

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA, MINERA Y
METALURGICA
ESPECIALIDAD DE INGENIERIA METALURGICA



RECUPERACIÓN DE ORO DESDE SOLUCIONES
CIANURADAS POR INTERCAMBIO IONICO EN LA COMPAÑÍA
MINERA AURÍFERA SANTA ROSA S.A.

T E S I S

para obtener el Grado de

INGENIERO METALURGISTA

Presenta

KARLA YULISSA ORTEGA ARICA

Lima, Perú

Feb. 2009

A Dios, guía y luz en todos mis pasos.

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

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

Un agradecimiento especial a los Ingenieros de COMARSA por su apoyo para el desarrollo de esta tesis; y en especial al Ing. Manuel Guzmán Yaya y los trabajadores del área de Investigaciones Metalúrgicas: Armancio, Luciano, Modesto, Horacio y Martín por su valioso apoyo en el control de los parámetros.

Y a los maestros Edwilde Yoplac y Julio Uza por sus aportaciones y su asesoría en mejorar la investigación.

INDICE DE CONTENIDO

CAPITULO

RESUMEN

I	GENERALIDADES	9
	1.1 Introducción	9
	1.2 Objetivos	11
	1.3 Antecedentes	13
	1.3.1 Panorama Actual de la Producción de Metales Preciosos.	13
	1.3.2 La tecnología en las empresas mineras	14
	1.4 Ubicación geográfica	16
	1.5 Geología de la Mina	19
	1.5.1 Estratigrafía	19
	1.5.2 Mineralización	19
	1.5.3 Geología estructural	22
	1.6 Minería	23
II	ASPECTO TEORICO	24
	2.1 Definición de Intercambio Ionico	24
	2.2 Antecedentes del Intercambio Ionico	25
	2.3 Clasificación de los Intercambiadores Iónicos	28
	2.3.1 Intercambiadores iónicos inorgánicos	29
	2.3.2 Intercambiadores iónicos orgánicos	31
	2.3.3 Tipos de resinas de intercambio iónico según su estructura de red	37
	2.3.4 Tipos de resinas de intercambio iónico según el grupo funcional	38
	2.4 Principios generales del Intercambio Iónico con resinas sólidas	40
	2.4.1 Reacción de intercambio iónico	40
	2.4.2 Termodinamica del Intercambio Ionico	44
	2.5 Cinetica del Intercambio Iónico	53
	2.6 Parámetros característicos de los intercambiadores iónicos	54
	2.7 Usos del Intercambio Iónico	55
	2.8 Resinas de Intercambio Iónico en Metalurgia Extractiva.	56
	2.8.1 Resinas usadas en la recuperación de Oro desde soluciones cianuradas.	57
	2.8.2 Mecanismos y Características de las resinas de Intercambio Iónico	62
	2.8.3 Mecanismo químico del proceso de recuperación de oro desde soluciones cianuradas por intercambio iónico.	69
	2.9 Investigaciones en la Extracción de Oro por Intercambio Iónico	78
	2.9.1 Extracción de oro por aminas.	81
	2.9.2 Efecto de la longitud y tipo de la cadena alquil.	85
	2.9.3 Efecto de la concentración de amina.	85
	2.9.4 Efecto de la fuerza iónica.	87
	2.9.5 Efecto de la concentración inicial de oro.	88
	2.10 Resinas base guanidina para la extracción de oro.	90
III	DESCRIPCION DE PROCESOS METALURGICOS INDUSTRIALES	94
	3.1 Tecnología Convencional en la Extracción de Oro: Cianuración.	94
	3.2 Alternativas para Recuperación de Oro de Lixiviación	98
	3.2.1 Cementación: Proceso Merrill-Crowe.	98

	3.2.2 Adsorción en carbón activado.	100
	3.2.3 Resinas de intercambio iónico.	104
	3.2.4 Extracción por solventes.	109
	3.3 Descripción del proceso Metalúrgico en la Compañía Minera Aurífera Santa Rosa SA.	111
IV	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	119
	4.1 Solución Acuosa y Composición Química	119
	4.2 Resina base débil.	121
	4.2.1 Composición	121
	4.2.2 Propiedades físicas y químicas	121
	4.3 Pruebas comparativas entre carbón activado vs. resina de base débil a nivel laboratorio.	122
	4.3.1 Cinética de extracción de solución pregnant industrial.	122
	4.3.2 Pruebas de atricción.	129
	4.3.3 Capacidad de carga	130
	4.3.4 Selectividad en la adsorción.	131
V	PLANTA PILOTO – Resultados experimentales	133
	5.1 Resultados Experimentales	133
	5.2 Extracción de Oro de soluciones de Cianuro	135
	5.2.1 Cinética de extracción	135
	5.2.2 Isotermas de equilibrio	136
	5.2.3 Capacidad máxima de carga de la resina (extractante)	145
	5.2.4 Efecto de la concentración inicial de oro	147
	5.2.5 Efecto de la concentración de cianuro libre	148
	5.3 Prueba Comparativa entre carbón activado vs. resina de base débil a las mismas condiciones de solución, tiempo y temperatura.	150
	5.4 Prueba de desorción	153
	5.4.1 Condiciones operativas	153
	5.4.2 Resultados obtenidos	153
	5.5 Pruebas de alimentación inversa en la adsorción.	155
	5.6 Recuperación de oro por Electrodeposición-sistema continuo.	156
VI	DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	158
	6.1 Extracción de Oro por Intercambio Iónico.	158
	6.2 Efecto del pH en la capacidad de extracción de oro	158
	6.3 Efecto de la concentración inicial de oro	159
	6.4 Análisis de la Selectividad Resina Aurix 100 – $\text{Au}(\text{CN})_2^-$	160
	6.5 Efecto de competencia de cianuros	162
	6.6 Análisis de la Reacción de Extracción de Oro	163
	6.7 Despojamiento de oro del extractante (resina aurix 100)	166
	6.7.1 Efecto del pH	166
	6.7.2 Efecto de la temperatura	167
	6.8 Recuperación electrolítica de oro	167
	CONCLUSIONES	169
	REFERENCIAS	173
	APENDICE A- Glosario en extracción de metales por intercambio iónico	175
	APENDICE B- Posibilidades de uso en la Pequeña Minería	177

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Coeficientes de selectividad relativa K_{H}^B , para iones univalentes y para resinas de poliestireno entrecruzado, fuertemente ácidas con grupos sulfónicos.	52
Tabla 2	Basicidad de Alquilaminas en Agua a 25°C.	83
Tabla 3	Extracción de Oro de Solución Aurocianuro por una Amina Cuaternaria, Aliquat 336 0.05 M (R4N)2 SO4 en Xileno [4]	84
Tabla 4	Efecto de la Concentración de Extractante Adogen 283, en la Extracción de Oro de Solución Aurocianuro [9].	86
Tabla 5	Efecto de la Fuerza Iónica en la Extracción de Oro en Solución Aurocianuro por Aminas 0.05 M en Xileno [9]	87
Tabla 6	Efecto de la Concentración Inicial de Oro en la Extracción de Oro de Soluciones Aurocianuro por Adogen 283, 0.05 M en Xileno [9].	88
Tabla 7	Composición de la Solución de Lixiviación y Pregnant Compósito Enero-Febrero (2005).	120
Tabla 8	Resultados obtenidos en la adsorción usando resina Aurix 100, a partir de una solución de 0.624 ppm de Au y 0.583 ppm de Ag	125
Tabla 9	Resultados obtenidos en la adsorción usando Carbón activado Calgon 100, a partir de una solución de 0.624 ppm de Au y 0.583 ppm de Ag	125
Tabla 10	Resultados obtenidos usando resina cognis para evaluar la cinética de carga en la adsorción	126
Tabla 11	Pruebas de atricción realizadas en el equipo Shaker	129
Tabla 12	Resultados obtenidos a diferentes pH para una solución PLS de 1 ppm de Au.	136
Tabla 13	Efecto de los cianoaniones en las Isotermas de Extracción.	138
Tabla 14	Coeficiente de Extracción y selectividad para Cianoaniones, utilizando Resina Aurix 100.	140
Tabla 15	Isotermas de pH para cianoaniones	144
Tabla 16	Resultados obtenidos con diferentes tipos de soluciones	146
Tabla 17	Resultados obtenidos a partir de diferentes concentraciones de oro inicial	147

Tabla 18	Efecto de la concentracion de cianuro en la extraccion de oro de solucion de aurocianuro..	150
Tabla 19	Resultados obtenidos de la planta piloto de resina	152
Tabla 20	Resultados obtenidos del circuito industrial de carbon activado en condiciones de operaci3n normal	152
Tabla 21	Resultados obtenidos para el circuito de resina	154
Tabla 21a	Resultados obtenidos para el circuito de resina con flujo ascendente	156
Tabla 22	Deposicion Electrolitica de Oro de Soluciones concentradas de Aurocianuro, Au= 10 mg/l, CN= 60 mg/l, pH= 11.87, voltaje variable.	157
Tabla 23	Deposicion Electrolitica de Oro de Soluciones concentradas de Aurocianuro, Au= 10 mg/l, CN= 60 mg/l, pH= 11.87, concentracion de cobre y oro variable	157
Tabla 24	Propiedades de Cianocomplejos	161
Tabla 25	Log D vs. pH para la extraccion de oro	164
Tabla 26	Resultados del Analisis de la pendiente en la extraccion de oro para los coeficientes de RG de la figura 37.	166

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.	Ubicación geográfica de la Unidad Minera Santa Rosa SA	18
Fig. 2.	Columna Estratigráfica del yacimiento minero Santa Rosa	21
Fig. 3.	Síntesis del copolímero estireno-divinilbenceno	28
Fig 4.	Tipo de Zeolita (Edingtonita)	30
Fig. 5.	Estructura del chitosan	32
Fig. 6.	Poli condensación entre fenol y formaldehído	34
Fig. 7.	Polimerización entre el divinilbenceno y el ácido metacrílico	35
Fig. 8.	Resina Quelatante	39
Fig. 9.	Esquema de la reacción de intercambio ionico	40
Fig. 10.	Esquema del proceso de difusión en el intercambio ionico.	41
Fig. 11.	Síntesis adición polimerización de una resina estirénica de intercambio aniónico	59
Fig.12.	Efecto del pH en la Extracción de Oro de Solución Aurocianuro por Aminas Primaria, Secundaria y Terciaria.	82
Fig. 13.	Estructura general de la guanidina:	91
Fig. 14.	Cation guanidino	92
Fig. 15.	Diagrama de Flujo para la Lixiviación de Metales Preciosos utilizando Cianuro en Tanques Agitados	97
Fig. 16	Diagrama de Flujo para Lixiviación en Montones	98
Fig. 17	Diagrama de Flujo del Proceso Merrill-Crowe.	100
Fig. 18	Diagrama Esquemático del Proceso de Adsorción con Carbón	102
Fig. 19	Efecto del pH en la Extracción de Aurocianuro Utilizando Resinas de Base Fuerte (RBF) y Resinas de Base Débil (RBD)[12].	107
Fig. 20.	Diagrama de una Planta Piloto de Resinas con Intercambio Iónico	108
Fig. 21.	Diagrama del Proceso de Extracción por Solventes	110
Fig. 22.	Vista de los pads de lixiviación en pilas.	113
Fig. 23.	Circuito de Adsorción CIC Planta ADR –Santa Rosa. Año 2005	114
Fig. 24.	Circuito de Reactivación térmica del carbón.	116
Fig. 25.	Fundición del precipitado	118
Fig. 26	Cinética de carga de la Resina Aurix 100 para un PLS de 0.624 ppm de Au.	127
Fig. 27.	Comparación % de adsorción de Au en la Resina Aurix 100 vs. el Carbón activado Calgon .	128
Fig. 28	Circuito de adsorción- Planta Piloto	134
Fig. 29	Celda de Electrodeposición -Planta Piloto	135
Fig. 30	Mallas de acero inoxidable de la celda de Electrodeposición	135
Fig. 31	Efecto del pH en las Isotermas de Extracción de la resina Aurix 100. Fase Acuosa: Solución Base 1 mg/l Au.	137
Fig. 32	Efecto de los cianoaniones en las Isotermas de Extraccion.	139
Fig. 33	Isotermas de pH para cianoaniones	145
Fig. 34	Efecto del tipo de solución acuosa en las isotermas de extracción.	146
Fig. 35	Efecto de la concentración inicial de oro en la extracción	148
Fig. 36	Curva de desorción obtenida a partir de los resultados de la primera columna	155

RESUMEN

El presente trabajo ha sido desarrollado en base a pruebas experimentales realizadas a escala de laboratorio y semi-industrial (planta piloto), estas pruebas fueron llevadas a cabo en la Compañía Minera Aurífera Santa Rosa S.A. (COMARSA) en el año 2005; y se realizaron en paralelo con el circuito de carbón activado industrial a fin de comparar el proceso de carbón en solución (CIS) con el proceso de resina en solución (RIS).

En base a los resultados obtenidos experimentalmente se considera que existen ventajas cualitativas que favorecen el uso de resinas sintéticas, siendo las principales: su rápida velocidad de extracción del oro desde soluciones cianuradas, aun con la presencia de cianoaniones, su resistencia a la atricción, su mayor capacidad de carga, su selectividad al preferir el Au , absorbiendo en menor proporción a la plata y el cobre en comparación con el carbón activado, verificándose esto a escala piloto

Desde el punto de vista operacional resultan también muy favorables ya que las resinas requieren menor temperatura de descarga en comparación con el carbón y no requiere reactivación térmica., solo se necesita de un lavado con una solución diluida de HCL para regenerar a las resinas.

En conclusión el tratamiento de recuperación del oro desde soluciones cianuradas, utilizando las resinas sintéticas, es una tecnología a ser considerada como una posible reducción de costos y mejoras en el proceso.

SUMMARY

The present work has been developed on the basis of experimental tests concerning laboratory and semi-industrial (pilot plants), these tests were carried out in Compañía Minera Aurífera Santa Rosa S.A. (COMARSA) in 2005; and they were realized in parallel with the circuit of activated carbon industrialist in order to compare the coal process in solution (CIS) with the resin process in solution (RIS).

On the basis of the results obtained experimentally it is considered that qualitative advantages exist that favor the use of synthetic resins, being the main ones: its fast speed of extraction of gold from cyanided solutions, even with the presence of cianoaniones, its resistance to attrition, its greater lifting capacity, its selectivity when preferring the Au, absorbing in smaller proportion to the silver and the copper in comparison with the activated carbon, verifying this on pilot scale.

From the operational point of view they are also very favorable since the resins require minor temperature of unloading in comparison with the carbon and it does not require thermal reactivation, is only needed a washing with a diluted solution of HCL to regenerate to resins.

In conclusion the treatment of recovery of gold from cyanided solutions, using the synthetic resins, is a technology to be considered like a possible reduction of costs and improvements in the process.

GENERALIDADES

1.1 Introducción

Nuestro país 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 por intercambio iónico en la recuperación de oro partiendo de soluciones típicas de lixiviación de oro con cianuro.

El proceso de intercambio iónico consiste en el tratamiento de soluciones de lixiviación, para extraer de ellas una o mas 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 o eluyente 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 $-\text{SO}_3\text{H}$, 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 Objetivos

El objetivo de esta investigación, es estudiar las variables del proceso de extracción, utilizando la resina aurix 100 para la extracción selectiva de oro a partir de soluciones alcalinas de cianuración. Las variables de estudio son el pH, concentración inicial de oro, fuerza iónica, efecto de otros

cianoaniones y cianuro libre en la fase acuosa y la concentración de la resina.

El trabajo de investigación comprende las siguientes etapas:

- i. Evaluar las características básicas del sistema en la etapa de extracción (cinética de extracción, capacidad de carga de la resina, efecto del pH y concentración de la resina).
- ii. Analizar la selectividad de la resina para iones aurocianuro $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ con respecto a otros cianoaniones contenidos en la solución de lixiviación, tales como $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en función de los coeficientes de distribución, el efecto del pH, concentración de la resina.
- iii. Evaluar las variables de pH y concentración de reactivos en el despojamiento de la resina obteniendo una nueva solución acuosa con iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ en forma purificada y concentrada, adecuada para la recuperación final del metal por electrodeposición.
- iv. Realizar pruebas en un circuito continuo con los mejores valores obtenidos en el estudio batch y verificar el número de etapas requeridas para una extracción adecuada de los iones aurocianuro.

1.3 Antecedentes

1.3.1 Panorama Actual de la Producción de Metales Preciosos.

La minería en el Perú se caracteriza por la explotación y beneficio de los minerales poli metálicos destacando como metales principales de exportación al oro, cobre, plata, zinc, plomo y estaño. La producción de estos metales permite que el Perú esté colocado entre los principales productores mineros del mundo.

Un alto porcentaje de la producción minera de plata, plomo y zinc se exportan como concentrados. En el caso del oro y cobre la presentación es básicamente en forma metálica con diferentes grados de pureza.

Los rasgos actuales del contexto minero en el Perú se caracterizan por:

- Explotación exitosa de yacimientos de baja ley de minerales de cobre y minerales de oro.
- Incorporación de aspectos ambientales en el manejo de las operaciones metalúrgicas.
- Ejecución de acciones en beneficio de las poblaciones vecinas a las faenas mineras.

En el Perú, es notable el desarrollo de la gran minería aurífera, debido a sus operaciones de amplia envergadura que se han beneficiado con la

economía de escala, bajo costo unitario por unidad producida y que obtiene beneficios adicionales por algunos subproductos.

Ello pudo lograrse por la aplicación exitosa de tecnologías adecuadas, combinado con técnicas de ingeniería, diseño y construcción apropiadas. Los circuitos de molienda, por ejemplo, tienen actualmente un perfil más dinámico, dando como resultado un menor número de operaciones unitarias, que reemplazan a los circuitos de conminucion de múltiples etapas. A su vez, las plantas concentradoras utilizan un menor número de grandes, pero eficientes máquinas de flotación. El transporte hidráulico de sólidos es eficiente y ambientalmente adecuado con el uso de tuberías especiales denominadas mineroductos.

1.3.2 La tecnología en las empresas mineras

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.

El precio de los metales, tales como cobre, zinc y plata, se encuentran muy cerca o están en niveles históricamente bajos. Esto significa que, en muchos proyectos potenciales, a menos que sean suficientemente afortunados como para contar con leyes de cabeza muy altas, el proyecto deberá identificar la tecnología de procesamiento metalúrgico que permita reducir los costos de capital, y a la vez, trabajar con bajos costos de operación.

Este aspecto tiene especial importancia en los proyectos pequeños que no pueden obtener las ventajas obvias de la economía de escala. Mediante el uso de tecnología específica, las plantas concentradoras deben lograr la recuperación, capacidad, leyes de concentrado, cumplir con normas ambientales y proveer un lugar de trabajo seguro.

En conclusión la minería peruana ha experimentado importantes avances en el desarrollo de nuevos procesos, en equipos nuevos u optimizados y en operaciones unitarias. Actualmente, estamos en una etapa de captación y adaptación de tecnologías desarrolladas en otras latitudes, las cuales seguirán aplicándose en los futuros proyectos.

En los años recientes, el procesamiento de minerales en nuestro país ha incorporado tecnologías específicas para el tratamiento de diseminados de oro, empleo de mineroductos, desarrollo de biotecnología minera, aplicaciones de flotación columnar, aplicaciones de molienda SAG,

modernización de plantas hidro y piro metalúrgicas que incorporan tecnologías de adecuación al medio ambiente, etc.

En las plantas concentradoras aún es factible incrementar la eficiencia en un número significativo de operaciones de conminución y flotación 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.

1.4 Ubicación geográfica

La Compañía Minera Aurífera Santa Rosa S.A. se encuentra ubicado en el paraje de Pampa Larco. Políticamente pertenece al distrito de Angasmarca, provincia de Santiago de Chuco, departamento de la Libertad. La unidad minera se encuentra a una altitud promedio de 3,600 m.s.n.m., estando la concesión delimitada por las siguientes coordenadas:

N 9`105,000 E 828,000 y

N 9`103,000 E 830,000

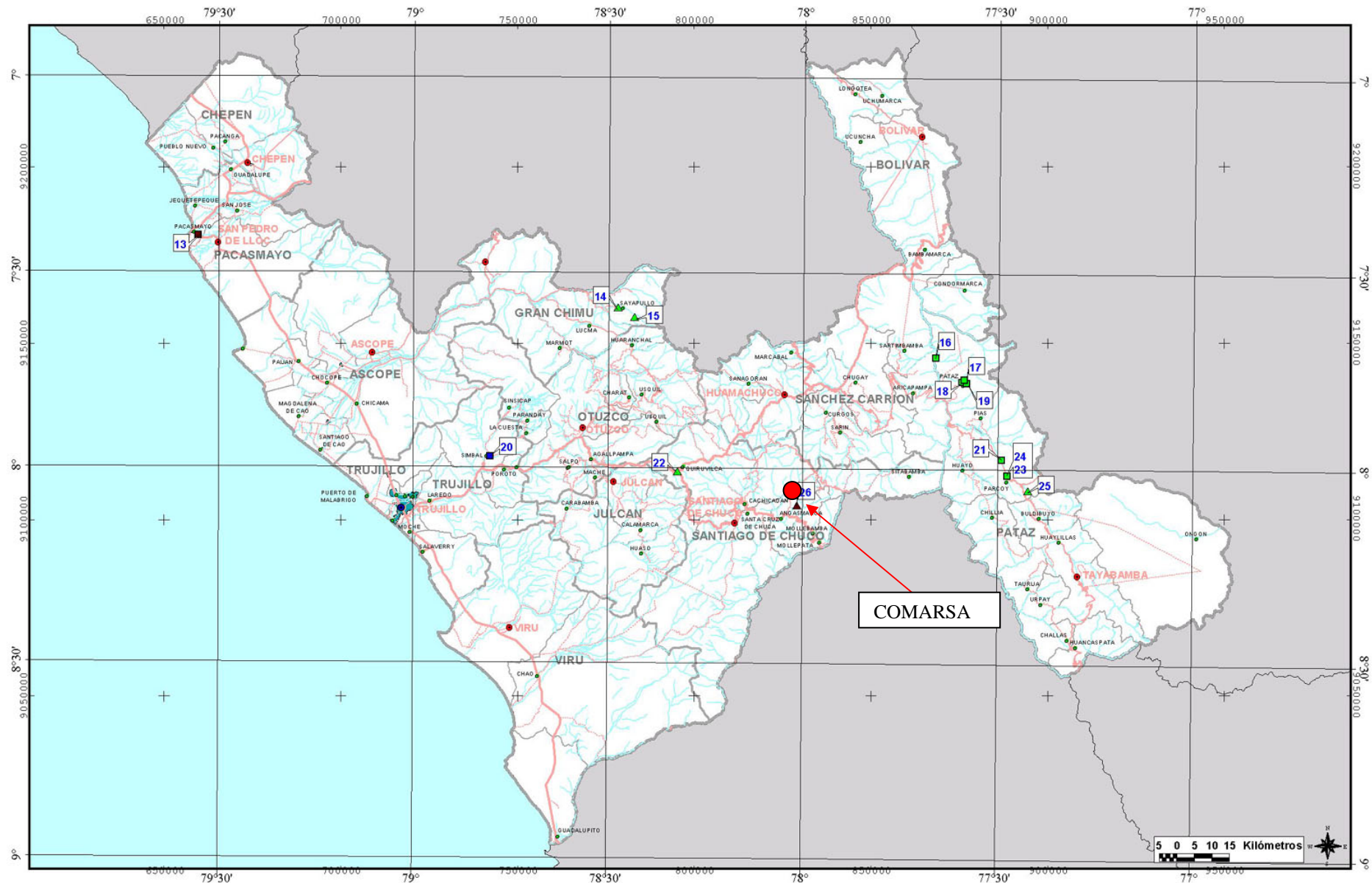
El acceso a la unidad minera desde Lima es por vía terrestre a través de la carretera Panamericana Norte hasta la ciudad de Trujillo (623 Km), de aquí se continúa por una carretera afirmada de aproximadamente 225 Km para llegar a la mina. El acceso también se puede realizar mediante vía aérea desde la capital o de Trujillo hasta la pista de aterrizaje ubicado en la mina.

