp NR_3^+ Au(CN)_2^- + X^-$

Resinas Base Débil

$\perp NR_2 + H^+ + X^- \leftrightarrow \perp NR_2N^+X^-$

$\perp NR_2H^+X^- + Au(CN)_2^- \leftrightarrow \perp NR_2H^+X^- + Au(CN)_2^-$

Donde $\perp$ representa la matriz polimérica de la resina

NR radical amina, X^- anión

Reacciones similares ocurren para la extracción de plata, en soluciones de cianuración. Las resinas de base débil requieren protonación para extraer aniones. Esto ocurre para valores de 10 pH o menores y por tanto, dependiendo de la resina, es necesario ajustar el pH del licor rico de lixiviación y así, obtener una aceptable capacidad de carga de la resina base débil. Generalmente el comportamiento del pH en la extracción para estas resinas (aminas), se describe en la gráfica de la Figura 3.5.

El procedimiento de elución para el proceso de Resina en Columna (RIC), dependerá del tipo de resina (base fuerte o base débil). Las primeras es más difícil despojarlas. Investigaciones realizadas en Sud-África, arrojan buenos resultados para despojar $Au(CN)_2^-$ de resinas base fuerte, utilizando una solución concentrada de $Zn(CN)_4^{-2}$. Las segundas pueden despojarse fácilmente utilizando una solución cáustica diluida, a temperatura ambiente.

Las reacciones de elución y regeneración de la resina se describen a continuación:

Elución

$2 \perp NR_3^+ Au(CN)_2^- + Zn(CN)_4^{-2} \leftrightarrow (\perp NR_3^+)2Zn(CN)_4^{-2} + 2Au(CN)_2^-$

Regeneración

$(\perp NR_3^+)_2 Zn(CN)_4^{-2} + 4H X \leftrightarrow \perp NR_3^+ X^2 + ZnX_2 + 4 HCN$

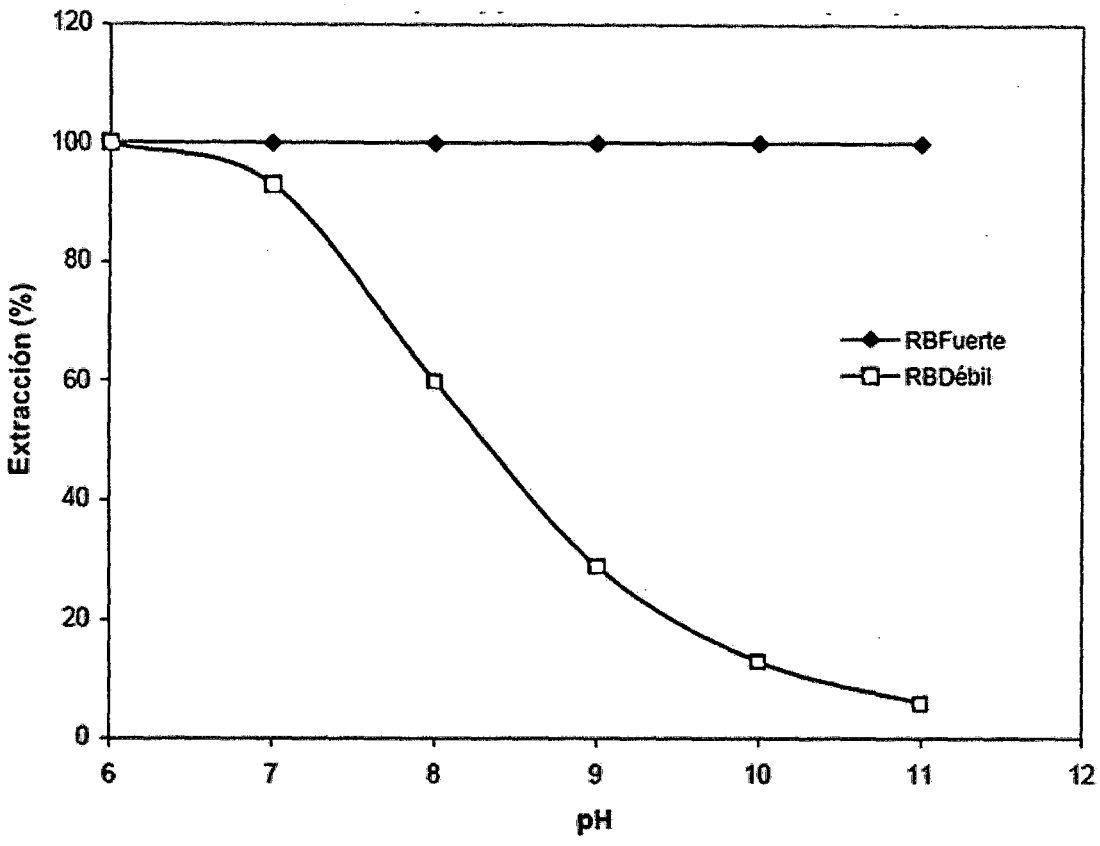


Figura 3.5. Efecto del pH en la Extracción de Aurocianuro Utilizando Resinas de Base Fuerte (RBF) y Resinas de Base Débil (RBD).

Este procedimiento da buenos resultados pero tiene la desventaja que la resina necesita regenerarse, utilizando un ácido para destruir el complejo de cianuro de zinc, lo que origina la formación de gas HCN, que debe reabsorberse en NaOH para posteriormente reciclarse al proceso; el proceso de resinas usa menos energía que el de carbón y la cinética de adsorción de oro es más rápida. Por otra parte, los lechos de resina son más pequeños y menos densos que los gránulos de carbón, mientras tanto en un circuito de columna RIC se utilizan flujos lentos para prevenir el exceso de fluidización en el lecho de resina. En un circuito de Resina en Pulpa (RIP), se requiere cribado más fino para la separación de ésta.