El yacimiento minero de COMARSA se encuentra localizado en el flanco oeste de la Cordillera Occidental de los Andes, región donde ocurren rocas sedimentarias del Cretácico Inferior, como lutitas de la familia Chicama y areniscas cuarcíferas y cuarcitas de la familia Chimú.

El relieve local es el resultado de la acción de la intemperización sobre las diferentes condiciones geológicas locales, las rocas menos resistentes han formado relieves suaves, mientras que las rocas mas resistentes ha formado crestas y colinas alargadas con rumbo NW-SE y de perfil anguloso.

El Clima de la zona es templado a frígido, con una temperatura promedio de 10.9° C, caracterizado por la alternancia de dos estaciones bien definidas, una estación seca con fuertes vientos y frecuentes heladas (Abril a Octubre) y otra estación con fuertes lluvias (Noviembre a Marzo).

Fig. 1. Ubicación geográfica de la Unidad Minera Santa Rosa SA



1.5 Geología de la Mina

El yacimiento Santa Rosa está emplazada en rocas de la formación Chimú de edad Cretácica Inferior compuesto por arenisca y cuarcitas gris blanquecinas.

1.5.1 Estratigrafía

La unidad minera Santa Rosa S.A. yace sobre las formaciones Chimú y Chicama, está última la más antigua.

En el yacimiento de Santa Rosa la formación Chicama está compuesta esencialmente de lutitas negras con fina estratificación horizontal, con intercalaciones ocasionales de areniscas y cuarcitas claras presentando también lentes de calizas carbonosas, que presenta diseminaciones de pirita.

La formación Chimú, está compuesta por ortocuarcitas de color blanco a gris claro con tonalidades rojizas, productos del intemperismo, con intercalaciones de lutitas, limonitas y presencia esporádica de lutitas con contenido de **carbón**.

1.5.2 Mineralización

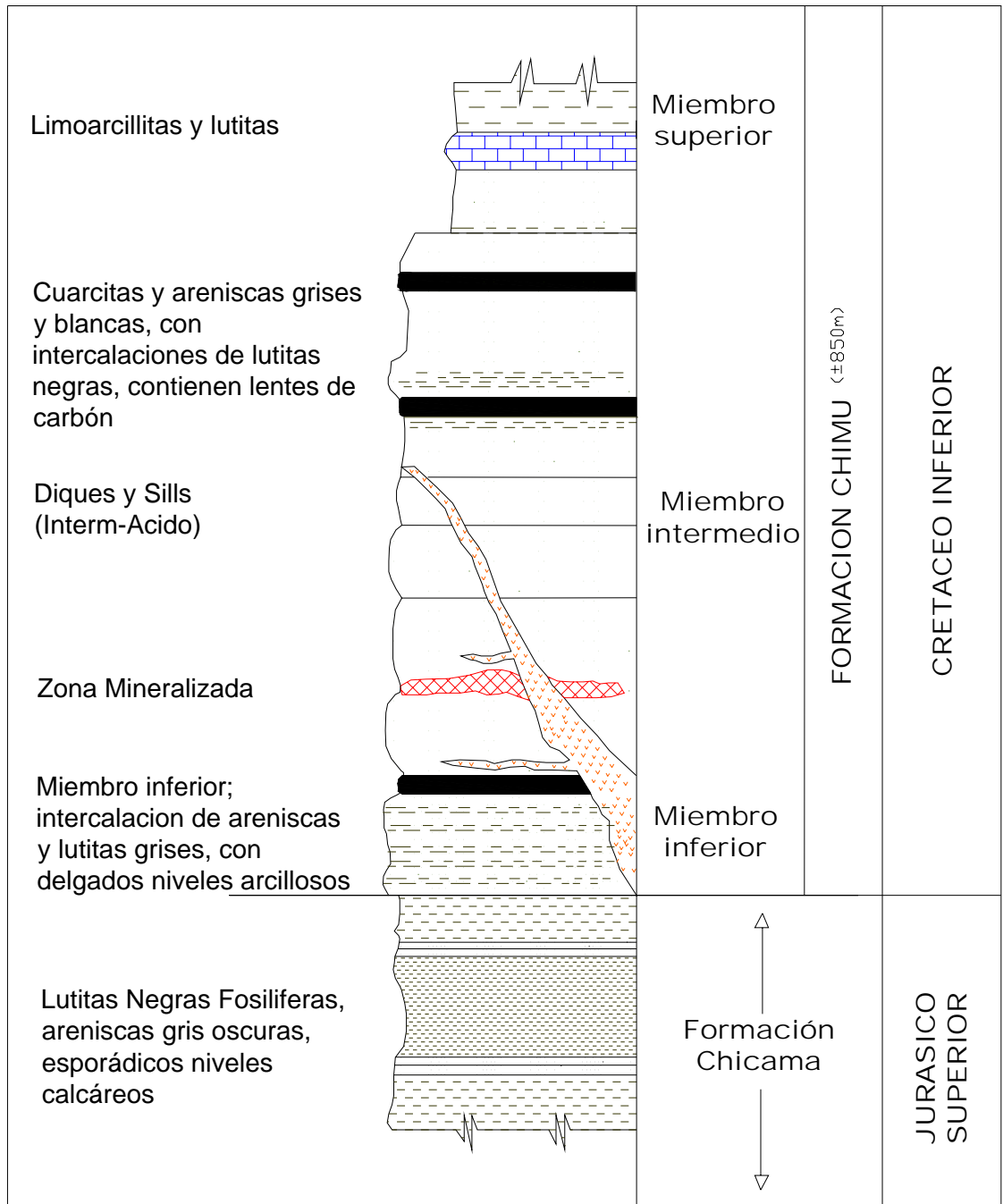
La mineralización está controlada por factores estructurales y litológicos. Estructuralmente está asociada a un sistema de fallas normales paralelas con rumbo N 10° - 20° W buzando 35° a 70° SW.

En el tajío Tentadora presenta fallas regionales llamadas Santa Francisca y Santa Rosa al este y oeste respectivamente, las cuales se asocian a otras

estructuras formando un sistema de fallas y fracturas en las cuales se han concentrado los flujos mineralizantes y que en algunos casos se encuentran leyes de más de 2 g Au/t . Existe otro grupo de fallas con orientación N 40° a 60° E denominados Desaguadero y San Francisco al Norte y Sur del tajo Tentadora que han servido de canales de mineralización. El control litológico está dado por los horizontes de areniscas y cuarcitas pertenecientes a la formación Chimú que presentan distinta granulometría, así como la presencia de pirofilita producto de la alteración hidrotermal de arcillas el cual se presenta formando trampas litológicas de la mineralización aurífera a la cual se asocia.

Fig. 2. Columna Estratigráfica del yacimiento minero Santa Rosa

COLUMNA ESTRATIGRAFICA DEL YACIMIENTO MINERO SANTA ROSA



MODIFICADA DEL BOLETIN N°8 CARTA GEOLOGICA NACIONAL

La zona mineralizada de Santa Rosa se distingue por la presencia de sulfatos y óxidos de hierro como son la jarosita ($K_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_6$), Limonita, Goethita ($Fe_3O(OH)$), Hematita (Fe_2O_3), asociados a Escorodita ($As_2O_4Fe_2H_2O$). Este último producto de la oxidación de la arsenopirita, el cual se presenta asociado a la pirita (S_2Fe), estos dos últimos minerales se encuentran esporádicamente en pequeños grupos aislados inalterados.

La alteración cuarzo sericita es otro rasgo distintivo de la alteración de este tipo de yacimiento, así como la ocurrencia de minerales de alto contenido de aluminio, como es el caso de caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), pirofilita ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) y la Diáspora ($Al_2O_3(OH)_3$), distribuidos regularmente y asociados íntimamente con la ocurrencia de Oro en el yacimiento.

La presencia de estos minerales propios de las condiciones de acidez encaja con las características de un yacimiento epitermal de alta sulfurización.

1.5.3 Geología estructural

Regionalmente el yacimiento está bisecado por fallas de orientación NW-SE y fallas NE-SW. Estas fallas que forman un sigmoideo distrital, en algunos casos han servido como canales alimentadoras de soluciones mineralizantes.

Los tajos Sacalla, Tentadora y Seductora presentan fallas de tipo inverso producto del plegamiento en una primera etapa. El fallamiento de tipo normal producto de los esfuerzos de distorsión ha producido un intenso fracturamiento en las rocas del Chimú.

Este intenso fracturamiento en las cuarcitas del Chimú, ha servido para la circulación y en muchos casos para el emplazamiento de las soluciones mineralizadas, conformando cuerpos u horizontes mineralizados en capas favorables.

Distritalmente se observa estructuras circulares que están relacionadas a la presencia de intrusivos locales.

1.6 Minería

La explotación se realiza en bancos de 8 m de alto. El explosivo que se vienen usando en la fragmentación de la roca como para mineral y desmonte son los HEAVY ANFO`S (mezcla de nitrato de amonio, emulsión y petróleo) de distintos porcentajes que vienen siendo utilizados en los diferentes tajos. Estas composiciones van a depender fundamentalmente del tipo de roca y de la presencia de agua en los taladros.

El carguío se realiza con la ayuda de cargadores frontales y el transporte con volquetes.

II ASPECTO TEORICO

2.1 Definición de Intercambio Iónico

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 Iónico

La ciencia de intercambiar un ion por otro empleando una matriz es una metodología antigua. Ya en la Biblia, Moisés emplea la corteza de un árbol para obtener agua potable a partir de agua salobre (Éxodo 15,23-25) y Aristóteles menciona que haciendo pasar agua de mar a través de un recipiente de cera se obtiene agua dulce (Meteorología, libro II, Parte 3).

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.

En 1905, Gans modificó minerales naturales denominándolos permutitas, silicatos de sodio y aluminio sintéticos, que fueron las primeras sustancias empleadas en la eliminación de la dureza del agua. No obstante estos compuestos tenían en su contra que mostraban capacidades de intercambio bajas (aunque su velocidad de regeneración era rápida) y que por debajo de pH 7 se disolvían en agua. Fueron utilizados durante cerca de catorce años y luego se abandonaron debido a sus limitaciones hasta 1950 que volvieron a utilizarse.

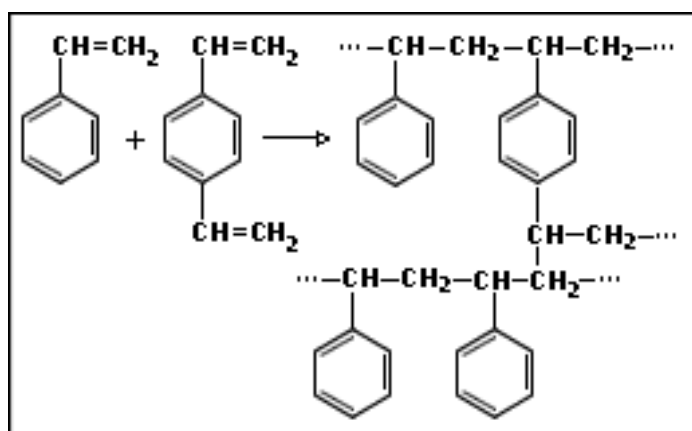
Una etapa intermedia en la evolución del intercambio iónico fue el reconocimiento de las propiedades intercambiadores de varios materiales orgánicos, como el carbón sulfonado. Este material presentaba un grupo funcional capaz de intercambiar cationes de modo reversible y además operaba en un rango de 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 aun 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.

Fig. 3. Síntesis del copolímero estireno-divinilbenceno⁽¹²⁾



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.

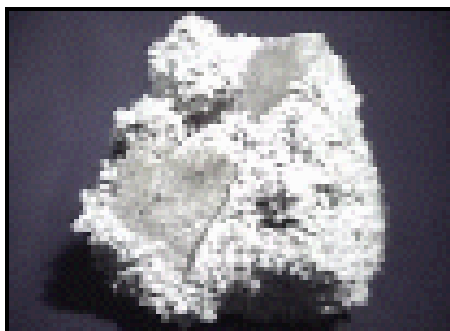
Sintéticos: Generalmente se pueden subdividir en las siguientes categorías:

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

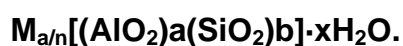
Las zeolitas y las arcillas son minerales de aluminosilicatos ampliamente distribuidos en la corteza terrestre. Algunas proceden de la erosión de las rocas, otras aparecen como depósitos sedimentarios y, por último, algunas tienen origen volcánico.

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

Fig 4. Tipo de Zeolita (Edingtonita)



Ga, Ge, P...) cuya unión tridimensional a través de los átomos de oxígeno da lugar a la estructura poliédrica típica de las zeolitas. Esta estructura tridimensional presenta pequeños poros y canales en los que se alojan los iones intercambiables y donde tiene lugar la reacción de intercambio iónico. Las unidades TO_4 más comunes son SiO_4^{-4} y AlO_4^{-5} . La fórmula general de las zeolitas se puede escribir como:



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 contracación M^{n+} para neutralizar la carga negativa resultante. El contracación 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 de 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

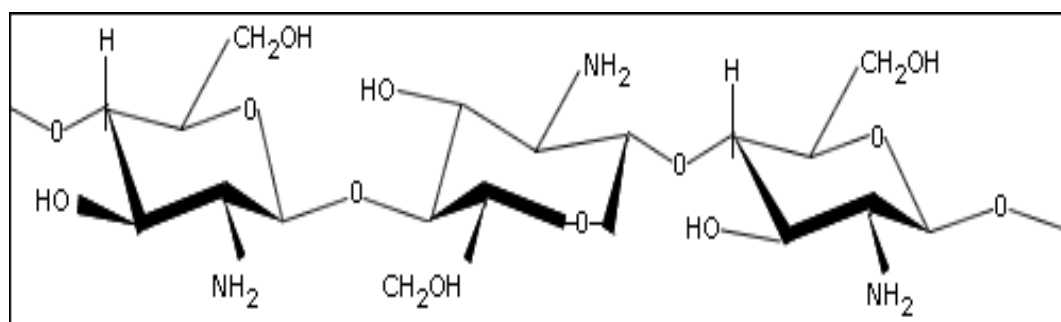
2.3.2.1 Resinas orgánicas naturales

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 quitosán es un derivado de la quitina 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.

Fig. 5. Estructura del quitosán⁽¹²⁾



El ácido algínico es un polisacárido lineal formado por dos monómeros, el ácido D-manurónico y el ácido L-gulurónico. Es un componente del esqueleto de las algas pardas, de donde se aísla. Debido a esta función de soporte, el ácido algínico destaca por ser un polímero fuerte y a la vez flexible, propiedad que ha determinado sus aplicaciones industriales.

El ácido algínico puede ser soluble o insoluble en agua dependiendo del catión al cual se asocia su sal. Las sales sódicas, amónicas o de otros metales alcalinos son solubles, mientras que las sales de metales polivalentes, como calcio, son insolubles, con la excepción del magnesio. Los cationes polivalentes se unen al polímero allí donde encuentran dos residuos de ácido gulurónico cercanos, por lo que se considera que estos

cationes son los responsables del entrecruzamiento de la cadena polimérica. Esta afinidad por los cationes polivalentes unida a la insolubilidad del polímero resultante, indican su posible aplicabilidad como extractante de metales.

Los polisacáridos dextrano y celulosa son polímeros de D-glucosa, (1-6)-glucosa y β (1-4)-glucosa respectivamente. La agarosa es un polisacárido preferentemente neutro y es el componente que determina el poder gelificante del agar. Consiste en cadenas alternadas de D-galactosa-3,6-3,6-anhidro-L-galactosa.

La celulosa natural tiene propiedades intercambiadoras debido al pequeño número de grupos carboxilo que contiene su estructura. Se emplea como estructura base para, mediante derivatización, dar lugar a intercambiadores catiónicos, como la carboximetilcelulosa, o aniónicos, como la dietilaminoetil (DEAE) celulosa.

El dextrano se hace reaccionar con epíclorhidrina que actúa entrecruzando las cadenas para dar polímeros de estructura tridimensional.

Los tres son matrices comunes empleadas en cromatografía de intercambio iónico y en la separación de proteínas ya que al tener poros de gran tamaño permiten la separación de biomoléculas cargadas.

Estos intercambiadores se conocen también por sus nombres comerciales, Sephadex (dextrano), Sepharose (agarosa) y Sephacel (celulosa).

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.

Fig. 6. Poli condensación entre fenol y formaldehído ⁽¹²⁾

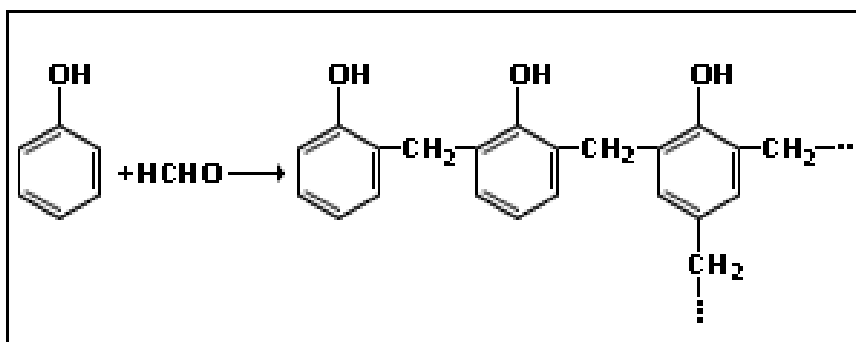
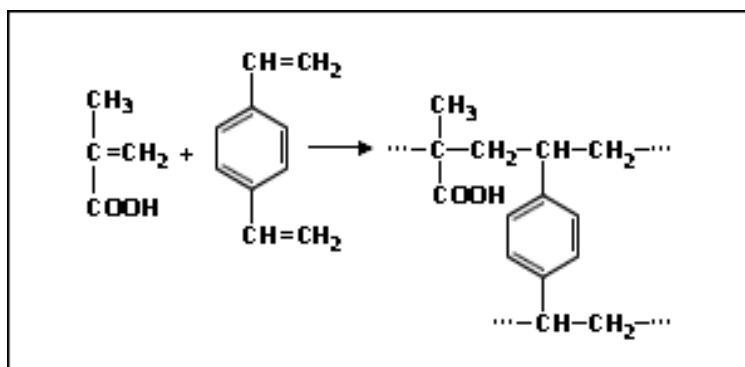


Fig. 7. Polimerización entre el divinilbenceno y el ácido metacrílico ⁽¹²⁾



En el proceso de fabricación de la matriz polimérica, estireno y divinilbenceno, que son insolubles en agua, se mezclan mediante un agitador a una velocidad que rompe la mezcla en pequeñas esferas. Estas esferas a medida que transcurre la reacción se endurecen formando perlas esféricas, que es la forma en la que se suelen presentar estas resinas.

En este punto, el copolímero no está funcionalizado.

El entrecruzamiento confiere a la resina estabilidad y resistencia mecánica, así como insolubilidad. El grado de entrecruzamiento es un factor importante de controlar ya que no sólo determina las propiedades mecánicas de la resina, sino también su capacidad de hincharse (swelling) y de absorber agua.

El hinchado del polímero se produce cuando el disolvente penetra en los poros de la estructura polimérica, ensanchándolos y abriendo, por tanto, la estructura. A simple vista, se observa un aumento en el volumen que ocupa

la resina. El proceso de **swelling** favorece la permeabilidad de iones en la matriz de la resina y mejora la accesibilidad a los grupos funcionales. Como inconveniente, el aumento de tamaño de la resina puede dar problemas de exceso de presión si la resina está empaquetada en una columna y también, que la resina sufra procesos de hinchado y deshinchado puede, con el tiempo, afectar a la estabilidad mecánica del polímero.

Hay dos formas de obtener una resina de intercambio iónico funcionalizada:

1. Incorporar el grupo funcional durante la polimerización, por ejemplo empleando monómeros ya funcionalizados.
2. Primero se lleva a cabo el proceso de polimerización y después se introducen los grupos funcionales sobre la matriz polimérica mediante las reacciones químicas oportunas, como sulfonación o cloración-aminación.

A pesar de que con el primer proceso se obtiene resinas más homogéneas, las limitaciones que provoca el entrecruzamiento hacen que el proceso más utilizado sea el segundo.

Sobre los polímeros ya funcionalizados pueden realizarse otras reacciones químicas para llevar a cabo su derivatización y obtener resinas con grupos funcionales más específicos que permitan aplicaciones más concretas.

Las resinas pueden clasificarse en función de:

Estructura de la red polimérica

Tipo de grupo funcional

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.

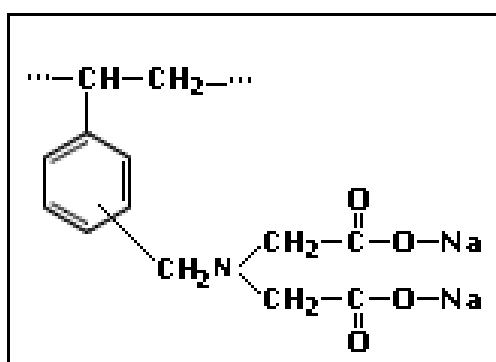
- **Resinas isoporosas:** Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, con lo que aumenta la permeabilidad de los iones en el interior de la red. Son resinas de alta capacidad, regeneración eficiente y de coste más bajo que las resinas macro porosas.

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, $-\text{SO}_3\text{H}$.
- **Resinas catiónicas de ácido débil:** El grupo funcional es un ácido carboxílico $-\text{COOH}$, 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, $-\text{NH}_2$, secundaria, $-\text{NHR}$, y terciaria, $-\text{NR}_2$. 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, cuya fórmula puede verse en la siguiente figura.

Fig. 8. Resina Quelatante ⁽¹²⁾



- **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 electrostática, 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.

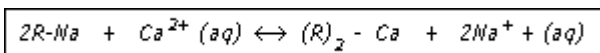
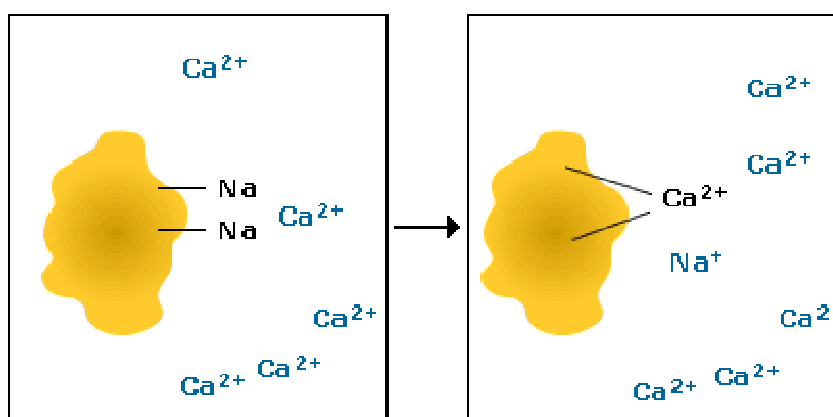


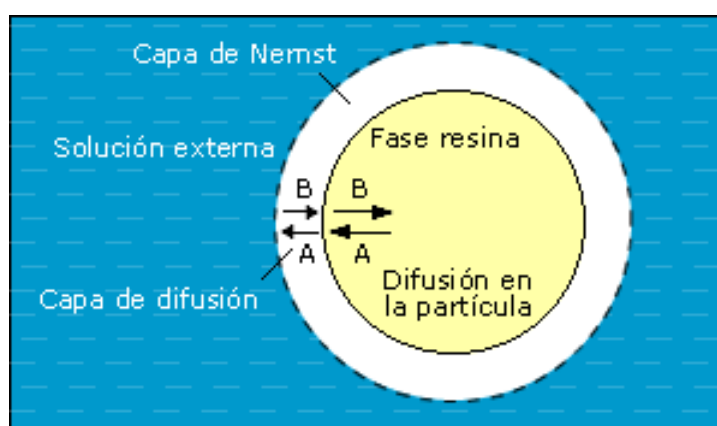
Fig. 9. Esquema de la reacción de intercambio iónico.⁽⁶⁾



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 electrostática, 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.*

Fig. 10. Esquema del proceso de difusión en el intercambio iónico.

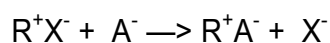


Las resinas de intercambio iónico están constituidas por granos de material sólido macromolecular, de carácter polar e insoluble, con un reticulado muy fuerte que presentan una gran superficie interna y tienen aniones o cationes móviles. En esencia, el intercambio iónico es un fenómeno de interfase que 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.

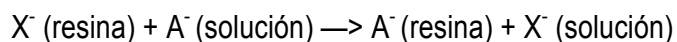
Una sustancia que actúa como intercambiador iónico está compuesta de una estructura matriz, que es portadora de cargas eléctricas positivas o negativas. Esto es compensado por iones de signo contrario, denominados contra-iones. Los contra-iones son libres de moverse dentro de la estructura y pueden ser 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:

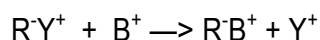
Para un intercambio aniónico:



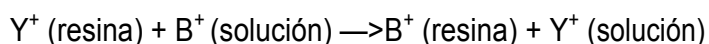
O bien, simplemente:



Para un intercambio catiónico:

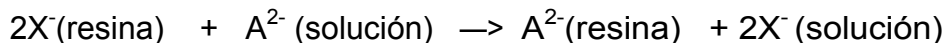


O bien simplemente:

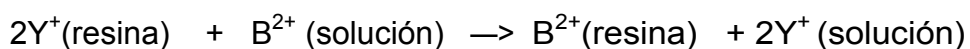


Si los iones intercambiados son de valencias diferentes, entonces se preservan los balances de cargas y de masa. Por ejemplo, si A^{2-} es intercambiado por X^- y B^{2+} por Y^+ , entonces las ecuaciones anteriores pueden ser representadas así:

Para un intercambio aniónico:



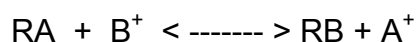
Para un intercambio catiónico:



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:



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 $< 120^{\circ}\text{C}$, sin embargo, las intercambiadoras fuertemente básicas sólo $< 40^{\circ}\text{C}$)
- 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 de 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.

2.4.2.2 Equilibrio y Selectividad en la Etapa de Carga de la Resina

Una resina puede, en general, visualizarse como un reticulado tridimensional de cadenas poliméricas enlazadas entre sí, a ciertos intervalos mediante moléculas entrecruzadas. Los grupos funcionales adheridos se ionizan para liberar cationes (o aniones en el caso de una resina aniónica), los que pueden intercambiarse con otros iones presentes en la solución en la cual la resina está inmersa.

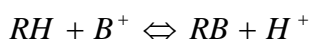
La resina así actúa como si fuera un electrolito del cual sólo los cationes (o los aniones) están disponibles para la reacción química.

En el caso de las resinas convencionales, constituidas en su estructura por un copolímero gelatinoso y elástico, la casi totalidad de las reacciones de intercambio ocurren hacia el interior de la resina y, por lo tanto, hacen uso de las propiedades de hinchamiento de ésta.

En general, un intercambiador iónico cambia sus contra-iones de preferencia frente a otros iones presentes en la solución debido a alguna razón química y física. Para resinas catiónicas, en presencia de soluciones diluidas, la preferencia se basa en lo siguiente:

- * La resina preferirá un contra-ion de carga mayor ya que un ion más cargado será más fuertemente atraído por los iones fijos. Así, el torio, Th^{4+} , reemplazará al lantano, La^{3+} , éste reemplazará al calcio, Ca^{2+} , y el calcio reemplazará al sodio, Na^+ .
- * Para iones con igual carga, la resina manifestará preferencias por el que presente un volumen más pequeño una vez solvatado, ya que así se disminuye el grado de hinchamiento con lo que la matriz elástica se relaja, es decir, se contrae. Por ejemplo, para los iones alcalinos, la selectividad se da así: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, es decir, el cesio será preferido por la resina en vez del litio. De igual modo, la selectividad varía de acuerdo a la secuencia: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$, y, a su vez, $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

- * Esta secuencia es igual que la de los radios decrecientes de los iones hidratados, la resina preferirá al contra-ion que interacciona más fuertemente con la matriz, sea por formación de enlaces o por atracción electrostática. Así, la resina con anión carboxilo, COO^- , prefiere los protones, H^+ , como contra-iones, mientras la resina con anión picrilamina preferirá los iones de potasio, K^+ .
- * Se promueve la selectividad cuando disminuye la concentración de la solución externa, dado que en soluciones diluidas el hinchamiento es máximo y la resina tiene una mayor tendencia a relajarse, por ejemplo, la selectividad causada por una mayor valencia se ve aumentada con una solución más diluida.
- * Aumentando el entrecruzamiento de la resina, aumentará también la selectividad. Así los contra-iones más grandes serán más fácilmente rechazados de los poros más estrechos de la resina.
- * Si cierta cantidad de una resina catiónica fuertemente ácida, en su forma protonizada, R-H , es sumergida en una cantidad limitada de una solución diluida que contiene cationes B^+ , entonces sucede un intercambio de cationes B^+ por protones H^+ y, eventualmente, se alcanza un equilibrio de acuerdo a la reacción:



Cuya constante de equilibrio termodinámico es:

$$K_a = \frac{(a_{H^+} * a_{RB})}{(a_{B^+} * a_{RH})}$$

Donde a_{B^+} , y a_{H^+} representan las actividades de los iones en la fase acuosa y a_{RB} y a_{RH} , representan las respectivas actividades en la fase resina. Sin embargo, las actividades iónicas en la fase resina no son susceptibles de determinación experimental, por lo que se prefiere expresar esta ecuación en una forma más práctica, la que puede ser en términos de concentraciones:

$$K_H^B = \frac{[B^+] * [H^+]}{[H^+] * [B^+]}$$

Donde los paréntesis cuadrados representan concentraciones molares y las concentraciones en la fase resina se muestran subrayadas, a su vez. K_H^B es la respectiva constante de equilibrio o el **coeficiente de selectividad relativa**, cuyo valor expresa la habilidad de la resina para capturar los iones B^+ de preferencia frente a los protones, H^+ , en una solución que contenga concentraciones iguales de iones B^+ y H^+ .

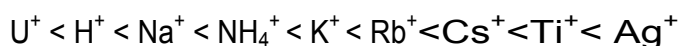
En la tabla 1 se presentan valores de coeficientes de selectividad relativa, en la que se puede ver que los valores mayores se asocian a la resina que presenta mayor grado de entrecruzamiento. Debe tenerse presente que los *coeficientes*

de selectividad relativa, K^B_H , no constituyen necesariamente una constante, dado que no están basados propiamente en las actividades, o en los coeficientes de actividad, sino sólo en una aproximación de éstas, como son las concentraciones. Por lo tanto, su valor necesariamente se verá afectado por su propia concentración y por la fuerza iónica de la fase acuosa.

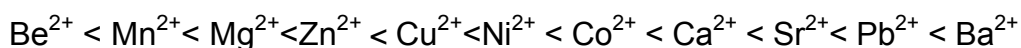
Además, dependerá de la naturaleza del intercambiador iónico, es decir, del grupo funcional disponible en la resina, y del grado de entrecruzamiento de la estructura de ésta.

Asimismo estudios iniciales del proceso de intercambio iónico permitieron determinar las selectividades relativas para iones metálicos, *en bajas concentraciones*, cuya secuencia, por ejemplo, para los cationes se da de esta manera:

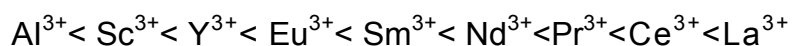
Valencia 1:



Valencia 2:



Valencia 3:



Y para los aniones:



Tabla 1.
Coeficientes de selectividad relativa K^B_H , para iones univalentes y para resinas de poliestireno entrecruzado, fuertemente ácidas con grupos sulfónicos.

Cationes	K^B_H : 4 % de entrecruzamiento de la resina	K^B_H : 10 % de entrecruzamiento de la resina
Li ⁺	0.8	0.7
H ⁺	1.0	1.0
Na ⁺	1.2	1.5
NH ₄ ⁺	1.4	2.1
K ⁺	1.6	2.9
Rb ⁺	1.7	2.9
Cs ⁺	1.8	2.9
Ag ⁺	3.1	13.5

Referencia: Esteban M. Domic M. "Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones", Chile, Agosto 2001.

En términos generales, para soluciones de bajas concentraciones, el valor de los coeficientes de selectividad relativa K^B_H , aumenta al aumentar el número atómico y con la mayor valencia del respectivo ion.

Por otro lado, la afinidad de los iones metálicos por una resina de intercambio iónico puede expresarse en forma alternativa, recurriendo a la situación de equilibrio que cada ion alcanza con dicha resina. En efecto, cuando la fase acuosa que contiene el ion metálico que se desea remover es puesta en contacto, por un tiempo suficientemente prolongado como para

alcanzar el equilibrio, y las dos fases son analizadas, la razón entre las concentraciones en las dos fases se denomina “razón o coeficiente de distribución”, D , y corresponde a :

$$D = \frac{\text{concentración del ion en el sólido extractante}}{\text{concentración del ion en la fase acuosa}}$$

Cuanto mayor sea el valor de D , más eficiente es la transferencia. La representación gráfica de las concentraciones de equilibrio, a temperatura constante, del ion en la resina sólida extractante, versus la del mismo ion en la fase acuosa, constituye la *isoterma de distribución*.

2.5 Cinética 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.

Las resinas son compuestos macromoleculares que constituyen la mayor parte de los intercambiadores iónicos. Generalmente son de tipo gel y están constituidos por un ión insoluble al que están asociados iones de carga opuesta los cuales se intercambiarán. *Las resinas con estructura de red macromolecular tipo gel son preparadas sin solventes diluyentes, mientras que las preparadas con solventes tienen unas estructuras con macro poros mas abierta. Estas últimas son preferidas en la extracción de oro* ya que proveen mayor superficie para el intercambio y tienen mejor resistencia mecánica que las del otro tipo. Las resinas poseen cierto grado de porosidad que permite tener una mayor área de contacto para el intercambio. Así mismo son completamente insolubles en agua o en el solvente de la fase líquida y son resistentes a la degradación química. La resistencia física de las resinas depende de la estructura de la red macromolecular. Además las resinas son susceptibles a los cambios bruscos de temperatura y al shock osmótico.

Las resinas generalmente son fabricadas con diámetros que van desde 0.3 mm. a 1.0 mm. En general las resinas con diámetros mayores, son

empleadas en procesos de extracción en pulpa (RIP) y gracias a su forma esférica y textura lisa, estas tienen buena resistencia a la abrasión.

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, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, 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.

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 $-\text{NH}_2$, 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.

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 monofuncionales 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 monovinílicos.

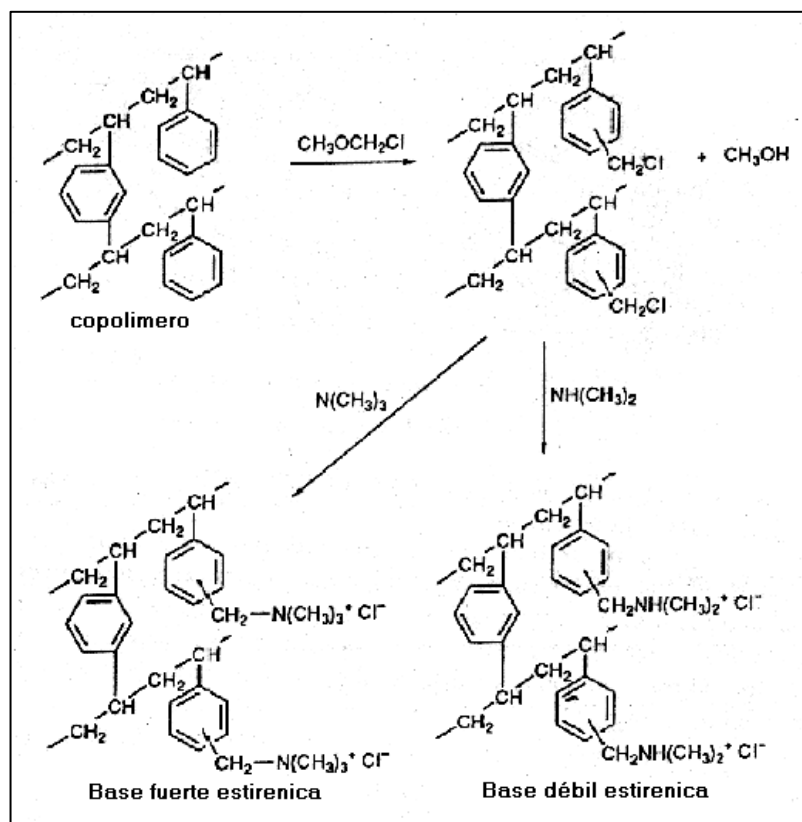
Las resinas tipo gel se producen con 8% de DVB, mientras que las de macro poros van desde 15 a 30 % de DVB.

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. Esto se puede apreciar en la figura (11). Adicionalmente se pueden usar varios derivados del estireno como el metilestireno, etc. y otros agentes reticulantes como el vinylacrilato en lugar del DVB, pero esto no es muy común ya que la estructura formada por la polimerización del estireno y el DVB da una máxima resistencia a la oxidación, reducción, fatiga mecánica, rompimiento y además es insoluble en solventes comunes. 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.

Fig. 11. Síntesis adición polimerización de una resina estirénica de intercambio aniónico ⁽²¹⁾



Bases fuertes: El derivado clorometilado obtenido a partir del poliestireno puede ser tratado por una amina terciaria; a esta reacción que se le denomina *cuaternización* y tiene lugar uniforme y cuantitativamente tal como se observa en la figura (11). Los productos clásicos son de dos tipos: las resinas tipo I, que parten de la trimetilamina $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ como materia prima, el cual es el caso de la figura (11), las cuales son bases fuertes que son también preparadas bajo la forma de sal de amonio cuaternaria y poseen buena estabilidad térmica y temperaturas de trabajo hasta 60°C .

Las resinas tipo II son menos estables, pero su empleo es más económico, pues son más fáciles de regenerar, siendo bases menos fuertes; la amina de partida es la dimetiletanolamina $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}) \text{N}$. Para algunas de las resinas de tipo II la temperatura de trabajo no puede exceder de la de la temperatura ambiente.

Las resinas tipo I y II, difieren primordialmente en la afinidad relativa del ion hidroxilo (OH^-) hacia otros aniones, y además en su estabilidad química. Las resinas tipo II son más eficientes convertidas a la forma hidroxilo, pero las tipo I son más estables químicamente y específicamente bajo la forma de hidroxilo.

La capacidad de intercambio es del orden de 3.5 a 4 meq/gr. para ambos tipos de resina, mientras que la resistencia a la oxidación es débil, particularmente en las resinas del tipo II.

La elección del tipo I ó II se basa en la economía y dependerá particularmente del ciclo de uso que se le dé.

Bases débiles: El derivado clorometilado intermedio da resinas básicas débiles con grupos aminos primarios, secundarios y terciarios por reacción con el amoníaco o bien con aminas primarias (metilaminas) o secundarias (dimetilaminas), tal como se muestra en la figura (x).

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 ; 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.

2.8.2 Mecanismos y Características de las resinas de Intercambio Iónico

2.8.2.1 Ionización y Formación de Grupos Ionogénicos. Se produce una interacción entre los contraiones y los grupos iónicos fijos de la resina. Así, mientras las resinas catiónicas fuertemente ácidas y las resinas aniónicas fuertemente básicas se ionizan completamente, las débilmente ácidas y débilmente básicas no lo hacen completamente, y su grado de ionización es dependiente del pH de la solución externa. Los grupos ácidos débiles no se ionizan a pH bajos, mientras que los grupos básicos débiles no lo hacen a pH altos. En consecuencia, bajo esas

condiciones el proceso de intercambio iónico se debilita considerablemente.

Por otra parte, la resina de intercambio iónico presenta preferencias por los contraiones que forman los pares iónicos o enlaces más fuertes con los grupos iónicos fijos. La ocurrencia de interacciones de este tipo son más probables y se favorecen cuando los grupos iónicos fijos son de estructura similar a la de aquellos agentes precipitantes o complejantes que reaccionan habitualmente con los contraiones. Este tipo de interacción se conoce como formación: de *grupos ionogénicos*. Por ejemplo, esto se da en la formación de enlaces entre los aniones del ácido carboxílico, COO^- y los protones, H^+ . Lo mismo ocurre en resinas con grupos parecidos a la dipicrilamina - que es un conocido precipitante del potasio - respecto de su selectividad para capturar este elemento.

2.8.2.2 Capacidad de Intercambio de la Resina

Las resinas presentan ciertas limitaciones de capacidad impuestas por su disponibilidad de iones intercambiables y por la facilidad que éstos pueden tener para su ionización.

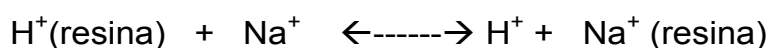
a) La "capacidad máxima" de una resina: se trata de la cantidad de grupos ionogénicos por gramo de resina y libres de solutos y solventes adsorbidos. El peso de una resina es función de su forma iónica. Para un

intercambiador aniónico se usa la forma cloruro Cl^- y no la forma hidroxilo OH^- dado que es más difícil determinar el peso seco de este último. El secado de una resina se lleva a cabo a 50°C bajo condiciones de vacío y durante toda una noche. Se sabe que los valores normales de capacidad para una resina catiónica típica varían en el orden de entre 2 y 5 mili equivalentes/gramo.

b) La "capacidad efectiva" de una resina: este es el número de contra-iones intercambiables por una unidad específica de resina. Este valor coincide con la capacidad máxima en los casos de las resinas fuertemente ácidas y fuertemente básicas, ya que la resina se ioniza completamente, luego el número de grupos intercambiables se iguala con el número de grupos ionogénicos. En cambio en las resinas débilmente ácidas y de las débilmente básicas, este número es menor, dado que la resina no se ioniza completamente. Para determinar la capacidad efectiva de las resinas, experimentalmente se titula la resina con un ácido o un álcali, según corresponda. La capacidad efectiva de las resinas no –ionizada dependerá de:

- El pH de la solución externa, considerando que los grupos ácidos débiles no se ionizan a bajos pH. De esta forma, una resina ácida débil absorberá menos iones sodio Na^+ , desde soluciones ácidas que desde soluciones alcalinas.

- Las concentraciones de la solución externa. Para una resina no ionizada en la forma de protones, H^+ , el intercambio con iones sodio, Na^+ , es promovido si se aumenta la concentración de iones Na^+ .



Por consiguiente, la gran afinidad que esta resina tiene por los protones, H^+ , sólo puede ser contrarrestada mediante un incremento de la concentración del contraion en la solución externa.

2.8.2.3 Grado de Hinchamiento de la Resina

La resina es un copolímero de aspecto y textura algo gelatinosa, es decir su cuerpo es plástico y por lo tanto, hasta cierto punto elástico. Cuando una resina seca es sumergida en agua, una gran cantidad de agua es incorporada a la resina, y como resultado, la resina se hincha, es decir se estira tridimensionalmente. De esta forma debe tenerse cuidado al determinar las propiedades que dependen del volumen de la resina como la densidad. Esta propiedad de hinchamiento o hidratación o elasticidad en presencia de los líquidos, también se conoce en las gomas naturales (agar - gel coloidal) y en una gran variedad de plásticos sintéticos.

a) Características del hinchamiento en una resina: *El grado de hinchamiento o hidratación*, que alcanza una resina es limitado, ya que se alcanza un equilibrio con las fuerzas elásticas de la estructura del polímero matriz. En cambio, las zeolitas, sean naturales o sintéticas, no sufren ningún

hinchamiento, ya que su estructura no es elástica. El *hinchamiento* se produce por varias razones:

- En un medio líquido el ion fijo y el contra-ion tienden a solvatare.
- La solución iónica, altamente concentrada, del interior de la resina tiende a diluirse al ponerse en contacto con el agua, a causa de osmosis simple.
- Los grupos iónicos fijos vecinos se repelen uno al otro por fuerzas electrostáticas, lo que hace estirarse a la estructura de la matriz. Esta repulsión es función de la constante dieléctrica del medio en que se sumerge la resina.

b) Factores que favorecen el hinchamiento, o hidratación: *Los factores que favorecen este hinchamiento son:*

- * Bajo grado de entrecruzamiento del reticulado en la matriz del polímero.
- * Alta capacidad de intercambio, ya que es un indicador de que hay mas grupos iónicos activos en el intercambio de la resina.
- * Tamaño grande de los contraiones y fuertemente solvatados.
- * Ionización completa en el interior de la resina. Las resinas con grupos ácidos débiles se hinchan menos en la forma de protones H^+ que en la forma de un ion alcalino; de igual forma una resina débilmente básica, se hincha menos en una solución hidroxilo OH^- que en la forma de cloruro Cl^- . Lo inverso ocurre para las resinas fuertemente acidas y fuertemente básicas.