Biblioteca Cs. Ingenierías
Hemeroteca
Universidad Nac. San Agustín

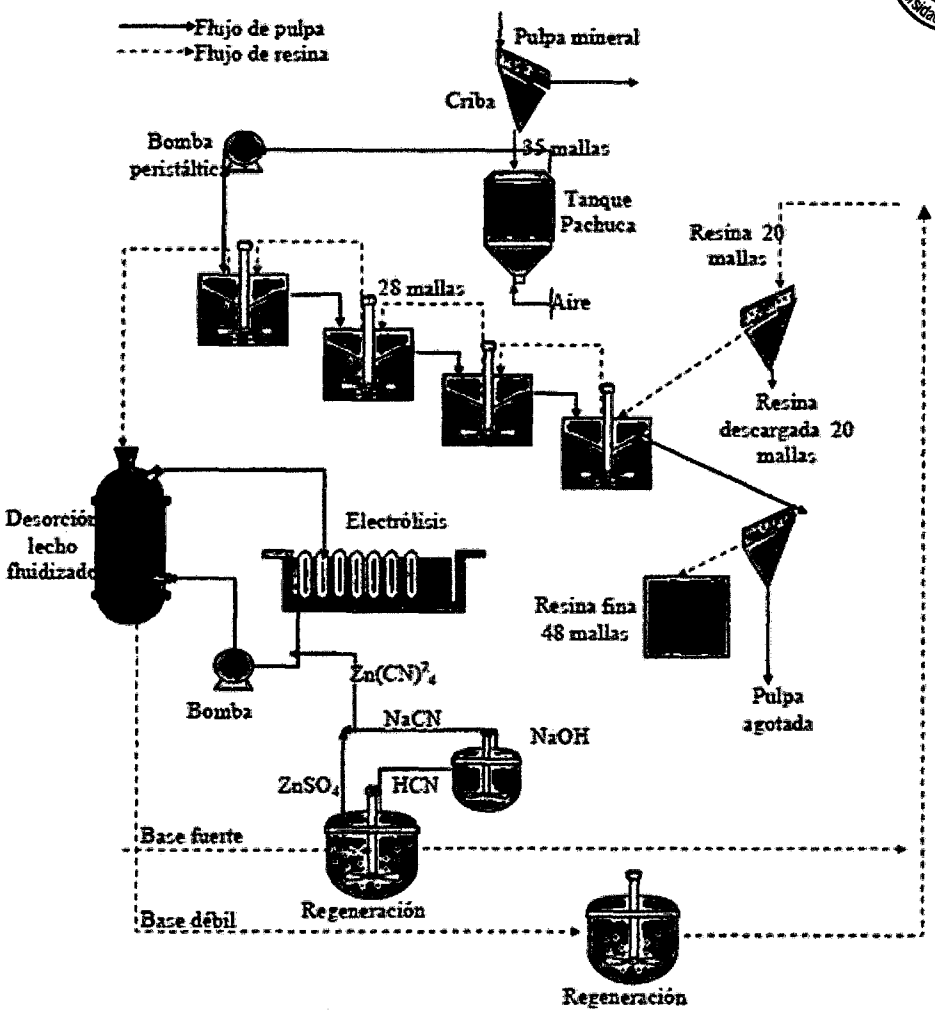


Figura N° 3.6. Diagrama Esquemático del Proceso de Adsorción con Carbón

3.2.4 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

Es una operación unitaria disponible para concentración y purificación de valores metálicos en solución y su recuperación posterior, además es una tecnología bien establecida para extraer y separar cobre de soluciones de lixiviación previa a la recuperación por depositación electrolítica. También se ha utilizado para la extracción de otros iones-metales, incluyendo níquel, cobalto, zinc, tierras raras, etc.

Sin embargo, se le ha dado poca atención a la extracción de oro por solventes, a partir de soluciones de cianuración como una opción del

proceso de recuperación; confirmado por expertos en el campo de la recuperación de oro de soluciones alcalinas de cianuración.

En otro caso, la extracción de oro por solventes, partiendo de soluciones de cloruros, es una importante operación unitaria en la refinación de oro. Aquí, el oro se extrae de solución de cloruros, utilizando dibutil carbitol como extractante y el solvente orgánico cargado se despoja con ácido oxálico, que reduce el complejo de cloruro de oro, $AuCl^-_4$, al estado metálico y el producto de oro aparece en forma de lámina muy delgada, gránulos o polvo fino (proceso en operación en la refinería INCO de Gran Bretaña).

En lo que se refiere al proceso de extracción por solventes para recuperar oro, consiste extraer el anión aurocianuro que se encuentra en una solución de cianuración, adicionando un solvente orgánico inmiscible con la fase acuosa. Generalmente en este proceso, las fases orgánicas y acuosa, fluyen a contracorriente y se introducen por la parte inferior del mezclador; etapa donde se lleva a cabo la transferencia del anión de aurocianuro. Posteriormente, esta mezcla homogénea se descarga en un separador, donde por diferencia de densidades, la fase orgánica portadora del anión de oro, se separa de la acuosa, la cual debe tener la propiedad de extraer el anión aurocianuro y regenerar la fase orgánica. Esta solución acuosa es un electrolito concentrado y libre de impurezas que, mediante procesos electroquímicos (electrólisis, precipitación, etc.) da como producto un metal de alta pureza.

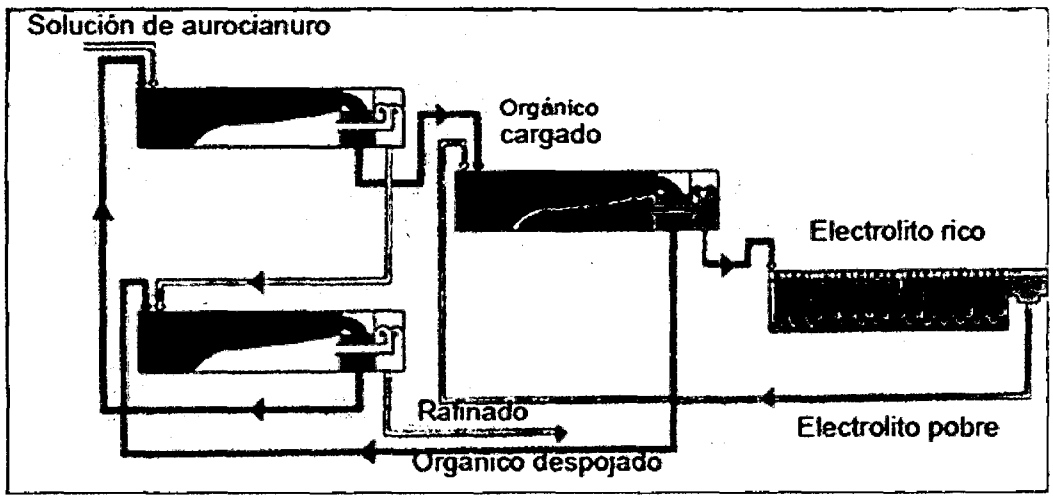


Figura N° 3.7. Diagrama Esquemático del Proceso de Adsorción con Carbón

3.3 REDUCCIÓN DE TAMAÑO

El mineral que llega a la planta será transportada por camiones propios y/o de terceros de 12 TM. Y 20 TM, de capacidad respectivamente.

El mineral proveniente de las minas será pesado y almacenado en las canchas de recepción, separándolo de acuerdo a su procedencia, (se chanca y muestrea).

Los minerales gruesos serán sometidos a un proceso de reducción de tamaño menor ½", de tamaño antes de ingresar a la planta de la misma manera. Los relaves a granel serán pesados y colocados en otro lugar, cerca de los tanques repulpadores, los cuales serán directamente alimentados a la planta.

3.3.1 ETAPAS DE CHANCADO

Los circuitos de reducción de tamaño o chancado cuenta con los siguientes equipos

- Chancadora de Quijadas BLACK de 10 x 12".
- Una chancadora cónica.
- Una Zaranda Vibratoria.
- Un imán Magnético.
- Una Tolva de 40 TM de capacidad.
- Tres fajas Transportadoras de diferente longitud.

3.3.1.1 CHANCADO PRIMARIO

El chancado primario la va a realizar la chancadora de Quijadas que chancara material que tengan un tamaño máximo 5"pulg. El producto chancado es transportado a través de la Faja por un imán magnético para luego ser tamizado a ½" en una zaranda Vibratoria y el grueso recircula a través de una faja a la chancadora cónica chancado secundario.

3.3.1.2 CHANCADO SECUNDARIO

Luego de ser tamizado en la zaranda vibratoria a 1/2", los finos se cargan a una tolva de 40 TM, y los gruesos recirculan a través de la faja a la chancadora cónica en donde se tritura el mineral grueso ya chancado y a través de una faja

el producto vuelve a la zaranda para ser clasificada, nuevamente y el producto es despachado a la tolva de finos.

3.3.1.3 CÁLCULOS METALÚRGICOS DE SECCIÓN CHANCADO

La chancadora cónica y/o giratoria tiene una abertura o ancho de boca de 2 1/2" pulg. Y una longitud de 28" pulg, y el set de descargar es de 1/3" pulg.