- * Las bajas concentraciones en el electrolito de la solución externa favorecen un aumento del hinchamiento, dado que una disminución en su concentración aumenta las diferencias de presión que promueven la osmosis entre el interior de la resina y la fase acuosa externa.

c) Importancia del hinchamiento de una resina: Esta característica del grado de hinchamiento o hidratación, para una resina determinada, tiene una gran importancia práctica, especialmente en la operación de columnas de intercambio iónico. Se pueden producir fuertes presiones en el interior del lecho y la columna puede colapsar o bien pueden ocurrir movimientos de la resina que provoquen canalizaciones indeseadas. Una resina en estado hinchado está sometida a tensión y puede compararse a un resorte estirado. Por lo tanto, cualquier factor que alivie esa tensión será favorecido por la resina. Por otra parte las resinas en su estado de hinchamiento presentan las mejores características para ser selectivas ya que su tendencia será relajarse, y esto será favorable para el proceso de intercambio de sus contraiones ya que este cambio le causa una relajación.

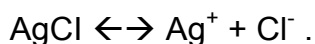
2.8.2.4 Cambio de color de la resina: El color de una resina cambia de acuerdo a cuál sea el contra-ion con que esté cargada. Un ejemplo es el caso de la resina aniónica Amberlita IRA 400 que es de color café-dorado en su forma sulfato SO_4^{2-} , cambia a amarillo-limón en su forma sulfito, SO_3^{2-} y pasa a rojo brillante si está cargada con vanadio, V.

2.8.2.5 Fluorescencia de la resina: Las resinas sintéticas fluorescen bajo la luz ultra-violeta y el grado de la fluorescencia depende del ion con que esté cargada. Por ejemplo, una resina aniónica en su forma sulfato o cloruro presenta una gran fluorescencia, sin embargo, al cargarse con uranio, pierde la totalidad de esta fluorescencia. Este fenómeno ha sugerido como un medio de controlar el avance en las etapas de carga y de elución cuando se usan resinas.

2.8.2.6 Difracción de rayos X de la resina: En ciertos casos es posible identificar mediante difracción de rayos X la forma en que un metal es absorbido en la resina. Por ejemplo, el berilio, Be, es capturado por resinas aniónicas formando un complejo fluorado, cuando el sulfato de berilio es pasado a través de una resina que está en la forma fluoruro.

2.8.2.7 Disolución de sales por acción de la resina:

Las sales insolubles tales como el cloruro de plata, AgCl, y el sulfato de bario BaSO₄, pueden ser solubilizadas mediante el agregado de una resina de intercambio iónico. En efecto, tales sales cuando son suspendidas en agua se disocian en una proporción extremadamente pequeña:



Cuando se agrega una resina en la forma protonada, H⁺, el equilibrio se inclina fuertemente a la derecha debido a la rápida captura por la resina de esos iones disociados de plata, Ag⁺, resultando en una inesperada solubilización del cloruro de plata.

2.8.2.8 Precipitación de sales como ayuda al Intercambio Iónico:

La captura de un determinado contra-ion por la resina puede favorecerse removiendo el contra-ion liberado que compite en el equilibrio de la etapa de carga desde la solución por precipitación. Por ejemplo en el caso de pasar una solución de cloruro de sodio, NaCl, a través de una resina que está en la forma argentosa, Ag^+ , se logra precipitar el AgCl, a la vez que la resina se queda con el sodio. Esto se usa para el proceso de desalinización de agua de mar, y se utiliza en emergencias.

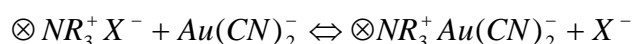
2.8.2.9 Exclusión de iones:

Este es un método conveniente para separar no-electrolitos de electrolitos. No se realiza un intercambio iónico propiamente tal, más bien, la columna actúa solamente como absorbente. Por ejemplo, cuando en la industria del jabón se desea separar glicerina de una solución acuosa de cloruro de sodio, NaCl, la solución se hace pasar a través de una columna de resina catiónica que esté en su forma sódica, Na^+ , o bien de resina aniónica en su forma cloruro, Cl^- . La glicerina es absorbida por la columna mientras que la solución de NaCl pasa de largo. Mediante un lavado con agua pura se desprende primero el remanente de solución de NaCl y, luego, la glicerina, quedando la columna disponible nuevamente para su uso.

2.8.3 Mecanismo químico del proceso de recuperación de oro desde soluciones cianuradas por intercambio iónico.

2.8.3.1 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.

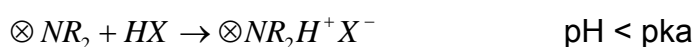


Entre los aniones que comúnmente se encuentran en la solución de cianuración, aparte del $Au(CN)_2^-$, se encuentra el $Ni(CN)_4^{2-}$, $Co(CN)_6^{3-}$, $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_4^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ y $Fe(CN)_6^{3-}$ de manera que también serán extraídos por la resina de base fuerte. Algunos aniones 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 ($Cu(CN)_4^{3-}$), 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.

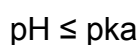
Los grupos funcionales en las resinas básicas son neutros y deben ser protonados antes de poder interactuar con los aniones aurocianuro ya que

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.



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 varia 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.

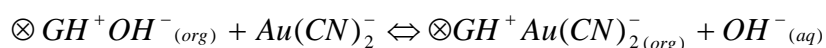
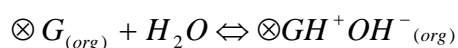
En una solución ácida, el equilibrio va hacia la derecha y la resina se comporta como una resina básica fuerte durante la extracción del aurocianuro



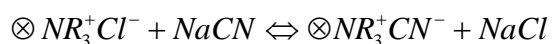
Por otro lado, las guanidinas son bases orgánicas muy fuertes que poseen una basicidad intermedia entre las que proporcionan las aminas simples y las aminas cuaternarias, con un pKa entre 12 y 13.5.

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:



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



2.8.3.2 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 varía 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 esta 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 mas 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

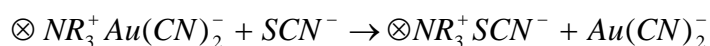
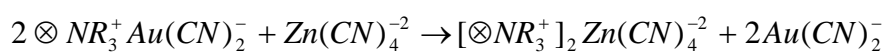
los nitrógenos y el átomo de carbón central; lo que le da una gran selectividad para el aurocianuro en comparación con las resinas básicas fuertes.

2.8.3.4 Re-extracción (desorción)

La re-extracción en los sistemas de resinas básicas fuerte es difícil y requieren que el $Au(CN)_2^-$ extraído, sea descargado revirtiendo el equilibrio alcanzado durante la extracción o por la conversión de los iones metálicos en complejos no aniónicos.

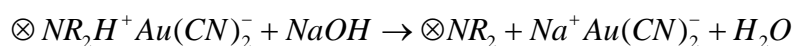
En el primer caso se trata de un intercambio iónico o desplazamiento con un anión como cloruro, bisulfato, nitrato, tiocianato o cianuro. Debido a que el complejo aurocianuro se carga fuertemente sobre la resina, para poder revertir el equilibrio, la actividad del anión sustituto, debe de incrementarse adicionando un solvente polar orgánico como acetona o acetonitrilo, pero si se usa un anión que compita con el aurocianuro y que se adsorba mas fuertemente que este último, la reacción no necesitará de ninguna adición revirtiéndose de forma natural.

Usualmente el desplazamiento competitivo es hecho con tiocianato o con un complejo cianuro de Zn, el cual tiene mayor capacidad de reacción con las resinas básicas fuerte.



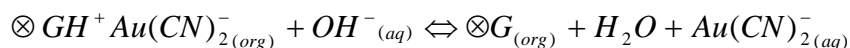
La reacción con el cianuro de Zn es reversible lo que hace preferible su uso en este tipo de resinas.

La ventaja de las resinas básicas débiles es que pueden ser descargadas mediante una simple hidrólisis ácido base, esto quiere decir que a alto pH, el equilibrio alcanzado durante la activación es revertido y los grupos funcionales de la resina, en la forma de base libre; no podrán sostener aniones.



Las resinas básicas débiles pueden descargarse por un intercambio iónico similar al de las resinas básicas fuertes pero en la práctica no es tan eficiente, simple ni económico como el método anterior por lo tanto no es aplicable.

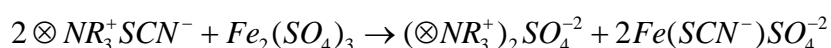
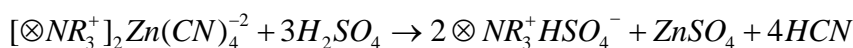
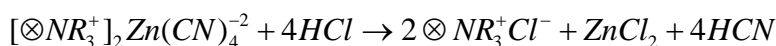
Este tipo de resinas básicas débiles, al sufrir una reticulación suplementaria puede tener grupos funcionales de base fuerte y los complejos aurocianuro que se carguen en estos grupos no podrán ser eluidos con NaOH y podrían provocar pérdidas de valores en la solución barren cuando la resina es recirculada al circuito de adsorción. Con el uso de guanidina, el ion hidroxilo es intercambiado por el aurocianuro para extraer el oro. Desde que estas son reacciones de equilibrio, la extracción del oro puede ser revertida poniendo en contacto el extractante cargado con una solución fuertemente cáustica a pH 13-14.



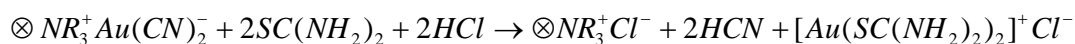
Para volver a utilizar la resina deberá volver a activarse .

2.8.3.5 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 ó ácido sulfúrico lo que implica la destrucción del cianuro de Zinc y con lo que se logra una alta eficiencia. Cuando se utiliza el tiocianato, la resina se regenera con sulfato férrico y el tiocianato se recupera mediante precipitación de fierro con hidróxido férrico.



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



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 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{-2}$, el cual se polimeriza dentro de la resina envenenándola.

2.9 Investigaciones en la Extracción de Oro por Intercambio Iónico

Las resinas sintéticas de poli condensación fueron sintetizadas en 1935 por B.A. Adam y E.L. Holmes en Inglaterra y su comercialización estuvo a cargo de la I. G. Farben. Estos intercambiadores iónicos sintéticos superaban inconvenientes tales como: uso limitado, intercambio solo de cationes, inestabilidad a temperaturas extremas y descomposición en soluciones químicas que presentaban los compuestos naturales.

Siguiendo los pasos de Adam y Holmes, las resinas fueron estudiadas en EEUU, Alemania y Rusia. En 1938 la Rohm and Haas Co. Philadelphia (EEUU) patentó las Amberlitas y en 1940 estas son colocadas en el mercado. Unos años más tarde, en 1944, Rohm and Haas desarrolló unas resinas para usarse en el análisis químico, al mismo tiempo que Permutit Co. y la Dow Chemical Co. ofrecían resinas de similares características.

El uso de resinas de intercambio iónico en minería, fue inicialmente estudiado en 1949 por el US Bureau of Mines, mediante S. J. Hussey utilizando la resina IR-48 de la Rohm and Haas Co. Este método de recuperación con resinas fue también estudiado por Burstall y colaboradores en 1953 y Burstall y Wells en 1955 en donde usando una resina de base fuerte se recuperaba el oro junto con otros metales base y luego se precipitaban selectivamente. Este último procedimiento fue aplicado en la mina Muruntau (2200 t/d) ubicada en Uzbekistan (ex URSS) allá por el año 1970 convirtiéndose en la primera aplicación industrial del proceso Resin in Pulp (RIP).

La idea que al parecer hizo tomar la decisión sobre el uso de resinas en Muruntau fue el previo conocimiento que tenían sobre el uso de resinas para la extracción de Uranio y la preocupación por el abastecimiento de carbón activado que en este caso en particular debía ser importado.

El intercambio iónico con resinas se comenzó a investigar en Sudáfrica recién en 1961 y no fue hasta 1975 que el Council for Mineral Technology (Mintek) se interesó en el tema al ver que un proceso Resin in Pulp (RIP), para recuperar oro soluble, se había aplicado en Durban Roodepoort Deep Gold Mine en Sudáfrica. Este proceso fue posteriormente abandonado por problemas técnicos referentes a la mineralización.

Desde que se introdujo el proceso Carbón in Pulp (CIP) a mediados de los 70' recién se tomo en serio el uso de las resinas y aun así, esta tecnología se ha visto relegada por el uso masivo del carbón; tanto así que operaciones en donde hubiese sido más benéfico la precipitación con polvo de zinc, se ha implementado una recuperación con carbón lo que indica que esta decisión se tomó por seguir la tendencia del momento y no siguiendo un estudio técnico.

La aceptación del CIP despertó el interés en el uso de resinas y la investigación sobre estas en la década de los 80. Así C. A. Fleming señaló en 1994 en el I International Gold Symposium realizado en Perú, que estas investigaciones se centraron en tres campos: desarrollo de nuevas resinas con superior selectividad de oro, desarrollo de sistemas de elusión prácticos y económicos para resinas de base débil y fuerte; y desarrollo de soluciones

de ingeniería prácticas a los problemas del procesamiento “en pulpa” con resinas.

Para 1987 y como resultado de las investigaciones sobre resinas realizadas en Sudáfrica en la década de los 80, se pone en operación una planta RIP en la mina Golden Jubilee (250 t/d) y en 1999, Mintek reportó el incremento en la recuperación de oro en la mina Penjom en Malasia (1300 t/d) utilizando resinas de intercambio iónico Minex Dowex mediante un proceso RIL en los relaves de flotación.

De la misma manera Cognis Corporation ha desarrollado en los últimos años pruebas de laboratorio y a escala piloto en una operación de Heap Leaching en Sonora, México.

Actualmente se pueden encontrar en el mercado diferentes tipos de resinas entre las que podemos mencionar:

- 353E (Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy)
- 365B (Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy)
- A101Du Utilizada en Golden Jubilee Sudáfrica
- A116L Utilizada en Golden Jubilee Sudáfrica
- A161RIP
- AM2B Utilizada en Muruntau Uzbekistan
- Aurix®100 (Cognis)
- Dowex 21KXLT (Dow)

- Dowex 21K 16-20 (Dow)
- Dowex 21K 16-30 (Dow)
- XZ 91419.00 (Dow)
- Dowex M-43 (Dow)
- Amberlite 4400 (Rohm and Haas)
- Amberlite IRA 900RF (Rohm and Haas)
- Amberlite IRA 96RF (Rohm and Haas)
- Amberlite IRA 400 (Rohm and Haas)

De acuerdo a las investigaciones realizadas, aquí se hace un análisis de los diferentes sistemas de extracción por intercambio iónico y los diversos tipos de resinas utilizados para la extracción del complejo aurocianuro, estos sistemas se analizan de acuerdo al siguiente orden:

1. Aminas
2. Guanidinas

2.9.1 Extracción de oro por aminas.

Considerando que el mecanismo de reacción de las guanidinas es similar al de las aminas, para comparación se analizó el comportamiento de aminas

utilizadas e investigadas anteriormente ^{(7), (8)} (Primene JMT, Adogen 283 y Alamine 336) aminas primarias, secundarias y terciarias respectivamente.

La Figura 12 muestra las gráficas de porcentaje de extracción vs pH; las curvas en forma sigmoidea son representativas de la extracción de aniones por aminas. Estas gráficas también son similares a las que se obtienen en la extracción de aniones por resinas base débil. Respecto a la extracción de $Au(CN)_2$, el orden de basicidad de las aminas terciaria < primaria < secundaria como se indica por la posición de las curvas de extracción/pH, es. Orden que coincide con el aumento de la basicidad de alquilaminas en agua (Tabla 1).

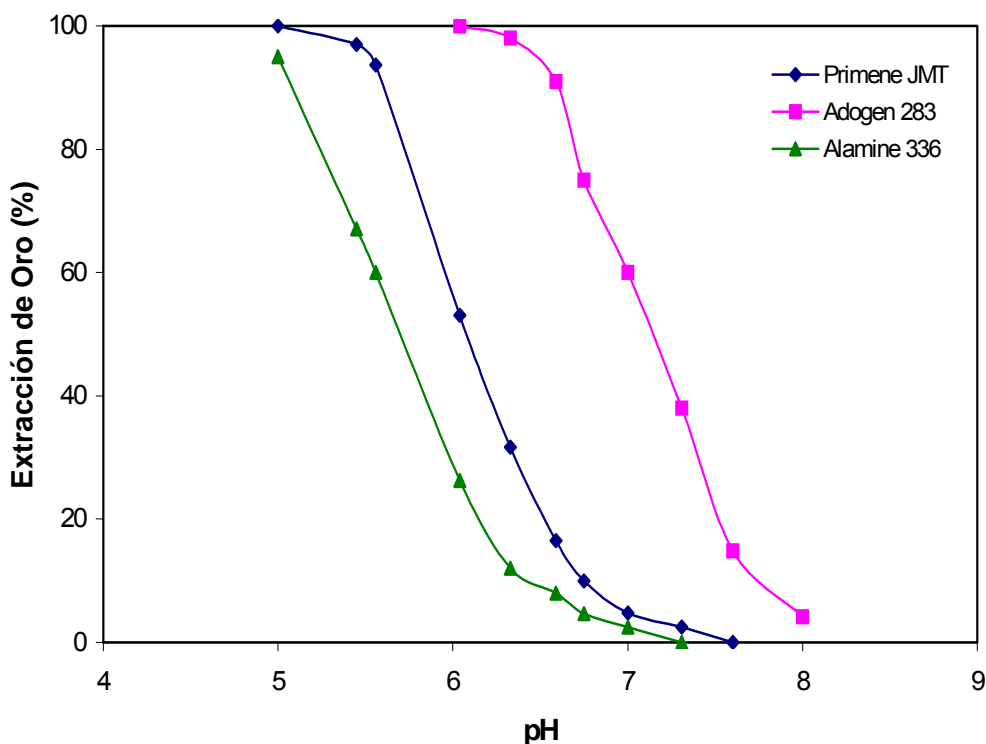


Figura 12 Efecto del pH en la Extracción de Oro de Solución Aurocianuro por Aminas Primaria, Secundaria y Terciaria.⁽⁷⁾

Consideremos que la mayoría de los valores de la literatura, se determinan con respecto a un anión particular, generalmente cloruro y esas constantes de basicidad se definen por la reacción:



Estas constantes dependerán obviamente de la naturaleza del anión. A diferentes aniones, distintos requerimientos, dependiendo de su ambiente químico, consideraciones de tamaño / carga, cantidad de solvatación, etc. y la posición de equilibrio de la reacción dependerá de estas consideraciones.

Tabla 2 Basicidad de Alquilaminas en Agua a 25°C. ⁽⁷⁾

Tipo de Amina	pKa
Primaria RNH ₂	10.4 - 10.7
Secundaria: R ₂ NH	10.9 - 11.2
Terciaria: R ₃ N	9.9 - 10.6

En el caso de aminas cuaternarias, el oro se extrae en el rango completo de pH (Tabla 3).

Tales compuestos amonio cuaternarios, no pueden despojarse con soda cáustica y en consecuencia, los requerimientos de despojamiento con frecuencia complican la estrategia del proceso y tienen que realizarse por una de las siguientes formas:

Tabla 3 Extracción de Oro de Solución Aurocianuro por una Amina Cuaternaria, Aliquat 336 0.05 M (R₄N)₂ SO₄ en Xileno ^[10].

pH	% Extracción
10.20	100
4.95	100
3.02	100
1.00	100

- i) Intercambio aniónico por ejemplo, muy altas concentraciones de otro anión (Cl⁻), deberá necesitarse para desplazar el Au(CN)₂⁻
- ii) Destrucción del complejo extraído.

Ambas técnicas son imprácticas y causarían problemas de implementarse en una planta de recuperación de oro Las aminas base débil son mas fáciles de despojar (invirtiendo la reacción de extracción).

Efecto de la longitud y tipo de la cadena alquil.

En la mayoría de las investigaciones sobre aminas ^{[7][10]}, se ha encontrado que el pH_{50} en las curvas de extracción, no depende de la longitud o tipo de la cadena alquil pero sí del tipo de amina. Para una concentración específica del extractante, pH_{50} corresponde al pH donde ocurre una extracción del 50% del metal. Los valores se indican a continuación:

Primaria	pH_{50}	= 6.05 – 6.55
Secundaria	pH_{50}	= 7.06 – 7.15
Terciaria	pH_{50}	= 5.35 – 5.66

Es evidente la manera en que los pH_{50} se agrupan para cada tipo de amina. En este sistema hay un pequeño efecto de la longitud de la cadena alquil o ramificación en la extracción de oro. De acuerdo a los valores de pH_{50} , se muestra como las aminas secundarias extraen oro a valores de pH mayores que las aminas terciarias, demostrando así mayor basicidad con respecto a $Au(CN)_2^-$. Aún así una, efectiva extracción de oro por estas aminas está limitada a valores de $pH \leq 7.0$.

Efecto de la concentración de amina.

El efecto de la concentración de amina sobre la capacidad de extracción para una amina secundaria se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4 Efecto de la Concentración de Extractante Adogen 283, en la Extracción de Oro de Solución Aurocianuro ^[7].

Concentración de Amina, M	pH ₅₀ en Xileno	pH ₅₀ en Chevron IX
0.025	7.15	6.15
0.05	7.15	6.50
0.20	7.75	7.75
0.50	8.30	7.90

En ambos diluyentes, el pH₅₀ se incrementa al aumentar la concentración de amina. Por ejemplo, la capacidad de carga a valores de pH mayores, se incrementa conforme la concentración del extractante sea mayor. Un incremento de diez veces la concentración de amina, aumenta el pH₅₀ en 1.15 unidades.

El aumento se debe al efecto de acción de masas que desliza el equilibrio de extracción hacia la derecha (reacción):



En este caso el incremento en el pH_{50} , no es visto como incremento en la basicidad de la amina como tal, es simplemente una aplicación del principio de Le Chatelier.

Efecto de la fuerza iónica.

En algunas investigaciones la fuerza iónica de la fase acuosa, se mantiene con un electrolito de 0.5 M Na_2SO_4 y/o NaCl. Los experimentos de extracción en función del pH se reportan con y sin electrolito para los tres tipos de aminas (Tabla 5). Es aparente que cualquier efecto por la adición de electrolitos es pequeño y se puede concluir que la fuerza iónica no es significativa en la determinación del porcentaje de extracción de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ por alquilaminas.

Tabla 5 Efecto de la Fuerza Iónica en la Extracción de Oro en Solución Aurocianuro por Aminas 0.05 M en Xileno ^[7]

Extractante	pH_{50} (0.5 M Na_2SO_4)	pH_{50}
Primene JMT	6.05	6.15
Adogen 283	7.15	7.15
Alamine 336	5.66	5.65

Efecto de la concentración inicial de oro.

Es una variable particularmente importante, por las bajas concentraciones de oro en casi todos los licores de cianuración (1-10 mg/l). Los valores de pH_{50} para diferentes concentraciones de oro se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6 Efecto de la Concentración Inicial de Oro en la Extracción de Oro de Soluciones Aurocianuro por Adogen 283, 0.05 M en Xileno ^[7].

[Au] mg/l	pH_{50}
1000	7.15
100	6.55
10	6.50

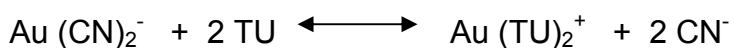
Al disminuir la concentración inicial de oro (1000 a 100 a 10 mg/l), las curvas de porcentaje de extracción se mueven hacia la región ácida y resultan más bajos valores de pH_{50} . La posición de las curvas de extracción vs. pH debe ser independiente de la concentración de oro, ya que el porcentaje de extracción se normaliza respecto a la concentración de oro. Por tanto, la disminución en pH_{50} con una disminución en la concentración de oro, no puede atribuirse solamente al efecto de acción de masas. El posible efecto puede deberse al balance de las actividades de la amina, sal amina, y anión aurocianuro.

La extracción de cianoaniones fue inversamente proporcional al pH, basándose en los valores de pH_{50} , obteniéndose la siguiente selectividad:



En otros estudios para extracción de oro y plata en soluciones de cianuro y utilizando aminas cuaternarias, se reportan buenos resultados para una amina del tipo R_4N^+ donde $R = C_8H_{17}$ y $CH_3R_3N^+$, con $R = C_8H_{12}$.

En 1974, Groenewald ^[11] reportó el despojamiento de oro de aminas cuaternarias utilizando soluciones de tiourea. En este procedimiento, la tiourea desplaza los ligandos de cianuro y convierte el complejo de oro aniónico a uno catiónico, como en la reacción:

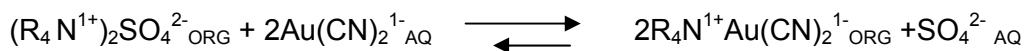


donde TU = tiourea

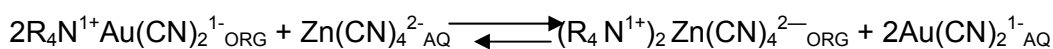
Debido a su punto de carga positiva, el despojamiento de las aminas base fuerte requiere que el anión aurocianuro cargado sea despojado por intercambio de un ión competitivo con otro anión, típicamente el tetracianuro de zinc, como se muestra en las reacciones (29) a (31).

Química de la Extracción de Oro Utilizando Amina Cuaternaria

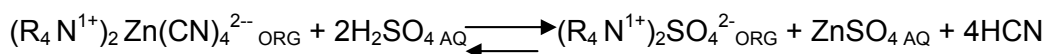
Extracción



Despojamiento



Regeneración



donde :

$(R_4 N^{1+})$ = Amina Cuaternaria R = Grupo Alquil

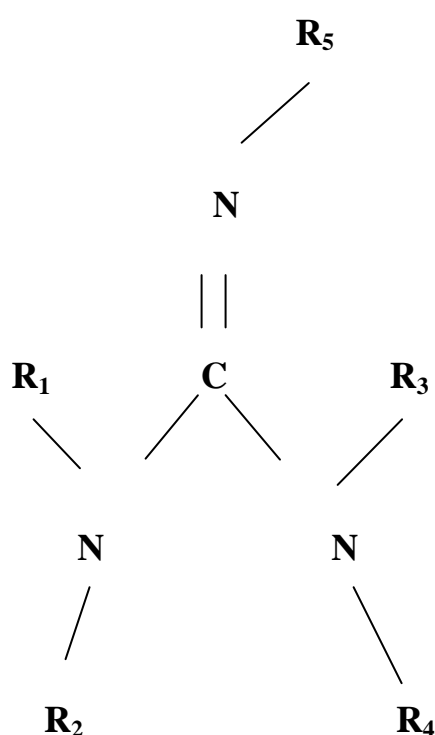
2.10 Resinas base guanidina para la extracción de oro.

La estructura química de la resina aurix 100 está basada en la funcionalidad de la guanidina (bases orgánicas muy fuertes), teniendo una basicidad intermedia entre las aminas sencillas y las aminas cuaternarias.

El pK (constante de ionización) de las aminas sencillas, se encuentra típicamente en el rango de 10-11 mientras que el pK para guanidinas está entre 12-13.5. Las aminas sencillas no son suficientemente básicas para ser protonadas a los pH típicos de licores de lixiviación con cianuro y ni tampoco efectivas como bases extremadamente fuertes, dado que contienen permanentemente un punto de carga positiva ^[10].

Investigadores de Henkel (actualmente Cognis) en los 80, desarrollaron guanidinas sustituidas para extracción de oro de soluciones alcalinas de cianuro. Recientemente, otros trabajos también han contribuido al estudio de extractantes base guanidina.

Fig. 13. Estructura general de la guanidina ⁽¹⁹⁾ :



La clasificación de estos compuestos depende del número y localización de sustituyentes, por ejemplo:

Guanidinas monosustituídas, cuando $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$

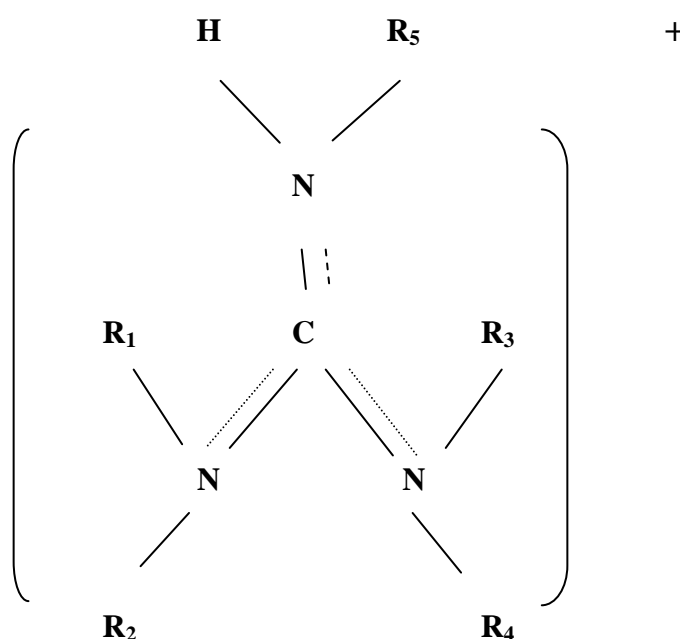
Guanidinas disustituídas asimétricas, cuando $R_3 = R_4 = R_5 = H$

Guanidinas disustituídas simétricas, cuando $R_2 = R_4 = R_5 = H$

Guanidinas trisustituídas simétricas, cuando $R_2 = R_4 = H$

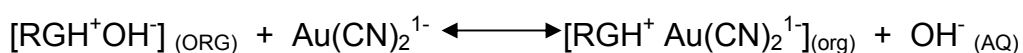
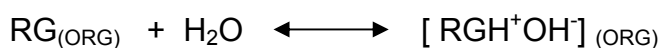
Además, se pueden tener otras sustituciones incluyendo *guanidinas pentasustituídas*. Las guanidinas son bases más fuertes que las aminas, su incremento en la basicidad se revela por el efecto que los ácidos conjugados de guanidinas (iones guanidino), tienen para valores de pK mayores de 12.5 cuando los grupos R no son "retirados" electrónicamente. Esta basicidad debe permitir una extracción efectiva a pH de 11 y el despojamiento a pH arriba de 13, considerando otros aspectos para que se satisfaga el proceso de extracción, se incluye selectividad, solubilidad, separación de fases, etc. Si estas condiciones se satisfacen, se posibilita la extracción cuando la guanidina es protonada para formar el catión guanidino:

Fig. 14. Cation guanidino⁽¹⁹⁾



Por la basicidad funcional de la guanidina, es capaz de extraer un protón del agua, para formar el catión guanidino y anión hidróxido a pH entre 9.5 – 10.5. El ión hidróxido es intercambiado por el anión aurocianuro, resultando en la extracción de oro, según las siguientes reacciones

Extracción



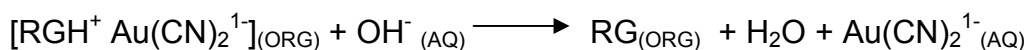
donde

G = Guanidina, R = Grupo Alquil

RGH⁺ = catión guanidino

Por ser reacciones de equilibrio, la extracción de oro puede invertirse al ponerse en contacto la resina cargada, con una solución cáustica acuosa lo suficientemente fuerte, pH=12 – 14, en base a la siguiente reacción, para realizarse el despojamiento y al mismo tiempo la regeneración del extractante ^{[12][13]}.

Despojamiento



III

DESCRIPCION DE PROCESOS METALURGICOS INDUSTRIALES

3.1 Tecnología Convencional en la Extracción de Oro: Cianuración.

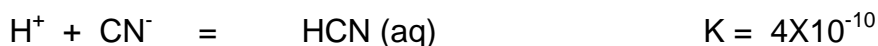
Las menas de oro generalmente se encuentran en su forma nativa o como aleaciones de oro-plata, telururos, o diseminadas como una solución sólida en sulfuros. En la mayoría de los casos estas fases pueden existir como inclusiones en minerales tales como pirita, arsenopirita, calcopirita, antimonita, oropimente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



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:



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 ($\approx \frac{1}{2}$ 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.

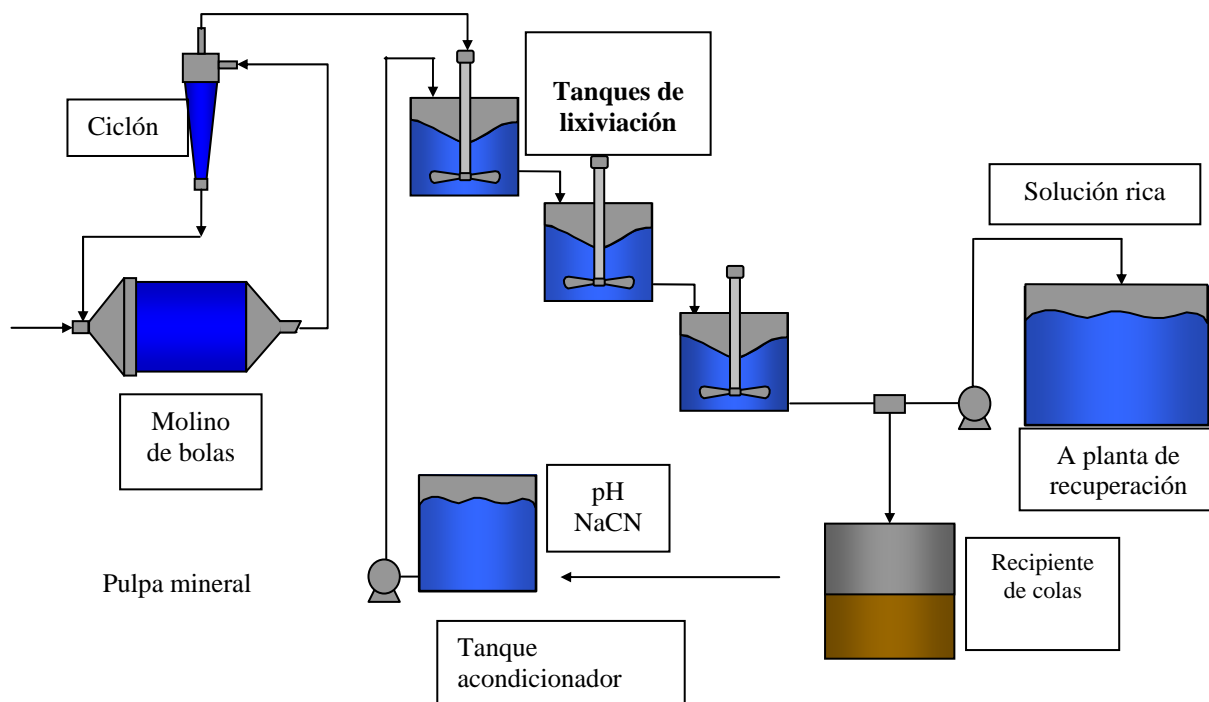
El segundo método de lixiviación con cianuro se conoce como "heap leaching" (lixiviación en montones). En esta técnica se hace pasar una

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 15 y 16 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.

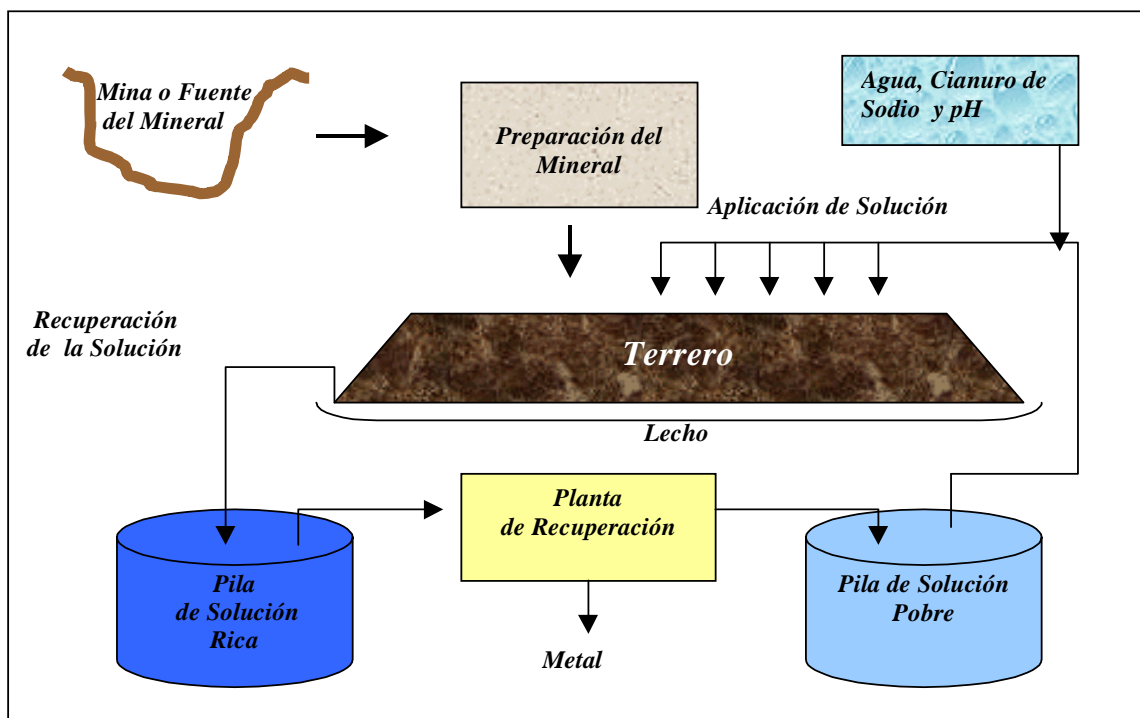
**Fig. 15. Diagrama de Flujo para la Lixiviación de Metales Preciosos
utilizando Cianuro en Tanques Agitados.**



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

El tema de esta tesis es el tratamiento de soluciones obtenidas mediante estas técnicas para la recuperación de oro y por tanto se analizan las diferentes alternativas de purificación y concentración acuosa de oro. Finalmente se le da énfasis al proceso de extracción por resinas para la recuperación de oro de soluciones de cianuración.

Fig. 16 Diagrama de Flujo para Lixiviación en Montones



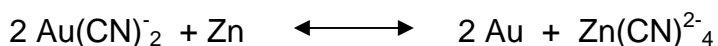
3.2 Alternativas para Recuperación de Oro de Lixiviación

Actualmente las técnicas más utilizadas a nivel mundial para la recuperación de oro en soluciones de cianuración, son la cementación con zinc o la adsorción en carbón activado. También cabe señalar, los procesos de resinas de intercambio iónico y la extracción por solventes, los cuales se encuentran en su etapa de estudio y desarrollo para la recuperación de oro en soluciones de cianuración.

3.2.1 Cementación: Proceso Merrill-Crowe.

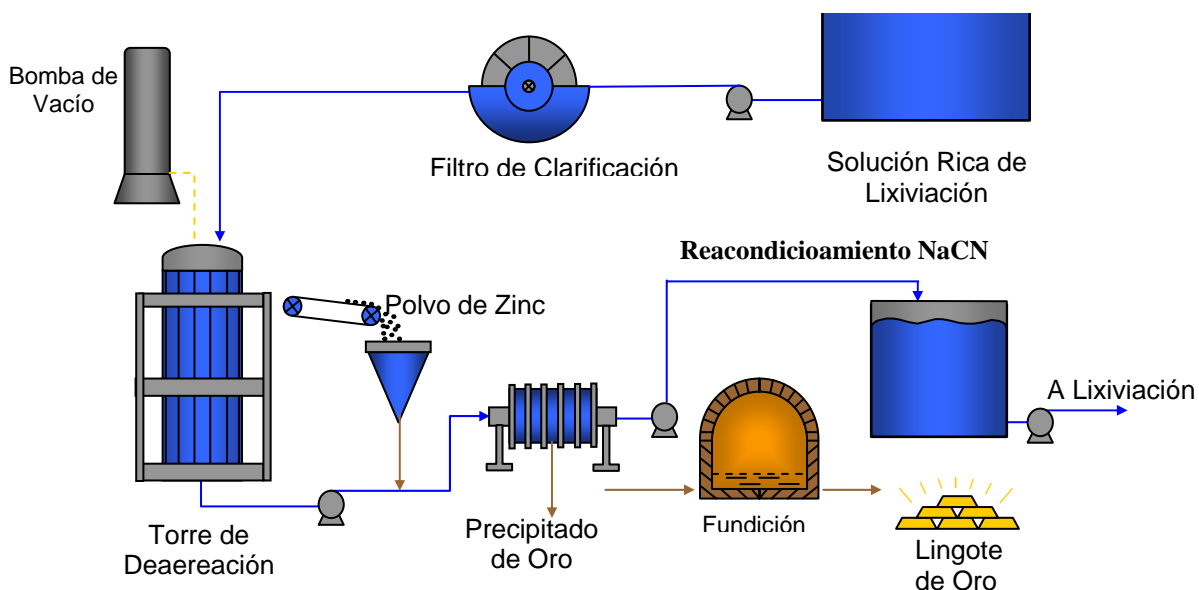
Es una de las técnicas más antiguas y bien establecidas en la recuperación de oro. La base de este proceso, es que oro en solución se reduce al estado

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:



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 Merrill-Crowe (Figura 17). 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.

Fig. 17 Diagrama de Flujo del Proceso Merrill-Crowe.



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.

3.2.2 Adsorción en carbón activado.

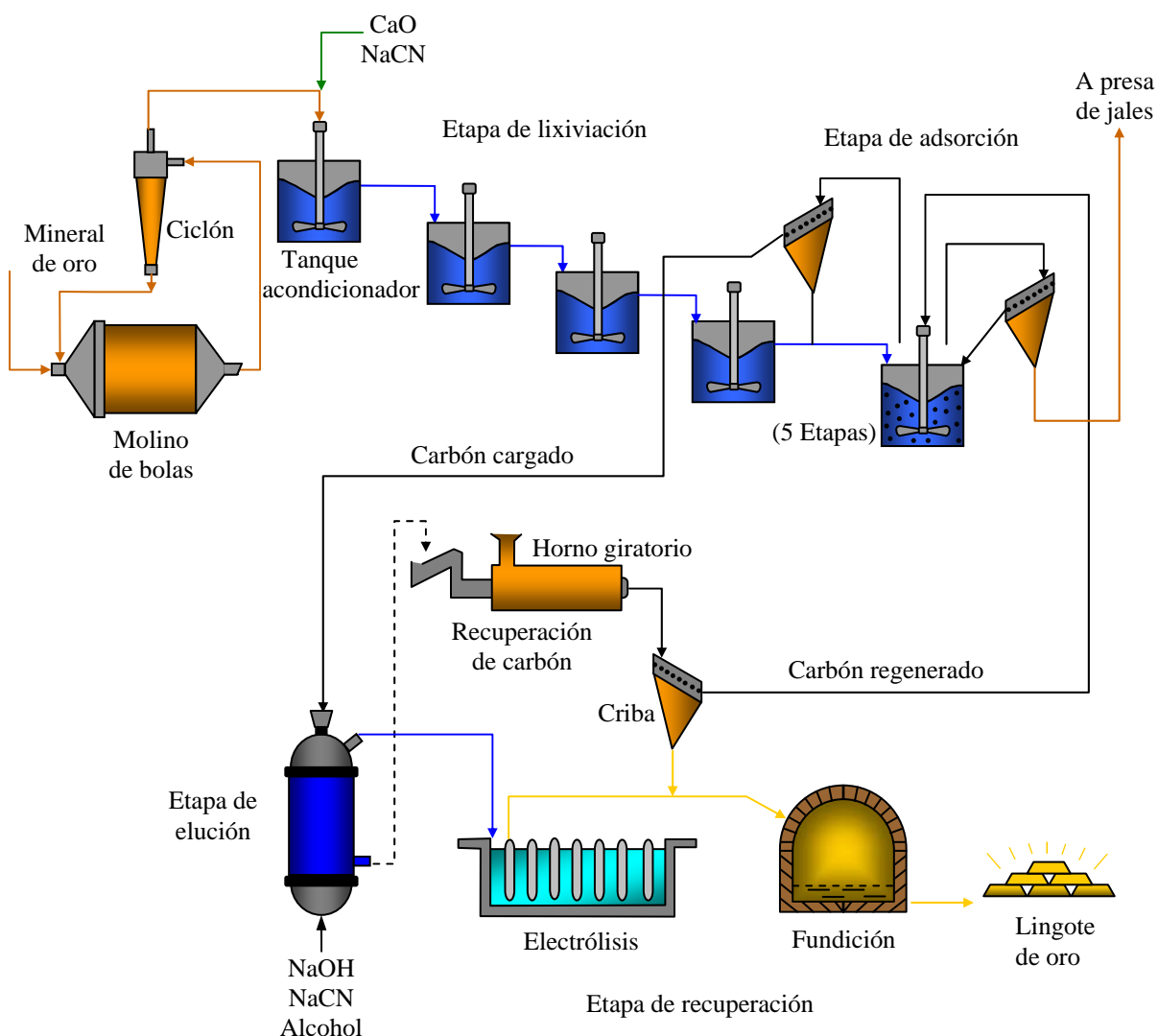
Desde hace años se sabe que el carbón activado puede utilizarse para recuperar oro partiendo de soluciones acuosas de cloruros o cianuros. Sin

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 ($\approx 50 \text{ m}^2/\text{g}$) y es muy resistente a la atrición. La Figura 18 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.