A = 2,5 Pulgadas

L = 28 Pulgadas

S = 0,33Pulgadas

R = A/S = 2,5/0,33 = 7,57

3.4 DESCRIPCIÓN DEL CIRCUITO DE MOLIENDA

La liberación de un mineral se inicia con el chancado y termina con la molienda, ésta etapa es muy importante porque de él depende el tonelaje y la liberación del mineral valioso que después debe Cianurarse en los tanques de agitación.

Los minerales producto del proceso de chancado y que tienen – ½ " serán transportados a la tolva de mineral fino (-½") se trasladará el material por medio de una faja transportadora a la sección molienda, en la que existirá una molienda primaria y molienda secundaria integrada con sistemas de clasificación y recirculación de carga, utilizándose para ello hidrociclones.

La planta cuenta activamente con 5 molinos de bolas de diferente tamaño. 2 de 4" x 3", 1 de 4x5", y dos de S"XS", los cuales están divididos en 3 etapas de molienda, cuya capacidad actual es de 180 TM, a un tamaño de 88% malla -200.

3.4.1 MOLIENDA PRIMARIA

Esta etapa se va iniciar desde la tolva de finos de 4 TM de capacidad se trasladará el material por medio de una faja transportadora, al molino primario de 5x5, agregándole agua para llegar a una densidad de 1900 g/l a 2100 g/l y obtener un 18% malla –200 es en la entrada de molino primario donde se agregará los reactivos en forma de solución al 17,5% de cianuro,

en una proporción de 2 kg/TM tratada, hasta obtener una fuerza de 0,08% a 0,10% de cianuro libre en la descarga de dicho molino, el Hidróxido de sodio (consumo 0,3 kg/TM tratada) permitirá mantener el pH entre 10-11, manteniendo la densidad en los molinos en 1700 g/l.

3.4.2 MOLIENDA SECUNDARIA

A la salida del molino primario se encontrara una canaleta que transporta el material en un segundo molino de 5x5 en donde se va obtener un tamaño de partícula en promedio de 55%, malla –200 a una densidad de pulpa de 1700 g/l a la salida de este segundo molino se encontrará una canaleta que distribuye el material a 3 molinos de diferentes tamos a un tercer circuito de molienda y remolienda.

3.4.3 MOLIENDA TERCIARIA Y/O REMOLIENDA

A la salida de los molinos 3, 4 y 5 se encontrarán 3 ciclones clasificadores de 4", que tendrán a su entrada unas trompas para mercurio, el under flow de éstos regresará al molino y el over flow irá a los agitadores, se espera obtener a la salida del over flow un producto final x 90% malla –200).
Cabe destacar que la planta de cianuración también procesa relaves amalgamados pero su ingreso a la planta lo hace desde un repulpador que distribuye el material amalgamado a los molinos terciarios directamente ya que las partículas amalgamadas, ya tienen cierto grado de finos (60 a 70% malla –200).

3.5 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE CIANURACIÓN

El material proveniente de la molienda fina (over flow de ciclones 85 a 90% -200 mallas) se tamizará en húmedo, para eliminar desechos que puedan afectar el proceso. Se agregará agua al proceso para mantener la densidad de pulpa en 1 400 g/l y se procederá a entrar en los tanques de agitación mecánica, los que se encuentran colocados en serie, diez en total, dispuestos de la siguiente manera: el primero de 8 x 8, el segundo de 11' x 12', el tercero y cuarto de 20' x 22', el 5, 6, y el 7 de 14' x 14', el noveno y décimo de 8' x 8', para luego pasar a 4 tanques tipo

Pachuca (10,5' x 5,67') de agitación por aire a 25 psi, también colocados en serie, la pulpa después de permanecer en los tanques por 48 horas sale por el último tanque de este tipo donde se encuentra un tamiz para recuperar parte del carbón grueso que pueda haberse escapado del sistema.

3.5.1 MECANISMOS DE ADSORCION

La planta utiliza el carbón activo como mecanismo de adsorción del oro empleando el proceso CIP.

La cantidad de oro que puede cargar un determinado carbón activado depende, entre otros factores de:

La concentración del cianuro libre presente, de las impurezas, del pH y además de la granulometría.

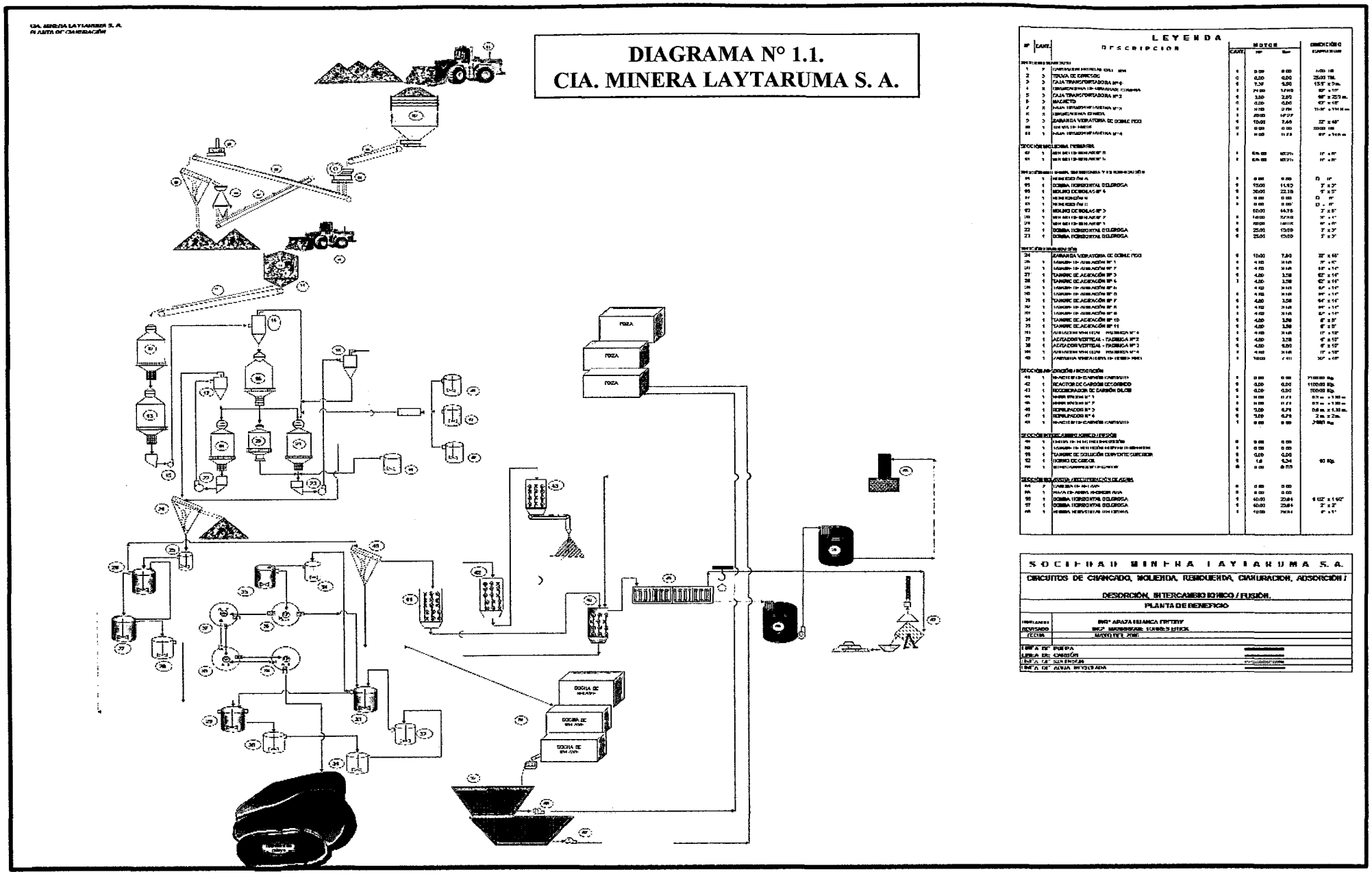
Un carguío de 12 kg de metal precioso por tonelada de carbón es un valor considerable deseado industrialmente pero si la concentración de alimentación es muy baja (1,5 mg/l), difícilmente se llegara a más de 6 kg/TM de carbón.