Fig. 18 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: Pretratamiento 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.

El uso del carbón activado ofrece las siguientes ventajas sobre el proceso Merrill-Crowe:

- a) No es necesario utilizar la costosa etapa de filtración.
- b) Bajo las mismas circunstancias, los costos de capital y operación son menores.
- c) Incremento total en la recuperación de oro.

Las desventajas son:

- a) Transferencia lenta de oro (48 a 72 horas).
- b) El carbón activado se satura fácilmente de otros elementos (cianicidas).
- c) El carbón requiere de transporte y regeneración.

3.2.3 Resinas de intercambio iónico.

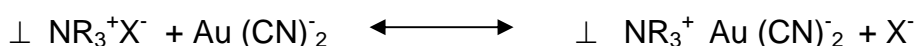
Una de las nuevas tecnologías que recibe mayor atención, es el uso de las resinas de intercambio iónico para recuperación de oro en soluciones de cianuración. En Rusia ha tenido un gran desarrollo, ya que se ha adaptado en algunas plantas de cianuración con buenos resultados. Un diagrama de flujo de 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.

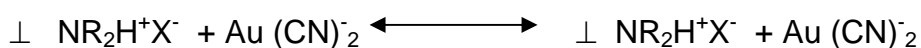
La química en la recuperación de metales preciosos, al utilizar este proceso se basa en el uso de resinas base fuerte o base débil. Las resinas de base fuerte son menos selectivas (adsorben Au y Ag y atrapan impurezas como Cu y Zn). Su capacidad de adsorción es grande y en este tipo de resinas el efecto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



Resinas Base Débil



donde \perp representa la matriz polimérica de la resina

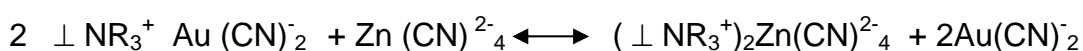
NR radical amina, X^- anión

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 19.

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 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ de resinas base fuerte, utilizando una solución concentrada de $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$. 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



Regeneración

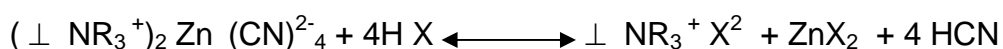
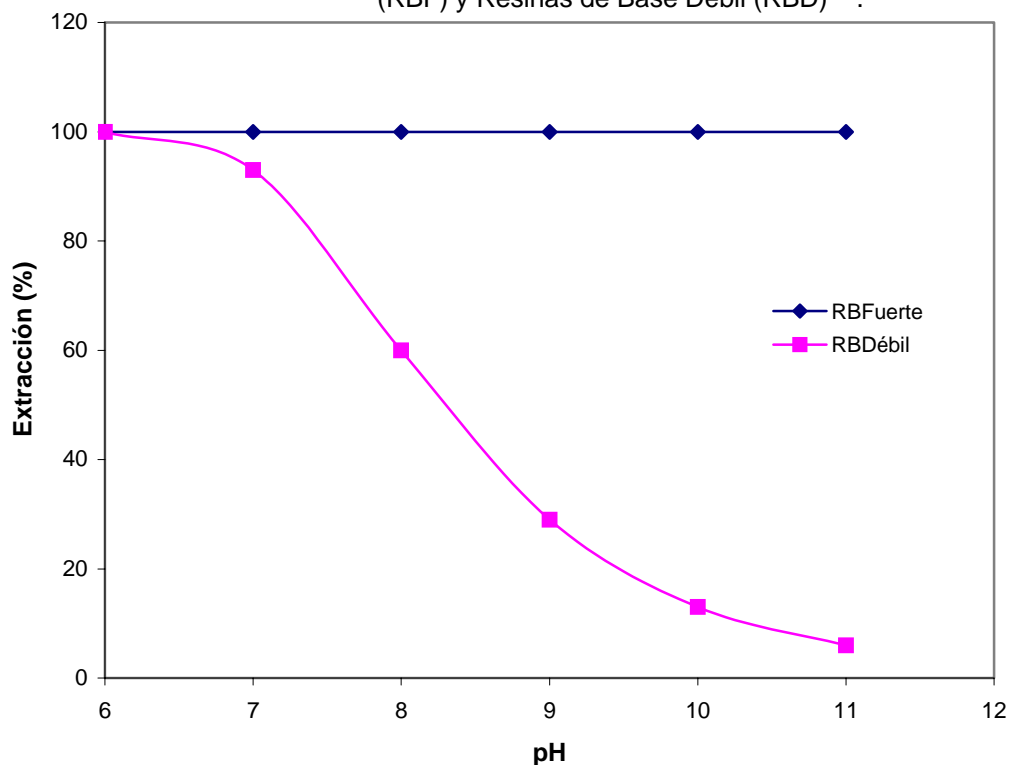
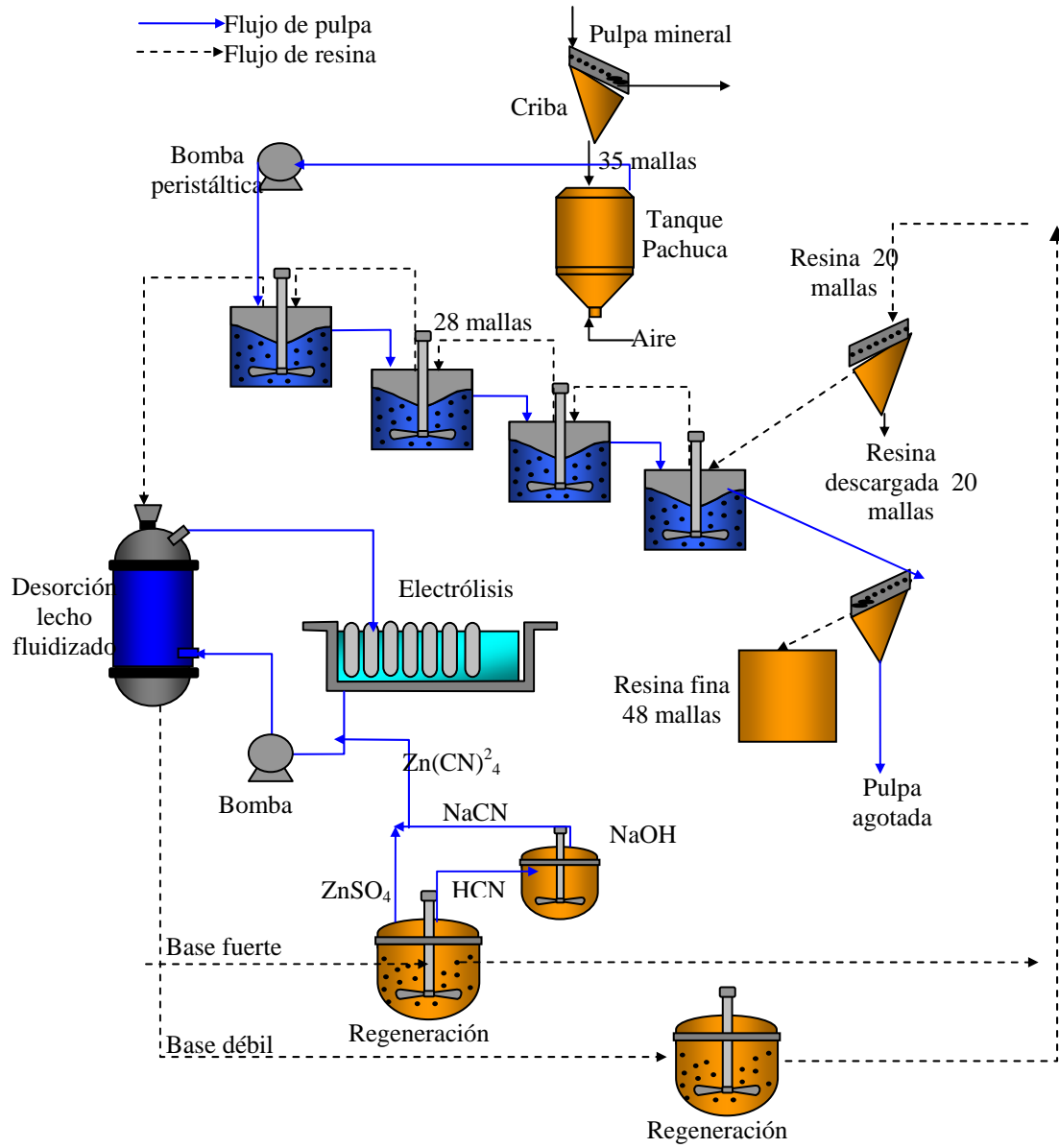


Fig. 19 Efecto del pH en la Extracción de Aurocianuro Utilizando Resinas de Base Fuerte (RBF) y Resinas de Base Débil (RBD)^[12].



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. La Figura 19, muestra el diagrama de flujo en una planta piloto empleando Resina-en-Pulpa para iones aurocianuro.

Figura 20. Diagrama de una Planta Piloto de Resinas con Intercambio Iónico



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.

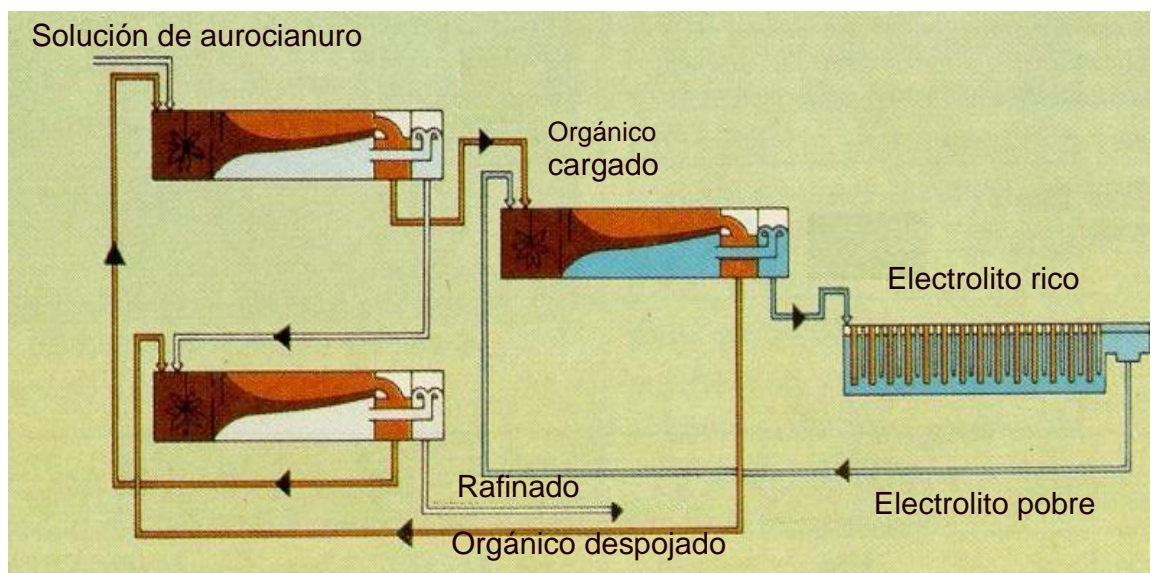
Sin embargo, se le ha dado poca atención a la extracción de oro por solventes, a partir de soluciones de cianuración como una opción del proceso de recuperación; confirmado por expertos en el campo de la recuperación de oro de soluciones alcalinas de cianuración.

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. La Figura 21 representa un diagrama esquemático del proceso de extracción por solventes a contracorriente.

Figura 21. Diagrama del Proceso de Extracción por Solventes



3.3 Descripción del proceso Metalúrgico en la Compañía Minera Aurífera Santa Rosa SA. (COMARSA)

COMARSA es una mina que se explota a tajo abierto y cuyo proceso metalúrgico consiste de las siguientes etapas:

- Lixiviación en pilas
- Adsorción del oro en solución mediante el carbón activado
- Reactivación del carbón
- Desorción a presión
- Electrodeposición
- Fundición

Lixiviación en pilas.

El proceso de lixiviación en pilas requiere la preparación de áreas o pisos impermeables, los pisos son impermeabilizados con geomembrana HDPE 60 Mil, sellando por termofusión y extrusión.

- Las rampas y las pilas se preparan con volquetes de 15m³, (23 TM)
- La altura de las pilas es de 8mt.
- La compactación realizada en la etapa de preparación de la pila es removida con tractor DR8, para luego realizar crestas con la cuchilla.
- El tamaño del mineral que se lleva a las pilas es tal como sale de la mina (run of mine), el cual varía entre 10 a 30 pulgadas
- El mineral es mezclado en la preparación de los módulos en relación de 1:1 y de 1:2.

- La descarga del mineral se realiza antes del talud y se agrega la cal en las rumas dejados por los volquetes con el cargador frontal.
- La construcción de cada pila tiene 75,000 TM. de mineral, con una área de techo de 5,000 m² y un consumo de cal de 0.70 Kg./TM.
- Remoción de los módulos lixiviados, para mejorar las zonas de baja permeabilidad y eliminar las canalizaciones.

El proceso de lixiviación en si consiste en hacer pasar una solución diluida de NaCN a través de la pila de mineral mezclado y homogenizado (tal como sale del tajo) sin necesidad de chancarlo .El riego es con aspersores de malla de 6 x 6, la velocidad del flujo de lixiviación es de 8 lt/hr*m², el área total de riego 120,000 m², concentración de cianuro de la solución lixivante es de 200 ppm, consumo de cianuro 0.090 Kg./TM, el pH de la solución lixivante es de 10.5.

La cal es alimentada y mezclada mecánicamente con el mineral, en la construcción de las pilas, consumiendo un promedio de 0.700 Kg. de cal por tonelada de mineral, actualmente se trata 1'500,000 TM de mineral por mes.

Fig. 22. Vista de los pads de lixiviación en pilas.(COMARSA)

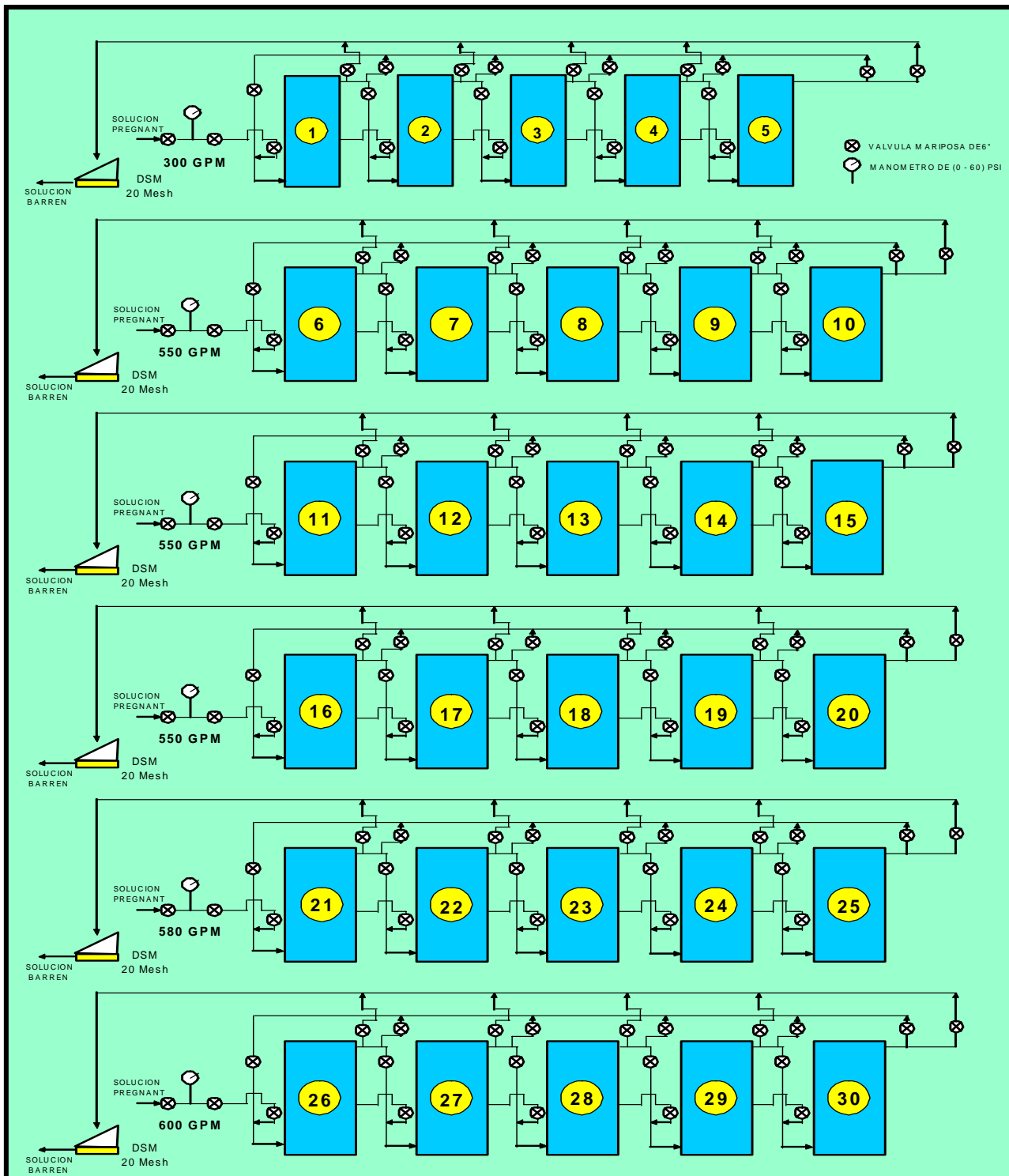


Adsorción en carbón activado

La solución rica proveniente de la lixiviación en pilas se alimenta directamente a columnas de lecho fluidizado, la planta ADR (adsorción, desorción y reactivación de carbón activado), consta de 8 circuitos con 5 columnas cada uno, estas columnas van cambiando de posición desde el punto de vista del proceso mediante un simple ajuste o cambio de posición de válvulas a medida que van avanzando con su carga en el circuito. Así mediante un simple cambio de válvulas en la alimentación y en la salida, la misma unidad va siendo desplazada secuencialmente de la posición de última columna en la adsorción en serie, a la siguiente de la serie, hasta llegar a ser la primera. Luego deja la adsorción y pasa a la posición de lavado, seguidamente entra a la desorción .y finalmente pasa a la posición del

último lavado. Después de esto el carbón es sometido al proceso de REACTIVACION.

Fig. 23. Circuito de Adsorción CIC Planta ADR –Santa Rosa. Año 2005



La eficiencia promedio del proceso de adsorción es de 96 %, con una carga promedio de 10 kg. Au /TM de carbón.

Reactivación química del carbón.

Este proceso que consiste en eliminar químicamente los carbonatos adsorbidos en el proceso de adsorción del oro y plata, a fin de restaurar la actividad del carbón para un nuevo uso en el proceso de adsorción y mejorar la eficiencia en el circuito de adsorción, en la Planta ADR, en circuito cerrado. En el circuito de lavado ácido con capacidad para 2000 Kg. de carbón se adiciona 0.0800 Kg. de ácido Clorhídrico por cada Kg. de carbón activado, reactivando mensualmente un promedio de 151,200 Kg. de carbón.

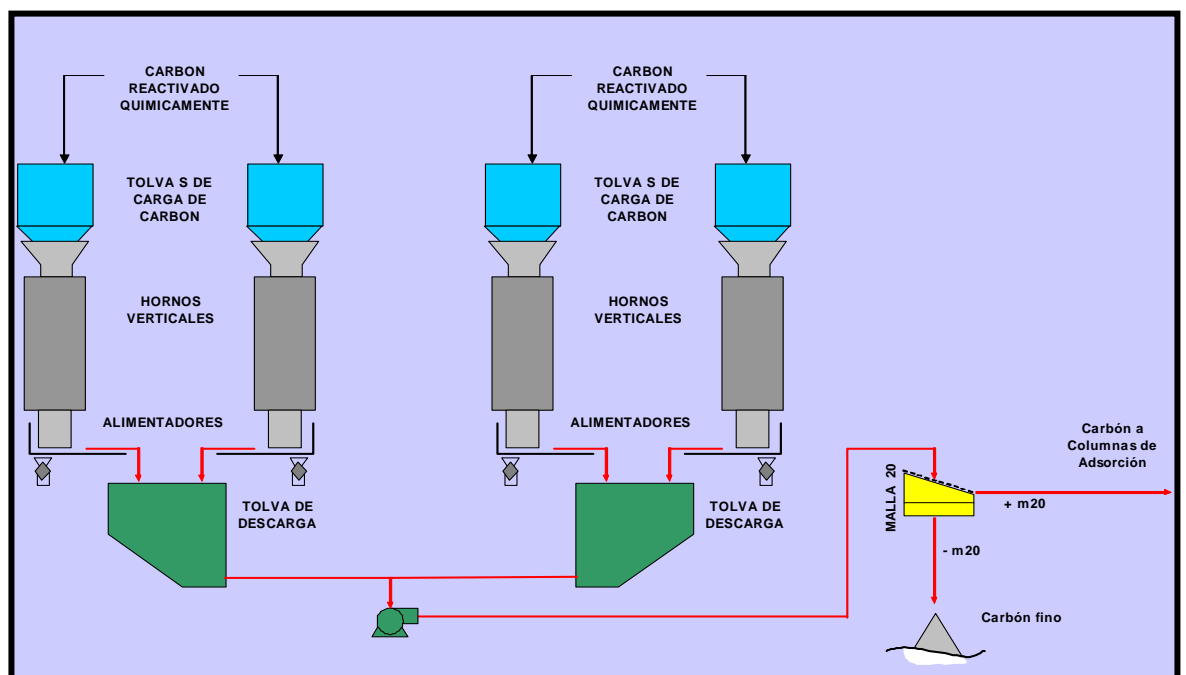
Reactivación térmica del carbón.

El carbón puede ser desorcionado ó reactivado químicamente previamente, el carbón es cargado a la tolva de alimentación que se encuentra en la parte superior de los hornos de reactivación térmica mediante un inductor de venturi.