Tabla 2.7.

Tanques	Capacidad en M^3
T – 1	5
T – 2	6
T – 3 y T – 4	10
T -5, T-6 y T – 7	8
T- 8, T- 9 y T – 10	5
Pachucas.	6

Fuente: Minera Laytarum

DIAGRAMA N° 1.1.
CIA. MINERA LAYTARUMA S. A.



CAPITULO IV
RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 INTRODUCCION

El mineral tratado presenta una ley de oro de 26.38 g/TM; al realizar las evaluaciones metalúrgicas se observó que en su composición mineralógica podemos encontrar sulfuros de fierro, minerales oxidados de fierro, cuarzo y el oro se encuentra incrustado en los sulfuros de fierro.

Este mineral para que pueda adecuarse al proceso de cianuración tuvo que ser reducido en un tamaño de 70% - malla 200.

4.2 PROCESO DE CIANURACIÓN

Observando que el mineral a ser tratado tiene presencia de oro pero aún debe ser reducido de tamaño siendo el proceso más conveniente el de cianuración por agitación.

4.2.1 CIANURACIÓN POR AGITACIÓN

Para realizar el proceso se tuvo que reducir el tamaño del mineral a 80% - malla 200.

Al finalizar la molienda iniciamos con el proceso de cianuración colocando la pulpa en un agitador, repotenciando el pH a 11 con una fuerza de cianuro de 0,15%, se procede a realizar la agitación, cada 1,5 horas se procede a tomar una muestra de solución para verificar el consumo de cianuro y cal, esto podemos lograr al clarificar la muestra de solución antes de iniciarse la titulación si se presentase consumo de cianuro y/o cal debemos de agregar dicho consumo.

Al finalizar la cianuración debemos decantar la solución cargada, para luego pueda ser tratado en el proceso de adsorción, las colas de lixiviación deben ser lavadas con 2,3 litros de agua para luego decantar la solución.

4.2.2 PARÁMETROS DE OPERACIÓN

- Composición química del mineral: Sulfuros de fierro, minerales oxidados de fierro cuarzos.
- Proceso aplicado: Cianuración por agitación
- Ley del mineral a experimentar: 26.38 g/TM
- Tiempo de operación: 2 horas
- pH de operación: 10,5 - 11
- Fuerza de cianuro inicial: 0,15%
- Consumo de cianuro: 2,28 Kg/TM
- Consumo de cal: 3,00 Kg/TM
- Porcentaje de recuperación: 89,46%

4.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

La resina a utilizarse para la experimentación es una resina aniónica fuertemente básica denominada LEWATIT® MonoPLus M 600.

4.3.1 PROPIEDADES DE LA RESINA SINTETICA LEWATIT® MonoPlus M600

		Unid metric	
Coeficiente de Uniformidad*		max.	1.1
Tamaño de resina		mm	0.62 (+/- 0.05)
Resina en el rango	Tamaño inferior +/- 0.05 Mm	vol.%	> 90
Densidad de volumen	(+/- 5 %)	g/l	680
Densidad		approx. g/ml	1.1
Retención de Agua		wt. %	45 – 50
Capacidad total*		min. eq/l	1.3
Cambio de Volumen	Cl^- --> OH^-	máx. vol. %	16
Estabilidad	En el rango de pH		0 - 14
Estabilidad	De el producto	años - max	2
Almacenamiento	Rango de temperatura	°C	-20 - 40

Condiciones de Operación:

	Unid metric	
Temperatura	max. °C	30
pH (rango)		0 - 11
Altura de cama de resinas	min.mm	800
Regenerante		NaOH
Nivel de Regenerante	aprox. g/l	100
Nivel de Regeneracion Contracorriente	aprox. g/l	40
Concentración de Regenerante	aprox w/t.%	2 - 6

FUENTE: PRODUCT INFORMATION LEWATIT® MonoPlus M 600

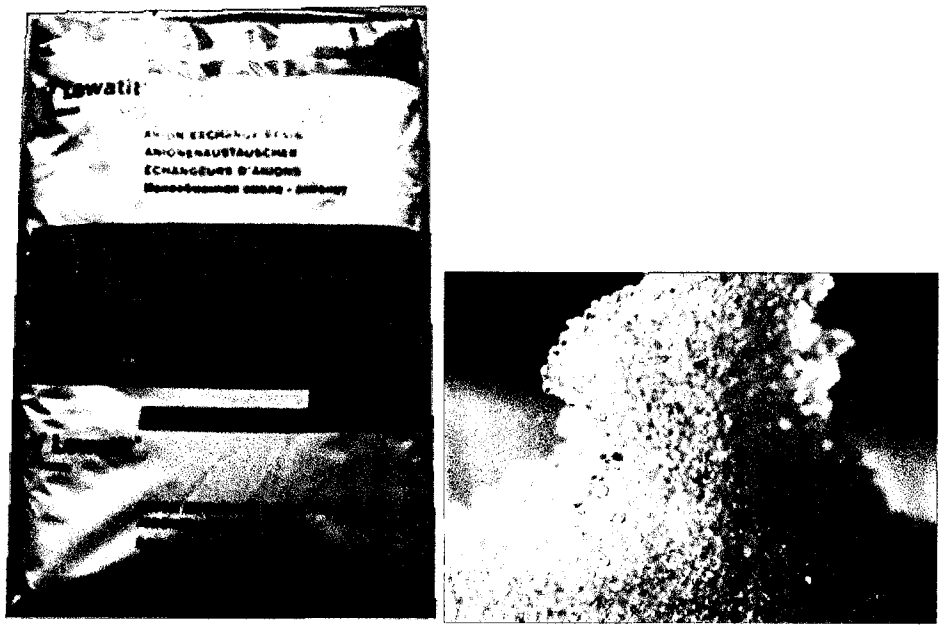


Figura N° 4.1. Resina sintética MONOPLUS M-600

4.3.2 REACTIVACIÓN QUÍMICA DE LA RESINA

La resina utilizada, aniónica de base fuerte, fue químicamente acondicionada, por contacto de esta resina con agua destilada, para después ser agitada.
Luego la resina fue filtrada para ponerla en contacto con una solución de 30 ml. de NaOH con una concentración de 4%. Después de este acondicionamiento, la resina fue considerada activada y lista para ser usada en los experimentos.

4.3.3 EVALUACIÓN DE SOLUCIONES CIANURADAS

Para obtener una mejor operación de adsorción, debemos tener en cuenta que la solución de oro no tenga contaminantes de Resina, puesto q estas podrían saturarla y en consecuencia de ello no habría una buena carga del complejo aurocianuro.

4.3.4 PRUEBAS EXPERIMENTALES

Para realizar las pruebas experimentales se tomó en cuenta las siguientes variables de operación:

- **Concentración de Resina**
- **Temperatura**
- **pH de la solución**

Los datos obtenidos de las pruebas experimentales podemos apreciarlas en la tabla Nº 4.1.

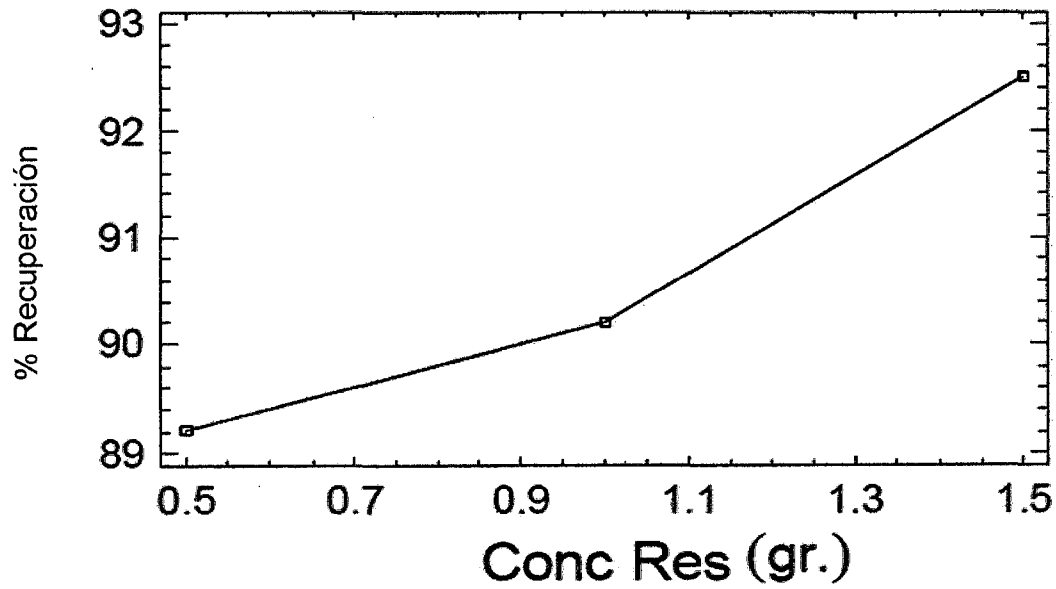
Tabla Nº 4.1

Resultado de las pruebas experimentales

	Soluc.Carg Ml	Resin. G	Temp °C	Soluc.Desc. mg / l	Contenido metálico		Recup. %
					Soluc. Desc. mg	Resina mg	
1	100	0.5	20	1.028	0.103	0.849	89.2
2	100	1.5	20	0.933	0.093	0.859	90.2
3	100	0.5	30	0.847	0.085	0.867	91.1
4	100	1.5	30	0.714	0.071	0.881	92.5
5	100	1.5	20	0.362	0.036	0.916	96.2
6	100	1.5	20	1.057	0.106	0.846	88.9
7	100	0.5	20	0.942	0.094	0.858	89.65
8	100	0.5	25	0.971	0.097	0.855	90.2
9	100	1	25	0.981	0.098	0.854	89.7
10	100	1	25	0.933	0.093	0.859	90.2
11	100	1	25	0.985	0.099	0.853	89.65
12	100	1	20	1.097	0.110	0.842	95.0

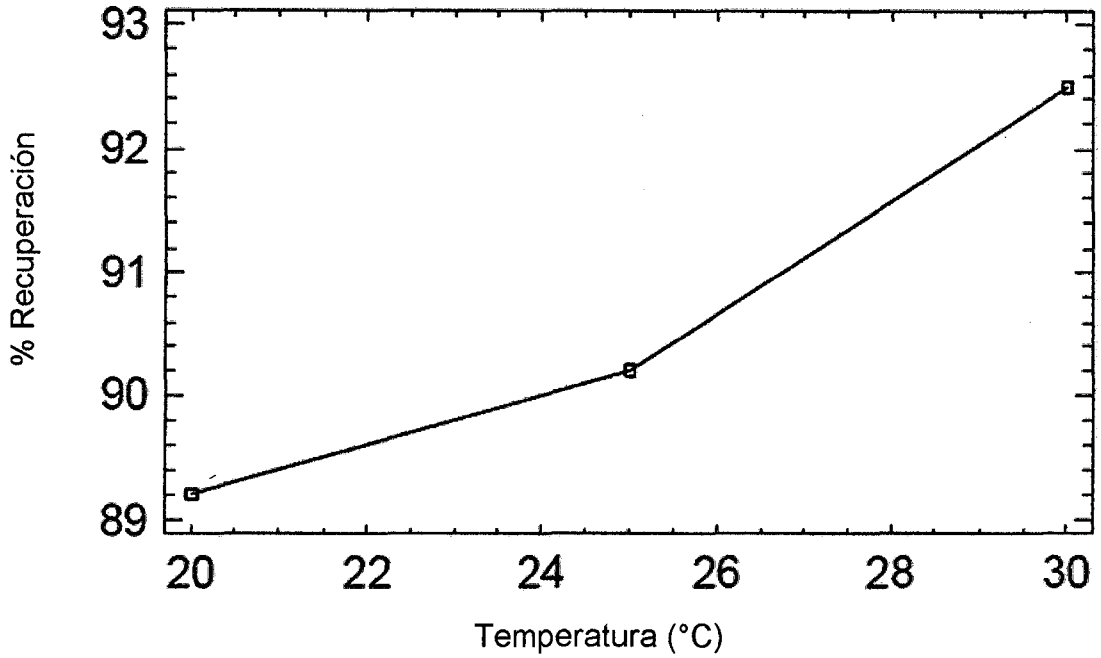
FUENTE: Elaboración propia

Figura 4.2.
% Recuperación vs. Concentración de Resina



Concentración de la resina (gr)

Figura 4.3
% Recuperación vs. Temperatura °C



- Se puede observar que la mejor recuperación se obtuvo en la prueba Nº 5.
- En las pruebas realizadas se observa que el pH no tiene mucha significancia.
- La concentración de resina tiene incidencia en la capacidad de carga de resina, es decir, a mayor concentración de resina mayor será el % de recuperación Figura 4.2.
- Se puede apreciar que la temperatura tiene significancia en el proceso, es decir, a mayor temperatura mayor será el % de recuperación Figura 4.3.

4.4 CINÉTICA DE EXTRACCIÓN

Para evaluar la cinética de adsorción de la resina de intercambio iónico, tenemos que evaluar una prueba, en la cual evaluamos los porcentajes de recuperación en función del tiempo y así poder observar la variación de la concentración de oro en la solución en un determinado tiempo.

Para poder evaluar la cinética tenemos que confeccionar una tabla de datos experimentales, y partiendo de estos datos construir una gráfica donde pueda apreciarse mejor la cinética de adsorción.