Se procede a poner en operación el horno. El proceso de reactivación térmica es automático por los que los operadores se encargan de controlar la alimentación y descarga de carbón, voltaje y amperaje de la operación de los hornos eléctricos.

Terminada la reactivación térmica se procede al lavado del carbón, empleando el eductor es impulsado hacia el Shaker el cual cuenta con una malla de corte de -20. El carbón retenido en la malla, carbón fino es ensacado y el carbón grueso es descargado en una poza N° 03.

Fig. 24. Circuito de Reactivación térmica del carbón.



Desorción

COMARSA actualmente utiliza el proceso de desorción a presión que tiene como solución eluyente una solución de 10 g/l de soda cáustica (98% de pureza) y contiene además 1 a 2 g/l de cianuro de sodio (96% de pureza) y que trabaja con una presión de 75 –80 psi y una temperatura de 135 – 140 ° C, el turno puede completarse en 8 horas actualmente la

eficiencia no es del 100 % pero se esta trabajando para alcanzar este objetivo.

Electro deposición y Fundición

El proceso de Electro deposición consiste principalmente en que el metal a recuperar ya esta en la solución y solamente se trata de recuperarlo depositándolo en el cátodo, mientras el ánodo es esencialmente insoluble. COMARSA utiliza como cátodo la lana de acero y ánodo mallas de acero inoxidable. Las celdas trabajan a un voltaje de 2.7 v.

El ácido sulfúrico es usado en la forma de solución para lixiviar o disolver la lana de acero de los cátodos cargado con oro y plata provenientes de la celda electrolítica, El ataque químico se realiza con 5 Kg. de ácido sulfúrico (pureza de 98%) por cada kilo de lana de acero realizando en cubas de plástico, luego es filtrado y neutralizado en un filtro prensa, este cemento recién esta listo para entrar a la etapa de fundición para obtener las barras bullon (oro y plata), realizando esta operación durante el mes 02 veces, con 20 kg. de lana de acero.

En el proceso de fundición se utiliza el carbonato de sodio como parte de la mezcla fundente, este reactivo es agregado y mezclado con el precipitado filtrado del cemento de oro y plata, adicionando un promedio de 7 Kg. de carbonato de sodio por fundición, durante el mes se realiza 02 fundiciones.

Fig.25. Fundición del precipitado



IV METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Solución Acuosa y Composición Química.

En este estudio se analizaron los licores de lixiviación y pregnant de la planta hidrometalurgica de la Compañía Minera Aurífera Santa Rosa S.A., con el propósito de trabajar a las mismas condiciones, ya que se tenía como objetivo hacer las pruebas a nivel laboratorio y piloto. Cabe resaltar que solo se ha trabajado con una de las plantas de la compañía siendo esta la de mayor volumen ya que contaba en el momento del estudio con 6 circuitos de adsorción de carbón activado y a su vez cada uno contaba con 5 columnas de adsorción con una capacidad de 2 TM de carbón activado por columna.

Difícilmente se obtendrá una descripción de licores típicos de lixiviación para todas las operaciones mineras, por la diversidad de las menas, en un proceso con sus propias características individuales, naturalmente el licor de lixiviación obtenido será diferente. Todas las soluciones de lixiviación enriquecidas contienen oro como $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, plata como $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, cal, cianuro libre, cianoaniones de varios metales, típicamente hierro, mercurio, cobre y zinc. Pocas plantas llevan un análisis total de sus soluciones de

lixiviación, analizan únicamente Au, Ag, CN libre y pH, mostrándose la dificultad de obtener una composición completa de la solución.

La Tabla 7 muestra las composiciones de las soluciones acuosas, obtenidas para la operación de lixiviación en montón en la Compañía Minera Aurífera Santa Rosa S.A. durante los meses de Enero y Febrero del año 2005. Los niveles de pH se mantienen arriba de 10 aunque en algunos casos se han reportado más bajos. El cianuro está presente en solución como complejo y cianuro libre.

Tabla 7 Composición de la Solución de Lixiviación y Pregnant Composito Enero-Febrero (2005).

Elemento	Solución Lixiviación	Solución Pregnant
Aluminio	2.433	2.276
Antimonio	0.036	0.037
Arsénico	1.52	0.541
Bario	0.006	0.017
Calcio	65	57.5
Cobalto	0.036	0.037
Cobre	1.146	0.989
Fierro	0.353	0.23
Magnesio	0.097	0.195
Níquel	0.019	0.023
Oro	0.05	0.609
Potasio	4.37	4.95
Plata	0.078	0.723
Sodio	328	255
Estroncio	0.305	0.404
Volframio	0.041	0.056
Zinc	0.039	0.031
pH	10.5	10.12
% NaCN	0.018	0.003

- Todas las concentraciones en mg/l

4.2 Resina de base débil.

4.2.1 Composición.

Es una resina para intercambio iónico de base débil de denominación Aurix®100. Esta es una resina típica styrene-divinilbenzene con la función del grupo guanidina. Guanidina son bases orgánicas muy fuertes teniendo una basicidad intermedia entre las aminas simples y las aminas cuaternarias.

4.2.2 Propiedades físicas y químicas.

Resina Aurix®100	Cognis Corporation
	División Productos Químicos
Composición Química:	Guanidina
Apariencia	Esferas
Densidad Bulk	
Húmeda	620 – 700 gr/lt
Seca	330 gr/lt
Retención de Humedad (Cl)	47 – 53 %
Tamaño de las esferas:	

ASTM	Abertura (mm)	%
18	1.00	86.89
20	0.85	11.28
25	0.71	0.80
-25	0.71	1.03
		100

Variables operativas:

- Capacidad volumétrica 0.25-0.35 eq/l
- Carga de oro recomendada en extracción 2000–10000gr/t
- Valores típicos de elusión 300 gr./t Au
- Tiempo típico de elusión 12–24 horas
- Tiempo típico de residencia por etapa 15–30 min.

4.3 Pruebas comparativas entre carbón activado vs. Resina de base débil a nivel laboratorio.

Estas pruebas se realizaron en las instalaciones del Laboratorio de Investigaciones Metalúrgicas.

4.3.1 Cinética de extracción de solución pregnant industrial.

Preparación de la resina

La resina fue proveída seca y en un empaque hermético. Para su preparación se utilizaron 2 BV de NaOH 1M y 5 BV de agua. El término BV ó Bed Volume se refiere al volumen de la resina seca, esta medición usualmente se hace en una probeta. La resina se almacenó sumergida en agua en un frasco hermético para evitar la humedad.

Precargado de la resina

Para precargar la resina deben quedar entre 0.3 a 0.6 mg/gr. de Au en la resina y debe hacerse con una solución de 15 mg/l de oro y 100 ppm de CN^- muy aparte del NaCN necesario para acomplejar el oro.

- En este caso preparamos 0.3 Kg. de resina con 180 mg Au, lo que indica que tendríamos 600 mg/Kg. de Au en la resina.
- La cantidad utilizada de NaCN fue de 1.7 gr. en donde se incluye el CN⁻ y el NaCN para acomplejar el Au.
- El pH de la solución se acondicionó con NaOH hasta llegar a un pH de 12.

La resina se puso en contacto con la solución en un recipiente con agitación mecánica (400 rpm) durante 24 horas.

Precargado de Resina	
t (horas)	ppm Au
0.0	20.0
0.17	4.5
0.67	0.7
2.17	0.2
24.0	0.0

Descarga de la resina precargada

Para la descarga de la resina se necesita una solución de las siguientes características:

- 0.5 – 1.0 M de NaOH
- 200 – 400 ppm NaCN
- 1ppm de Au
- 55 a 60°C por un lapso de 3 a 6 horas

De esta manera se utilizó una solución 1 M de NaOH, 200 ppm de NaCN y 1 ppm de Au.

Se puso en contacto la resina cargada con la solución de extracción en un recipiente con agitación magnética (800 rpm), a una temperatura de 60° C y se dejó por 6 horas después de las cuales se determinó que había habido una pequeña descarga de la resina lo que nos indica que efectivamente había quedado una cantidad de Au residual en la resina y de esta manera esta lista para entrar a servicio.

Prueba Cinética (Ecuación Nicol Fleming)

Esta prueba se hizo en un equipo de agitación denominado Shaker, el cual permite utilizar matraces de 250 ml de solución. Se toman muestras de 0.2 gramos de resina y carbón activado nuevo, se colocan con 200 ml. de una solución pregnant tomada de las pozas de planta, se procede a agitar en el shaker a 250 rpm, en periodos establecidos previamente para hacer la isoterma correspondiente. Los periodos de tiempo son de 0.08, 0.17, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 4, 8, 12 y 24 hr. Las muestras tomadas en cada periodo de tiempo se analizan por adsorción atómica en el elemento oro. Los resultados se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 8. Resultados obtenidos en la adsorción usando resina Aurix 100, a partir de una solución de 0.624 ppm de Au y 0.583 ppm de Ag

RESINA AURIX - 100 COGNIS									
BALANCE DE ADSORCION PARA EL ORO									
TIEMPO (t)	VOLUMEN SOLUCION	SOLUCION DE ORO Y PLATA			Au	Au ADSORBIDO (mg)	% Au EN RESINA	ADSORCION (mgAu/grR.)	t/mgAu/grR.
		LEY Au mg/Lt	Fza. CN ppm	pH					
Hr	Lt				mg.	Acumulado	Acumulado	Acumulado	
0.00	0.2	0.624			0.125	0.000	0.000	0.000	0.000
0.08	0.2	0.571	97.305	11.210	0.114	0.011	8.494	0.053	1.572
0.17	0.2	0.571	95.309	11.220	0.114	0.011	8.494	0.053	3.145
0.25	0.2	0.552	91.816	11.210	0.110	0.014	11.538	0.072	3.472
0.50	0.2	0.495	93.313	11.180	0.099	0.026	20.673	0.129	3.876
0.75	0.2	0.476	91.317	11.110	0.095	0.030	23.718	0.148	5.068
1.00	0.2	0.438	94.810	11.100	0.088	0.037	29.808	0.186	5.376
1.50	0.2	0.419	97.305	11.080	0.084	0.041	32.853	0.205	7.317
2.00	0.2	0.362	90.818	11.040	0.072	0.052	41.987	0.262	7.634
4.00	0.2	0.282	89.820	10.900	0.056	0.068	54.808	0.342	11.696
8.00	0.2	0.188	83.333	10.740	0.038	0.087	69.872	0.436	18.349
12.00	0.2	0.141	80.838	10.670	0.028	0.097	77.404	0.483	24.845
24.00	0.2	0.118	80.339	10.630	0.024	0.101	81.090	0.506	47.431

Tabla 9. Resultados obtenidos en la adsorción usando Carbón activado Calgon 100, a partir de una solución de 0.624 ppm de Au y 0.583 ppm de Ag

CARBON CALGON 6x12 NUEVO									
BALANCE DE ADSORCION PARA EL ORO									
TIEMPO (t)	VOLUMEN SOLUCION	SOLUCION DE ORO Y PLATA			Au	Au ADSORBIDO (mg)	% Au EN CARBON	ADSORCION (mgAu/grC.)	t/mgAu/grC.
		LEY Au mg/Lt	Fza. CN ppm	pH					
Hr	Lt				mg.	Acumulado	Acumulado	Acumulado	
0.00	0.2	0.624			0.125	0.000	0.000	0.000	0.000
0.08	0.2	0.609	94.311	11.180	0.122	0.003	2.404	0.015	5.556
0.17	0.2	0.590	94.311	11.180	0.118	0.007	5.449	0.034	4.902
0.25	0.2	0.571	91.816	11.160	0.114	0.011	8.494	0.053	4.717
0.50	0.2	0.571	91.317	11.160	0.114	0.011	8.494	0.053	9.434
0.75	0.2	0.533	91.816	11.100	0.107	0.018	14.583	0.091	8.242
1.00	0.2	0.533	91.816	11.080	0.107	0.018	14.583	0.091	10.989
1.50	0.2	0.533	91.317	11.030	0.107	0.018	14.535	0.091	16.538
2.00	0.2	0.495	89.321	10.990	0.099	0.026	20.673	0.129	15.504
4.00	0.2	0.376	85.828	10.840	0.075	0.050	39.744	0.248	16.129
8.00	0.2	0.329	78.842	10.710	0.066	0.059	47.276	0.295	27.119
12.00	0.2	0.282	77.844	10.690	0.056	0.068	54.808	0.342	35.088
24.00	0.2	0.282	71.357	10.320	0.056	0.068	54.808	0.342	70.175

Para evaluar la cinética se utilizó la ecuación planteada por Nicol, Fleming y Cromberge que expone lo siguiente.

$$[Au]_r = k[Au]_s t^n$$

Donde: [Au]_r = Concentración de oro en la resina mg/l
 [Au]_s = Concentración de oro en solución mg/l
 t = Tiempo (horas)
 k = Constante de velocidad
 n = Factor de equilibrio de carga

Tomando logaritmo neperiano a la expresión anterior se llega a:

$$\ln[Au]_r = \ln k + \ln[Au]_s + n \ln t$$

Y cuando t = 1, Ln t = 0 llegamos a:

$$\ln[Au]_r = \ln k + \ln[Au]_s$$

Los datos obtenidos experimentalmente se tabulan a continuación:

Tabla 10. Resultados obtenidos usando resina cognis para evaluar la cinética de carga en la adsorción

	[Au] _s (mg/l)	mg/g	mg/Kg	[Au] _r (mg/l)		Ln [Au] _r	Ln [Au] _s
t = horas	Cf ppm	Ca/X	Ca/X	Ca/X	Ln (t)	Ln (Ca/X)	Ln (Cf)
0.08	0.571	0.053	53	18.9316	-2.485	2.941	-0.560
0.17	0.571	0.053	53	18.9316	-1.792	2.941	-0.560
0.25	0.552	0.072	72	25.7184	-1.386	3.247	-0.594
0.50	0.495	0.129	129	46.0788	-0.693	3.830	-0.703
0.75	0.476	0.148	148	52.8656	-0.288	3.968	-0.742
1.00	0.438	0.186	186	66.4392	0.000	4.196	-0.826
1.50	0.419	0.205	205	73.226	0.405	4.294	-0.870
2.00	0.362	0.262	262	93.5864	0.693	4.539	-1.016
4.00	0.282	0.342	342	122.1624	1.386	4.805	-1.266
8.00	0.188	0.436	436	155.7392	2.079	5.048	-1.671
12.00	0.141	0.483	483	172.5276	2.485	5.151	-1.959
24.00	0.118	0.506	506	180.7432	3.178	5.197	-2.137

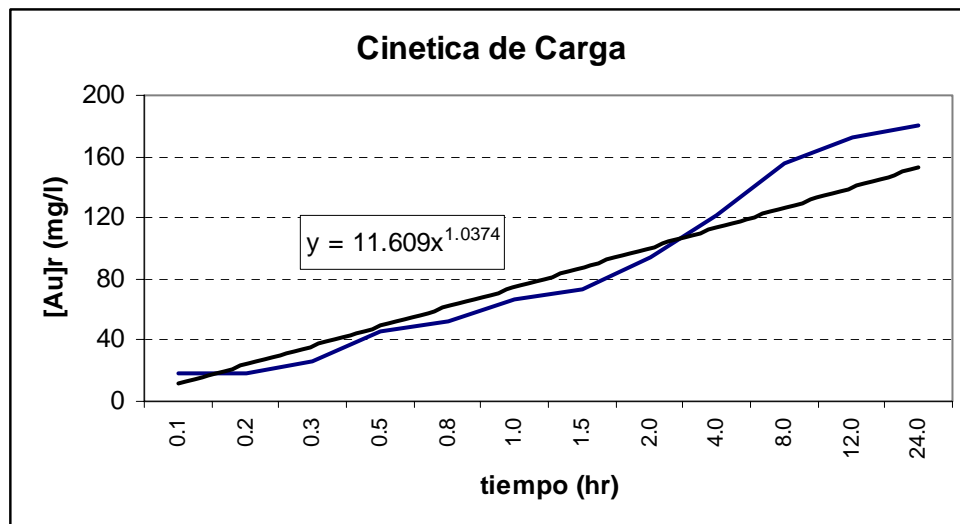
Tomando los datos obtenidos trascurrida 1 hora, la ecuación

$$\ln[Au]_r = \ln k + \ln[Au]_s \text{ se convierte en: } 4.196 = -0.826 + \ln k$$

En donde k = 151.71

Graficando $[Au]_r$ como ordenada y el tiempo en horas como abscisa, obtenemos el siguiente grafico en donde $n = 1.0374$.

Fig. 26 Cinética de carga de la Resina Aurix 100 para un PLS de 0.624 ppm de Au.



La ecuación que describe la cinética de extracción para la resina en las condiciones dadas es la siguiente:

$$[Au]_r = 151.71[Au]_s t^{1.0374}$$

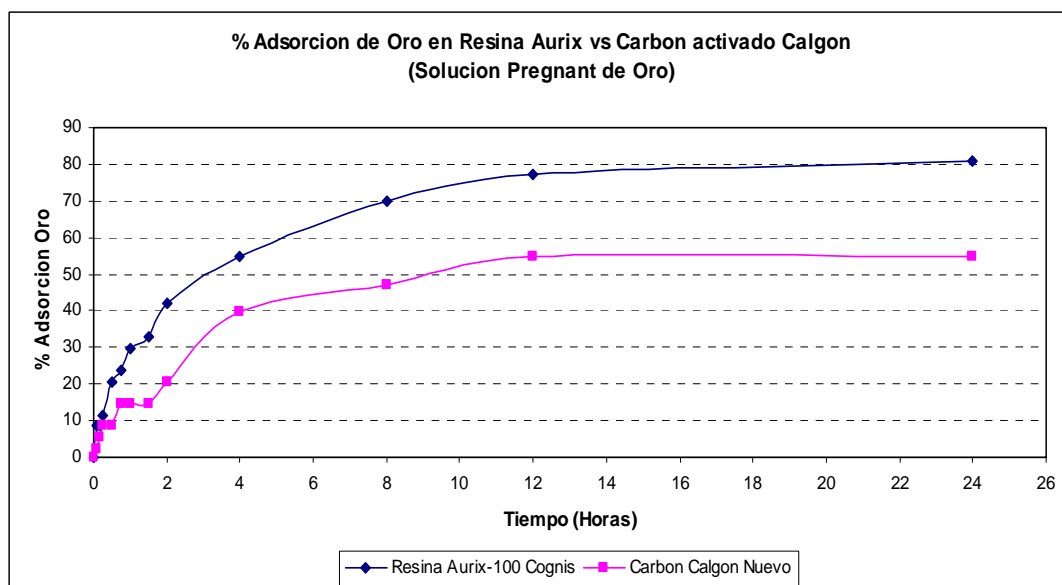
Esta ecuación tiene la misma forma que la ecuación del gráfico de manera que podrían igualarse pero no sería correcto ya que en la ecuación hallada, la concentración en la resina depende del tiempo y la concentración final del oro, mientras que en la ecuación del gráfico la dependencia de la concentración de oro en la resina recae solamente en el tiempo.

Visto lo anterior notamos que la ecuación cinética propuesta por Nicol, Fleming y Cromberge⁵ es más completa y por lo tanto fiable para predecir la extracción.

Se debe resaltar que en esta prueba, la capacidad de la resina es mayor que la cantidad de oro cargada de manera que la cinética halla podido ser evaluada.

También notamos cierta irregularidad en la curva hallada (Fig. 26) esto probablemente se deba a la presencia de iones extraños cianoaniones, ya que se utilizó la solución pregnant industrial con valores de 0.624 ppm de Au y 0.583 ppm de Ag. Asimismo podemos obtener el siguiente grafico (Fig. 27.) haciendo una comparación entre el porcentaje de adsorción obtenido tanto para la resina Aurix 100 como para el carbón activado Calgon. Este gráfico se ha realizado en base a los resultados obtenidos, los cuales se muestran en las tablas 8 y 9.

Fig. 27. Comparación % de adsorción de Au en la Resina Aurix 100 vs. el Carbón activado Calgon.



4.3.2 Pruebas de atricción

Se realizó pruebas de atricción (prueba de laboratorio en la que se somete al carbón o resina a agitación constante produciéndose fricción-rozamiento entre las partículas de carbón y/o resina) en el equipo Shaker, con una duración de 4 horas a 250 RPM, y como resultados se tiene que el carbón activado partiendo de un tamaño 100 % mas 1.2 mm y después de la prueba se tamiza a 0.85 mm, la pérdida es superior al 7 %, mientras que la pérdida de resina solo es de 1.2 %, con un tamización a 0.6 mm. Esta prueba demuestra que la vida de la resina por atricción es mucho mayor que la del carbón activado y que las pérdidas de oro por pérdidas de extractante son mucho menores.

Las pruebas comparativas de atricción con el carbón activado, se muestran a continuación:

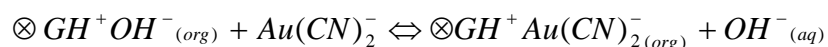
Tabla 11.-Pruebas de atricción realizadas en el equipo Shaker

	Carbón fresco	Carbón regenerado	Resina Aurix 100
Tamaño inicial	+ 1.0 mm	+ 1.0 mm	+ 1.0 mm
tamaño pasante	0.85 mm	0.85 mm	0.60 mm
% de recuperación	92.7	94.3	98.8

4.3.3 Capacidad de carga

La capacidad máxima de intercambio iónico es estequiométrica. Esta se basa en el número de equivalentes (eq) de la carga móvil en la resina. De este modo, 1 mol H^+ es un eq y 1 mol de Na^{+2} son 2 eq. La capacidad de intercambio es usualmente denotada en eq/Kg de resina seca o eq/l de resina húmeda, dependiendo si el elemento principal es usado húmedo o seco.

Asumiendo que la resina solo captará al complejo aurocianuro y ya que un mol de $Au(CN)_2^-$ es igual a un eq, usando la ecuación de carga siguiente, se puede determinar la cantidad de oro que puede ser cargada en la resina.



Según las especificaciones de la resina, su capacidad volumétrica es de 0.25 – 0.35 eq/l así:

$$0.25-0.35 \text{ eq/l} = 0.25-0.35 \text{ mol OH}^-/\text{litro} = 0.25-0.35 \text{ mol Au(CN)}_2^-/\text{litro}$$

De este modo se podrán cargar entre 49.25 a 68.95 gr. de Au por litro de resina. Para comodidad de trabajo se halló una equivalencia entre el peso húmedo de la resina y el peso seco; de manera que se pudiera trabajar con el peso de la resina húmeda.

Las pruebas se realizaron de forma discontinua o batch con 500 ml de solución A cada una en vasos de 1 litro. La agitación se hizo de forma magnética (800 rpm) a temperatura ambiente (15-18°C).