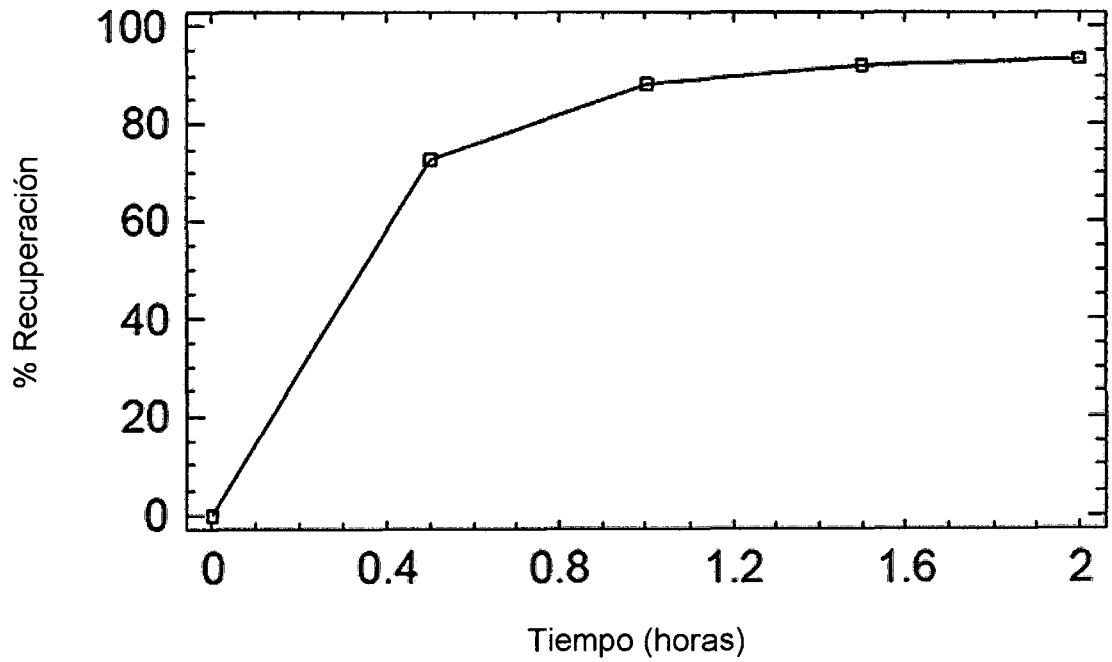
Tabla Nº 4.2

Prueba experimental para la Cinética de Adsorción de Resina

Tiempo (Horas)	Solución Descargada (mg/l)	Recuperación (%)
0	9.49	0
0.5	2.55	72.7
1	1.12	87.9
1.5	0.79	92.1
2	0.61	93.5

Figura Nº 4.4

% Recuperación vs. Tiempo (Hrs.)



La figura anterior representa la cinética de adsorción de la resina, en donde podemos observar que a mayor tiempo de adsorción obtendremos una mayor recuperación, pero al llegar a un tiempo límite de dos horas observamos que el porcentaje de recuperación tiende a ser constante por lo tanto es conveniente trabajar a un tiempo máximo de dos horas.

4.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

4.5.1 VARIABLES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN CON RESINA

A) Variable Dependiente

La variable dependiente o respuesta en el proceso es:

- % Recuperación

B) Variables Independientes

- Concentración de resina
- Temperatura

C) Variables constantes durante las pruebas

- Volumen de resina (100 ml)
- Tiempo (1 hora)
- pH

Diseño factorial con dos variables para la evaluación del porcentaje de recuperación de oro.

$$N = 2^{K}$$

N = Numero de experimentos

K = Numero de variables

Combinaciones 2^2 = 4 pruebas y 3 pruebas con cada una de las cuatro combinaciones. La tabla Nº 4.3 considera los valores para las respectivas pruebas.

Tabla Nº 4.3

Niveles de las Variables

VARIABLES	Nivel bajo (-1)	Nivel alto (+1)
Conc. De resina (g / 100 ml de sol.)	0.5	1.5
Temperatura (ºC)	20	30

Tabla Nº 4.4

Matriz de Diseño con Valores Actuales y Codificados

	Valores actuales		Valores codificados	
Prueba #	A Conc. Resina	B Temp.	A X_1	B X_2
1	0.5	20	-1	-1
2	0.5	30	-1	1
3	1.5	20	1	-1
4	1.5	30	1	1

Con los recursos que se dispone, se decide efectuar 3 pruebas con cada una de las 4 combinaciones, determinando la recuperación del mineral valioso como la variable respuesta. En lo posible, estas repeticiones se efectúan aleatoriamente; es decir, no repitiendo la misma combinación 3 veces continuadas. Los resultados obtenidos por la experimentación se resumen en la Tabla Nº 4.5.

Tabla Nº 4.5

Datos de Evaluación del Proceso

Prueba	Concentración Resina A	Temperatura B	Recuperación %			Promedio %
1	0.5 (-1)	20 (-1)	89.2	90.2	91.1	90.2
2	0.5 (-1)	30 (+1)	92.5	96.2	89.8	89.9
3	1.5 (+1)	20 (-1)	90.1	89.8	89.7	92.8
4	1.5 (+1)	30 (+1)	90.2	89.65	95.0	89.1

De la observación de los resultados resulta evidente que la mejor combinación de variables corresponde a 0.5 de concentración de resina y 30ºC de temperatura, la que proporciona la mejor recuperación del mineral valioso. Ello no permite evaluar cuál de las variables tiene mayor efecto y trunca, tanto posibles sub optimizaciones, como predecir la respuesta de valores no experimentados con las variables.

El procedimiento de evaluación se continúa determinando el promedio de los valores altos y el promedio de los valores bajos para cada variable, luego se calcula el efecto, que representa la diferencia entre los valores altos y bajos:

Tabla Nº 4.6
Promedio de Recuperación de Valores Altos y Bajos

Promedio	A Conc. Resina	B Temp.	
(-)	89.5	91.4	Promedio de recuperación para valores bajos
(+)	91.5	90.0	Promedio de recuperación para valores altos
	2.0	-1.3	Efecto Δ

De los cálculos se observa el efecto de la variable concentración es equivalente a 2.0%. Esto significa que el aumento de la concentración de la resina de 0.5 a 1.5 ocasiona un aumento en la recuperación 2.0%. Similarmente, la variable temperatura es de – 1.3; es decir el aumento de 20 a 30ºC ocasiona una disminución de la recuperación de mineral valioso en 1.3%. La variable concentración de resina resulta ser 1.5 veces más importante que la variable temperatura en la recuperación de mineral valioso.

Para cuantificar los efectos de interacción, se elabora una Tabla con las variables codificadas y adicionando una columna de interacción AB. Esta columna se obtiene multiplicando los valores codificados correspondientes a los dos factores. Esto se observa en la Tabla 4.7

Tabla Nº 4.7

Matriz Codificada con Columna de Interacción

Prueba #	A	B	AB	Promedio
1	-1	-1	1	90.2
2	-1	1	-1	92.8
3	1	-1	-1	89.9
4	1	1	1	89.1

Se puede determinar matemáticamente el efecto de interacción entre los dos factores, utilizando la columna AB y la respuesta obtenida por cada combinación:

Valores	Interacción AB	
(+)	$\frac{90.2 + 92.8}{2} = 91.5$	Promedio de interacción para valores altos
(-)	$\frac{89.9 + 89.1}{2} = 89.7$	Promedio de interacción para valores bajos
	91.5 – 89.5 = 1.8	Efecto Δ

El valor del efecto Δ para la interacción AB, indica la interacción que existe entre esos dos factores. El siguiente paso es calcular los " efectos medios " para cada columna.

	A (Conc. Res)	B (Temp.)	AB
Δ / 2	2 / 2 = 1.00	-1.3 / 2 = -0.67	1.8 / 2 = 0.9

4.5.2 ANÁLISIS DE VARIANZA

El análisis gráfico, no-estadístico, se complementa con el estudio de análisis de la varianza lo cual aporta el criterio objetivo para completar la evaluación. El análisis de varianza consiste en dividir la varianza total de las 12 pruebas (en este caso), en componentes debida a la concentración de resina, temperatura, a la interacción y al error experimental y luego comparar dichas varianzas con la del error.

El análisis de la varianza se inicia planteando la siguiente ecuación que representa a la variabilidad total de los datos en sus partes componentes:

$$SS_{Total} = SS_{Efectos} + SS_{Error}$$

Dónde:

SS_{Total} = Suma total de cuadrados.

$SS_{Efectos}$ = Suma de cuadrados debida a los tratamientos.

SS_{Error} = Suma de cuadrados debida al error.

Para el análisis de la varianza de un diseño factorial con varias réplicas en los puntos del diseño.

La suma total de cuadrados viene definido por:

$$SS_{Total} = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \sum_{k=1}^{r} Y_{ijk}^2 - \frac{Y^2}{Nr}$$

Dónde:

N = número de pruebas experimentales.

r = número de réplicas en el diseño.

El SS_{Total} es igual a la suma de cada una de las respuestas elevadas al cuadrado, menos la suma de todas las respuestas elevadas al cuadrado dividida por el número total de experimentos por el número de réplicas efectuadas.

De la tabla Nº 4.5:

$$SS_{Total} = (89.2^2 + 90.2^2 + ... + 87.5^2) - \frac{(89.2 + 90.2 + ... + 87.5)^2}{4 * 3}$$

$$SS_{Total} = 98324.17 - \frac{(1179287.40)^2}{12} = 10.52$$

$$SS_{Total} = 50.22$$

La suma de los cuadrados de los efectos e interacciones se da por la siguiente relación:

$$SS_{Efecto} = \frac{\left[\sum_{i=1}^{N} X_{ij} Y_j\right]^2}{Nr}$$

Reemplazando datos:

$$SS_{Efectos} = SS_A + SS_B + SS_{AB} = 12.00 + 2.8 + 8.67 = 23.47$$

$$SS_A = \frac{[(269.6 + 267.4) - (278.5 + 270.5)]^2}{4 * 3} = 12.00$$

$$SS_B = \frac{[(278.5 + 267.4) - (270.5 + 269.6)]^2}{4 * 3} = 2.80$$

De la ecuación $SS_{Total} = SS_{Efectos} + SS_{Error}$, se obtienen SS_{Error}: de la siguiente forma:

$$SS_{Error} = SS_{Total} - SS_{Efecto} = 50.22 - 23.47 = 26.75$$

$$SS_{Error} = 26.75$$

$$SS_{AB} = \frac{[(270.5 + 267.4) - (278.5 + 269.6)]^2}{4 * 3} = 8.67$$

$$SS_{Efectos} = 23.47$$

A través del cálculo del ***efecto Δ*** se observa que la variable A (concentración) tiene incidencia importante en el proceso. La manera precisa y estadística de medir la importancia de esa variable es por el Teorema de Cochran, que se resume en la siguiente expresión:

Teorema de Cochran:

$$F_o = \frac{MS_{Efectos}}{MS_{Error}}$$

Dónde:

$MS_{Efectos} = SS_{Efectos} / glT$

$MSError = SS_{Error} / glE$

De aquí:

glT = grados de libertad de los efectos e interacciones, igual a 1 en los diseños factoriales a dos niveles (2-1 = 1).

glE = grados de libertad de la suma de cuadrados del error, igual a:

$$\sum_{i=1}^{n_r} n_{r_i} - 1$$

Esto es, la sumatoria del número de réplicas menos 1.

glE = (3 -1)+(3 -1)+(3 -1) = 8

Una variable o interacción es significativa si se cumple la siguiente condición:

$$F_o \rangle F(a; gl_T, gl_E)$$

Calculando:

$MS_{Efectos} = SS_{Efectos} / glT$

$MS_{Efectos\ (A)} = 12.0 / 1 = 12.0$

$MS_{Efectos\ (B)} = 2.80 / 1 = 2.8$

$MS_{Efectos\ (AB)} = 8.67 / 1 = 8.67$

Calculando:

$MS_{Error} = SS_{Error} / glE$

$MS_{Error} = 26.75 / 8 = 3.34$

Tabla 4.8
Análisis de Varianza para el Diseño Experimental

Fuente	SS	g.l	MS	F_0
A	12.0	1	12.0	3.60
B	2.8	1	2.8	0.84
AB	8.67	1	8.67	2.6
Error	26.75	8	3.34	
Total	50.22			

Para un nivel significativo $\alpha = 0.1$; glT = 1; glE = 8 entonces F (0.1;1;8) = 3.46

La condición Fo > F (α; glT, glE) se cumple para la concentración de resina. Por lo tanto, solo la concentración de resina tiene incidencia significativa en el proceso. Con estas consideraciones, el modelo matemático queda definido de la siguiente manera:

$$Y = y + \left(\frac{\Delta A}{2}\right)A + \left(\frac{\Delta B}{2}\right) + \left(\frac{\Delta AB}{2}\right)AB$$

Dónde:

Y **=** la respuesta de predicción o Y estimado

y **=** promedio de los valores de respuesta

($\Delta A/2$) = medio efecto para el valor A

($\Delta B/2$) = medio efecto para el valor B

($\Delta AB/2$) = medio efecto para el valor AB

El modelo matemático incluye valores que no tienen importancia significativa en la recuperación del mineral valioso. Con estas consideraciones el modelo matemático queda definido de la siguiente manera:

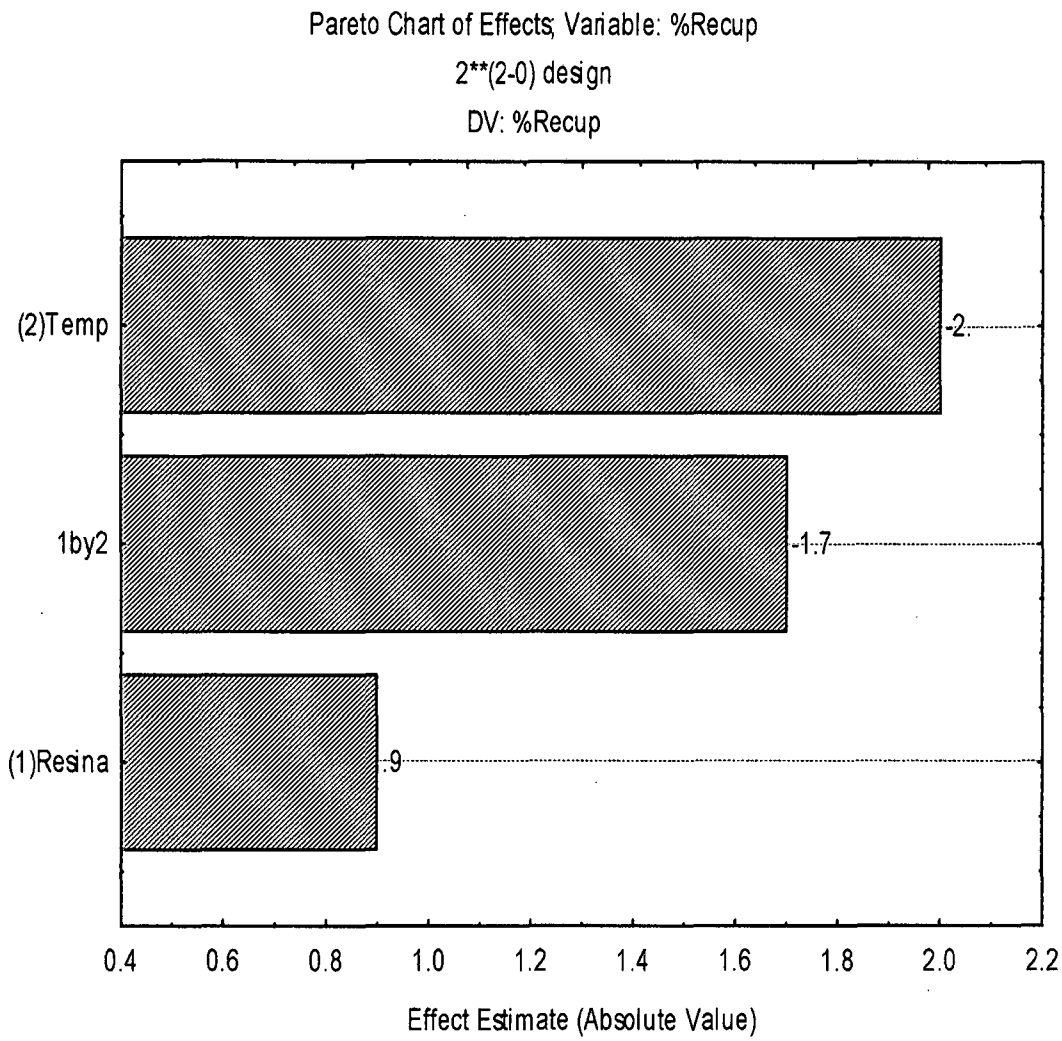
$$Y = 90.50 + A - 0.67B + 0.9AB$$

Recomendaciones:

Debido a no considerar otros variables nuestro modelo matemático no indica que la temperatura no es una variable significativa, sin embargo en la práctica se pudo apreciar que sí.

Recurrimos al diagrama de Pareto para determinar las variables significativas.

4.6 DIAGRAMA DE PARETO



RECOMENDACIONES

- La resina utilizada LEWATIT® MonoPLus M 600, aniónica de base fuerte, se acondiciona químicamente, por contacto de esta resina con agua destilada, luego es filtrada para ponerla en contacto con una solución de 30 ml. de NaOH con una concentración de 4%, para activarla.

- Al trabajar con soluciones acuosas de mina, que contienen cianoaniones de Au, Ag, Cu, Fe y Zn manteniendo el mismo pH, disminuye ligeramente la capacidad de carga, así la competencia de estos cianoaniones, afecta la capacidad de extracción.

- La adsorción de otros complejos se da en la medida de la selectividad de la resina pero en esto también influye la cantidad presente de los otros complejos en solución. Se compararon los factores de selectividad, teniendo el siguiente orden de selectividad del extractante: Au > Ag > Cu.

- La concentración de cianuro libre en solución acuosa, afecta ligeramente la extracción de oro, pero influye sustancialmente en la selectividad, debido a las reacciones de los complejos como es de cobre al utilizar una alta concentración de cianuro.

CONCLUSIONES

1. En el análisis de varianza se demuestra claramente que es importante la variable concentración de la resina así como la interacción de la concentración y la temperatura.

2. Asimismo queda demostrado que el experimento 5 es el más adecuado para obtener un óptimo porcentaje de recuperación, cuando la concentración de la resina es 1.5 g. la temperatura es 20°C y el pH es 11, lo cual nos da un % de recuperación de 96.2%.

3. La temperatura como en otros procesos tiene significancia ya que a mayor temperatura el % de recuperación se incrementa como se muestra en la figura 4.2.

4. Con respecto a la cinética de adsorción de la resina podemos observar que a mayor tiempo de adsorción obtendremos una mayor recuperación, pero al llegar a las dos horas observamos que él % de recuperación se mantiene constante. Por lo que se recomiendo un tiempo máximo de 2 horas.

5. En el análisis del proceso continuo, se comprueba la posibilidad de usar la extracción por intercambio iónico como método potencial y alternativo, para la concentración y purificación de oro en soluciones alcalinas de cianuración, utilizando el extractante LEWATIT® MonoPLus M 600. Partiendo de esta solución producto, es posible recuperar oro por deposición electrolítica

BIBLIOGRAFIA

- Paul, R.L., Filmer, A.O. y Nicol, M.J., "The Recovery of Gold from Concentrated Aurocyanide Solutions", in Hydrometallurgy Research, Development and Plant Practice (Eds. K. Osseo-Asare And J.D. Miller) AIME, Warrandale, PA, (1982).
- Fleming, C.A. Y Nicol, D.L. "The Adsorption of Gold Cyanide onto Activated Carbon", J.S., Afr. Inst. Min. Metall,(1984).
- Fleming, C.A. Y Cromberge, G. "The Extraction of Gold from Cyanide Solutions by Strong-And Weak-Base Anion-Excharge Resins", Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. (1984).
- Jerma Kowicz-Bartkowiak, D., Apostoluk, W., Trochimezuk, A.W. y Kolarz, B.N. "Selectivity of Resins with Guanidyl Groups Towards Dicyanoaurate Anions", Solvent Extraction and Ion Exchange. (1999).
- Atluri, V.P., "Recovery of gold and silver from ammoniacal thiosulfate solutions containing copper by resin ion exchange method", Universidad de Arizona, (1987).
- Block-Bolten, A. y Torma, A. E., "Thiosulphate leaching of gold from sulphide wastes", Metallwissen schaft, technic. (1986).
- Ficeriova J., Balaz a P., Boldizarova E., y Stanislav Jelen B., "Thiosulfate leaching of gold from a mechanically activated CuPbZn concentrate" Hydrometallurgy, (2002).
- Flett, D.S., Derry R, y Wilson J. C., "Chemical study of thiosulfate leaching of silver sulfide", Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy (Section C: Mineral Process. Extractive Metallurgy. (1983).
- Gallagher, M. P., "Affinity of activated carbon towards some gold(I) complexes: Dissolution of finely disseminated gold using a flow electrochemical cell". Hydrometallurgy. (1989).
- Grosse C. Andrew., Dicinoski W. Greg, Shaw Matthew J., y Haddad, R. Paul, "Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review)", Hydrometallurgy. (2003).
- Groudev, S. N., Spasova, I.I. y Ivanov, I. M., "Two-stage microbial leaching of a refractory gold-bearing pyrite ore". Minerals Engineering. (1996).

- Guerra E., y Dreisinger, D. B., "A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammoniacal thiosulphate solution", Hydrometallurgy, (1999).
- Hemmati, M., Hendrix, J.L., Nelson, J.H., y Milosavljevic, E.B., "Study of the thiosulphate leaching of gold from carbonaceous ore and the quantitative determination of thiosulphate in the leached solution". Extraction Metallurgy '89 symposium. Inst. Min. Metall., London. (1989).
- Hongguang Zhang, y David B. Dreisinger., "The adsorption of gold and copper onto ion-exchange resins from ammoniacal thiosulfate solutions", Hydrometallurgy. (2002).
- González, R., Valenzuela-Soto, A. y Valenzuela-García, J.L., "Operación de una Planta de Recuperación de Metales Preciosos por Cementación", en Avances en Metalurgia Extractiva-1997, Universidad de Sonora, Hermosillo, México. (1997).
- Riveros, P.A. "Studies on The Solvent Extraction of Gold from Cyanide Media". Hydrometallurgy. (1990).
- Jerma Kowicz-Bartkowiak, D., Apostoluk, W., Trochimezuk, A.W. y Kolarz, B.N. "Selectivity of Resins with Guanidyl Groups Towards Dicyanoaurate Anions", Solvent Extraction and Ion Exchange. (1999).
- Virning, M.J. y Mackenzie, J.M.W., "Guanidine Based Extractants for the Recovery of Gold", Avances en Metalurgia Extractiva-1999, Universidad de Sonora, Hermosillo, México. (1999).
- Ortega, M., Acosta, E., Manrique, M. Nueva tecnología de recuperación de oro con el uso de la resina Minix-Dowex. VI Simposio Nacional de Minería Aurífera Trujillo-Perú, Junio 2001.