Prueba preliminar de carga

La capacidad en peso según la información recopilada, esta entre 5 a 15 mg/g de resina. De esta manera tomamos cuatro supuestas capacidades: 5, 7.5, 10 y 15 de manera que cada una de estas requerirá diferente cantidad de resina.

Capacidad de la resina (mg/g)	Cantidad de resina (gr)
15	0.82
10	1.23
7.5	1.64
5	2.46

Para todas las cantidades de resina utilizadas, se llego a la capacidad de equilibrio predicha lo que nos da un indicio que la resina tiene una capacidad mayor a la que se menciono anteriormente.

4.3.4 Selectividad en la adsorción

❖ Los contenidos metálicos en la resina fueron los siguientes:

	ppm	% extraído
Au	20.20	82.11
Ag	3.80	39.58
Cu	1.64	33.20

- ❖ Asumiendo que estos metales están en forma de sus complejos más estables, es decir: $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Cu}(\text{CN})_3$, podemos decir que:
 - Ag: 1 eq = 1 mol
 - Au: 1 eq = 1 mol
 - Cu: 2 eq = 1 mol

- ❖ De lo anterior deducimos que se han extraído 4.06×10^{-5} eq de oro, 1.19×10^{-5} eq de plata y 1.16×10^{-5} eq de cobre, lo que dan un total de 6.41×10^{-5} eq y comparados con los 21.0×10^{-5} a 29.4×10^{-5} eq que ofrecen los 0.3 gr de resina; tenemos solamente un 21.80 a 30.52 % de ocupación en la resina.

- ❖ Esto nos indica que hay una obstaculización en la extracción que impide que todos los lugares de la resina se utilicen para la extracción y nos da a entender que hay un problema de difusión de los aniones.

- ❖ Además existe un porcentaje considerable de extracción de aniones extraños al $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (39.58% de Ag y 33.20% de Cu) que merman la capacidad de la resina muy aparte de lo mencionado anteriormente.

V PLANTA PILOTO

5.1 Resultados experimentales

En esta sección se analiza el proceso continuo de extracción de oro por intercambio iónico, partiendo de soluciones acuosas de lixiviación, con cianoaniones de Au, Ag, Cu, Zn y Fe en baja concentración, para la recuperación subsiguiente de oro en una solución concentrada y purificada.

En esta segunda parte de la investigación se estudió en un circuito continuo de extracción. El arreglo de operación de este equipo involucra una etapa de extracción (adsorción), una etapa de desorción y una etapa de Electrodeposición. Adicionalmente se puede agregar otra etapa de lavado o regeneración de la resina. El equipo, materiales y accesorios utilizados se indican a continuación:

5	columnas de acrílico	capacidad: 300– 500 gr. de resina
1	celda de Electrodeposición	con 6 mallas de acero
2	bombas peristálticas (micro flujo)	2 – 50 ml / min.
1	rectificador	

Materiales de plástico: codos, tes y tubos de pvc Manguera de Tygon de 0,63 cm. diámetro nominal, para el manejo de las diferentes soluciones.

A continuación se muestran fotografías de la planta piloto instalada al costado de la poza de Solución pregnant y en paralelo a la planta de adsorción de carbón activado, se instaló de esta manera con el objetivo de conectar una línea de alimentación de solución rica a la planta piloto y poder trabajar a las mismas condiciones de la Planta ADR, a fin de hacer las comparaciones respectivas entre los circuitos de carbón activado vs. resina aurix100.



Fig. 28 Circuito de adsorción- Planta Piloto



**Fig. 29 Celda de Electrodeposición
Planta Piloto**

**Fig. 30 Mallas de acero
inoxidable de la celda
de Electrodeposición**



5.2 Extracción de Oro de Soluciones de Cianuro

5.2.1 Cinética de extracción

Extracción por intercambio iónico es un proceso de equilibrio y la velocidad a la cual se alcanza este equilibrio, es un factor importante en el análisis del proceso. La mayoría de las reacciones químicas que involucran reacciones tipo iónico son rápidas. Los factores que afectan la velocidad de extracción son la velocidad de flujo descendente y la concentración del ion metal. En este estudio se compararon diferentes velocidades de flujo ascendente

(entre 63 y 42 lt/hr) y los resultados se muestran en la prueba comparativa entre carbón activado vs. resina en la sección 5.3 (Tabla 17), observándose una diferencia mínima en el incremento en la extracción de oro para los niveles que se experimentaron. Por esta razón en los siguientes experimentos, se utilizó una velocidad de flujo ascendente de 60lt/hr.

5.2.2 Isotermas de equilibrio.

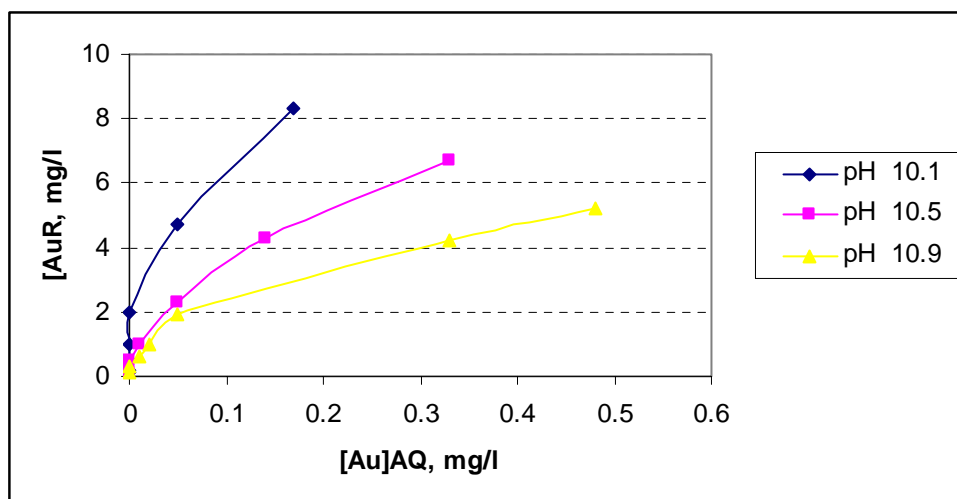
5.2.2.1 Efecto del pH

Se realizaron pruebas, a diferentes condiciones de pH. La gráfica de la Figura 31 indica el comportamiento del extractante bajo estas condiciones y los resultados se muestran en la tabla 12:

Tabla 12. Resultados obtenidos a diferentes pH para una solución PLS de 1 ppm de Au.

pH 10.1		pH 10.5		pH 10.9	
[Au]AQ	[Au]R	[Au]AQ	[Au]R	[Au]AQ	[Au]R
0	0.1	0	0.1	0	0.1
0	0.2	0	0.2	0	0.3
0	0.5	0	0.5	0.01	0.6
0	1	0.01	1	0.02	0.98
0	2	0.05	2.3	0.05	1.9
0.05	4.75	0.14	4.3	0.33	4.25
0.17	8.3	0.33	6.7	0.48	5.2
Concentraciones de [Au] en mg/l					

Fig. 31 Efecto del pH en las Isotermas de Extracción de la resina Aurix 100.
Fase Acuosa: 1 Au mg/l



De acuerdo a las isotermas (Figura 31), se observa que a pH = 10.1, la resina aurix 100 tiene un comportamiento con mayor tendencia hacia la ordenada mostrando mejor capacidad de extracción, comparado con aquella de pH cercano a 11.0.

5.2.2.2 Isotermas de equilibrio para cianoaniones

En estas pruebas se analizó el sistema $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ - Aurix 100 y el efecto que pudieran tener otros cianoaniones contenidos en la solución acuosa, poniéndose en contacto diferentes soluciones acuosas con resina, hasta alcanzar un equilibrio utilizando el método de relación de fases. La Figura 32 presenta estas gráficas, donde se observa una marcada diferencia en la isoterma de Au con respecto a las curvas de Cu y Zn, siendo despreciable la extracción de Fe.

5.2.2.3 Coeficientes de distribución.

En este caso D, es el coeficiente de extracción, una medida de que tanto la resina extraerá un ion metal (medida de la fuerza impulsora total del sistema de extracción por resinas que depende de la concentración del metal). El valor de D depende de factores tales como la relación de fases acuosa / resina, concentración del extractante, pH, acomplejamiento del metal en fase acuosa y resina, y la concentración del metal en la fase acuosa.

Tabla 13 Datos Experimentales para la Figura 32
Efecto de Cianoaniones en las Isotermas de Extracción
Fase Acuosa: **Solución Base 1 mg/l Au, Ag, Cu, Zn, Fe (100 mg/l CN⁻)**
Fase Resina: 10% resina

[Au]RES	[Ag]AQ	[Ag]RES	[Cu]AQ	[Cu]RES	[Zn]AQ	[Zn]RES	[Fe]AQ	[Fe]RES
0.1	0.01	0.08	0.01	0.1	0.01	0.05	0.2	0.01
0.2	0.02	0.15	0.02	0.2	0.02	0.1	0.26	0.012
0.5	0.04	0.36	0.05	0.48	0.15	0.18	0.28	0.02
0.78	0.16	0.6	0.19	0.82	0.2	0.31	0.29	0.03
1.48	0.24	1.04	0.41	1.2	0.32	0.38	0.3	0.04
3.5	0.36	2	0.71	1.5	0.36	0.5	0.31	0.05
5.5	0.52	2.4	0.86	1.52	0.45	0.55	0.32	0.1

Concentraciones de Au, Ag, Cu, Zn, Fe en mg/l

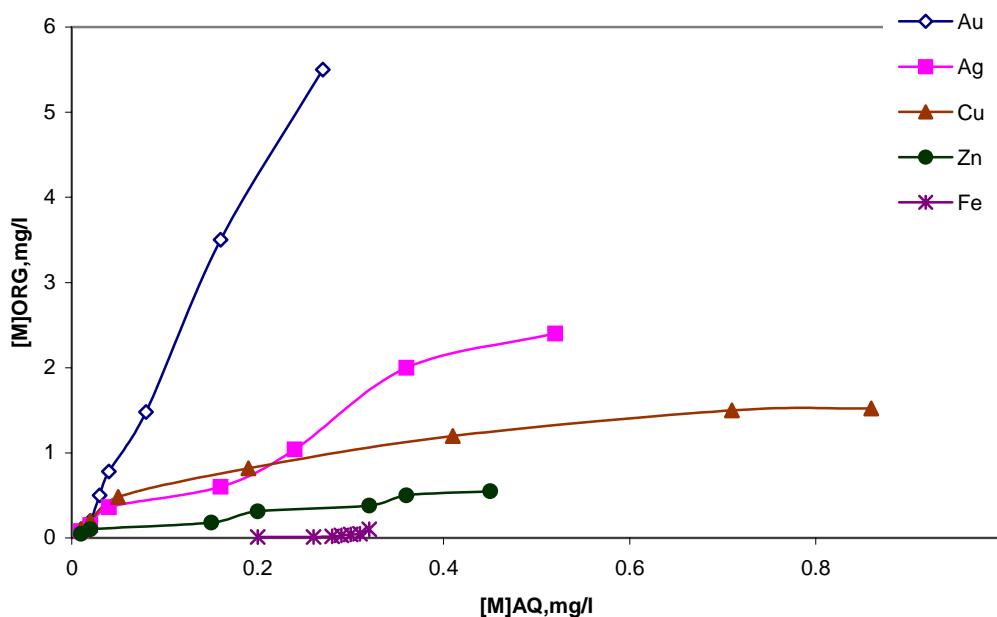


Figura 32 Efecto de Ciananiones en las Isothermas de Extracción de la resina Aurix
Fase Acuosa: Solución Base 1 mg/l Au, Ag, Cu, Zn, Fe (100 mg/l CN)
Fase Resina: 10 % aurix 100

En esta investigación, considerando las isothermas de distribución para los diferentes ciananiones de la solución acuosa y el extractante aurix 100 (resina), se calculan los coeficientes de distribución para estas especies de la siguiente manera:

D_{AU} Es el coeficiente de distribución de Au y está definido como:

$$D_{AU} = \frac{\text{Concentración de Au en Fase Resina}}{\text{Concentración de Au en Fase Acuosa}}$$

El coeficiente de distribución está relacionado al porcentaje de extracción, P :

$$D_{AU} = \frac{P}{100 - P}$$

A una relación de fases acuosa / Resina = 1 / 1, el factor de selectividad de la especie A sobre la especie B se define:

$$S_B^A = \frac{D_A}{D_B}$$

Para el propósito de este trabajo:

$$S_M^{Au} = \frac{D_{Au}}{D_M} \tag{31}$$

Donde M = Ag, Cu, Zn, Fe.

La Tabla 14. Muestra los resultados obtenidos en la comparación de los coeficientes de distribución y factores de selectividad.

Tabla 14 Coeficientes de Extracción y Selectividad para Ciananiones, Utilizando Resina Aurix 100.

[M], mg/l	[M] _{AQ}	[M] _{RES}	D_M	S_M^{AU}
Au	0.04	0.78	19.5	
Ag	0.06	0.60	10.0	1.95
Cu	0.19	0.82	4.32	4.51
Zn	0.20	0.31	1.55	12.58
Fe	0.29	0.03	0.103	189.32

$$D_M = \text{Coeficientes de Distribución} = [M]_{RES} / [M]_{AQ}$$

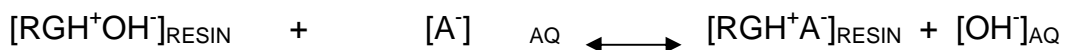
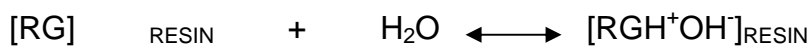
$$S_M^{Au} = \text{Selectividad} = \frac{D_{AU}}{D_M}$$

Sobre estos resultados, se concluye que la selectividad del extractante se da en el orden de $Au > Ag > Cu > Zn \gg Fe$. La selectividad para estos cianoaniones depende de las condiciones de pH y concentración inicial de la solución acuosa.

5.2.2.4 Isotermas de extracción vs. pH.

En el análisis de estos sistemas de equilibrio, un factor muy importante a considerar es el efecto del pH en la solución acuosa.

La extracción de oro de la solución aurocianuro por Guanidina, puede describirse por las siguientes ecuaciones:



Donde:

RG = Guanidina

RGH⁺ = Radical Guanidino RESIN = Fase RESINA

A⁻ = Au(CN)₂⁻ AQ = Fase Acuosa

Entonces, la reacción total puede indicarse:



Aplicando la ley de acción de masas y considerando que todos los coeficientes de actividad son iguales a la unidad, por las soluciones muy

diluidas, la constante de equilibrio puede escribirse en función de las concentraciones^[22]:

$$K = \frac{[RGH^+A^-]_{RESIN} [OH^-]_{AQ}}{[RG]_{RESIN} [H_2O] [A^-]_{AQ}} \quad (a)$$

Introduciendo el equilibrio del agua



la constante de equilibrio para agua es:

$$K_w = \frac{[H^+] [OH^-]}{[H_2O]}$$

Por tanto:

$$[H^+] = \frac{K_w[H_2O]}{[OH^-]}$$

Sustituyendo este equilibrio en la ecuación (a), se obtiene la siguiente relación:

$$K = \frac{[RGH^+A^-]_{RESIN} K_w}{[RG]_{RESIN} [A^-]_{AQ} [H^+]} \quad (b)$$

Considerando que las mismas especies de oro ocurren en ambas fases acuosa y RESINA, el coeficiente de distribución D, se define como la

concentración de oro en la fase RESINA, dividido por la concentración de oro en la fase acuosa ^[21].

$$D = \frac{[\text{Au}]_{\text{RESIN}}}{[\text{Au}]_{\text{AQ}}} \equiv \frac{[\text{RGH}^+ \text{A}^-]_{\text{RESIN}}}{[\text{A}^-]_{\text{AQ}}}$$

si se incluye K_w en la constante de equilibrio, se obtiene una nueva constante de equilibrio K' , que incluye la constante de equilibrio del agua:

$$K' = \frac{K}{K_w}$$

Sustituyendo K' en la ecuación (b):

$$K' = \frac{D}{[\text{RG}]_{\text{RESIN}} [\text{H}^+]}$$

Tomando logaritmos:

$$\log K' = \log D - \log [\text{RG}]_{\text{RESIN}} - \log [\text{H}^+]$$

arreglando:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = \log K' - \log D + \log [\text{RG}]_{\text{RESIN}}$$

O también:

$$\text{Log } D = \text{log } K' - \text{pH} + \text{log } [\text{RG}]_{\text{RESIN}}$$

Sustituyendo la expresión del coeficiente de distribución en función del porcentaje de extracción:

$$D_{\text{AU}} = \frac{P}{100 - P}$$

Donde:

P = % de extracción

$$\text{log } P - \text{log } (100 - P) = \text{log } K' - \text{pH} + \text{log } [\text{RG}]_{\text{RESIN}}$$

Ecuación que representa una serie de curvas sigmoidales obtenidas al graficar extracción (%) vs pH y la posición de cada curva en el eje del pH dependerá solo de la constante de equilibrio K'' y la concentración del extractante RG [23].

Tabla 15 Datos Experimentales para la Figura 33

Isotermas de pH para Cianoaniones

Fase Acuosa: Solución Base 1 mg/l Au, Ag, Cu, Zn, Fe (100 mg/l CN⁻)

pH	Extracción (%)				
	Au	Ag	Cu	Zn	Fe
9.52	95	79	87	85	44
10.07	88	65	70	84	26
10.53	80	54	51	68	18
11.42	51	13	10	30	13
11.79	30	1	3	0	6
11.9	14	0	2	0	4
12.04	4	0	0	0	0

La Figura 33 presenta las curvas de extracción en función de pH, observándose que el anión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ puede extraerse a condiciones básicas $9.5 < \text{pH} < 10.5$. Se deduce también que el despojamiento de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ se puede llevar a cabo a $\text{pH} > 12.0$, (por presentar las isotermas una mínima extracción en estas condiciones).

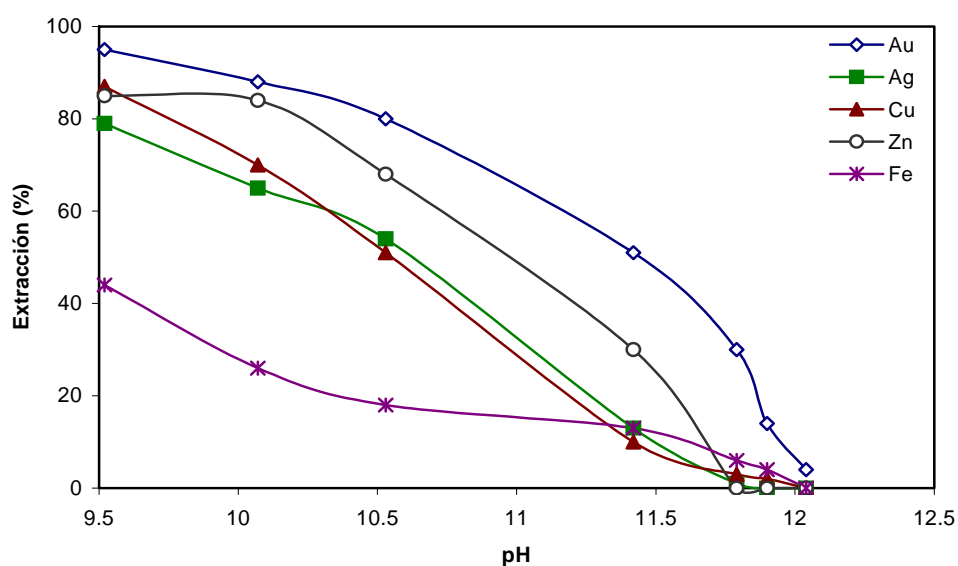


Figura 33 Isotermas de pH para Cianoaniones.

5.2.3 Capacidad máxima de carga de la resina (extractante)

Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes pH de la solución acuosa, obteniéndose un nivel de saturación en la resina mediante contactos sucesivos de la misma, con alícuotas frescas de solución acuosa. Las pruebas se realizaron con flujo descendente a 60 lt/hr y una relación AQ/resina variable. Se observa que la resina, alcanzó una capacidad de carga máxima de 8.3 mg/l Au a un pH de 10.1, disminuyendo esta

concentración hasta 5.2 mg/l Au al incrementar el pH a 10.9 (Fig. 31); para comparación, estos experimentos también se hicieron con solución de mina, ajustando únicamente el pH al igual que en las soluciones sintéticas, donde su comportamiento muestra que la resina alcanzó una capacidad de carga máxima de 5.5 mg/l de Au, al utilizarse solución de mina, por lo que se si afecta el variar la concentración inicial y presencia de otros cianoaniones (Fig. 34).

Tabla 16. Resultados obtenidos con diferentes tipos de soluciones

Solución A		Solución B		Solución M	
[Au] AQ	[Au] R	[Au] AQ	[Au] R	[Au] AQ	[Au] R
0.17	8.3	0.26	7.4	0.27	5.5
0.05	4.75	0.12	4.4	0.16	3.8
0	2	0.03	1.94	0.08	2.4
0	1	0.01	1	0.01	0.5
0	0.5	0	0.5	0	0.3
0	0.2	0	0.2	0	0.1
0	0.1	0	0.1	0	0.08
Concentraciones de [Au] en mg/l					

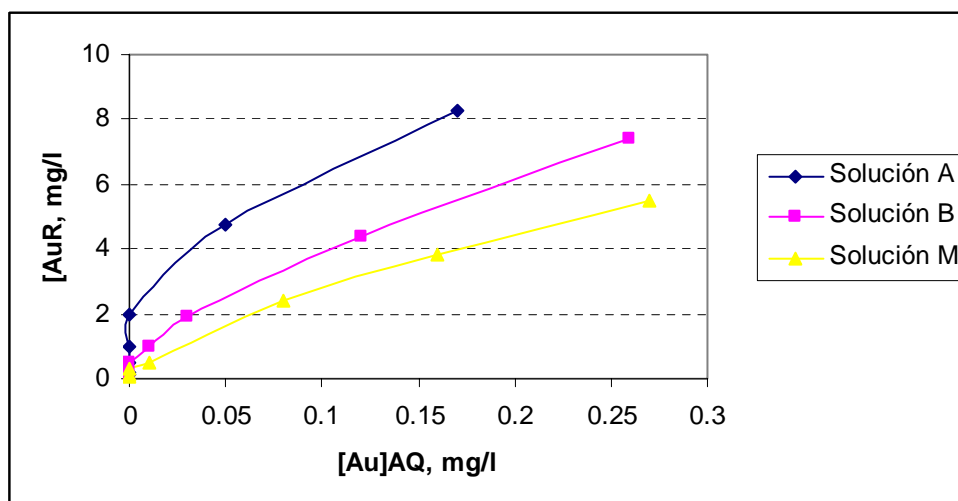


Figura 34. Efecto del Tipo de Solución Acuosa en las Isothermas de Extracción

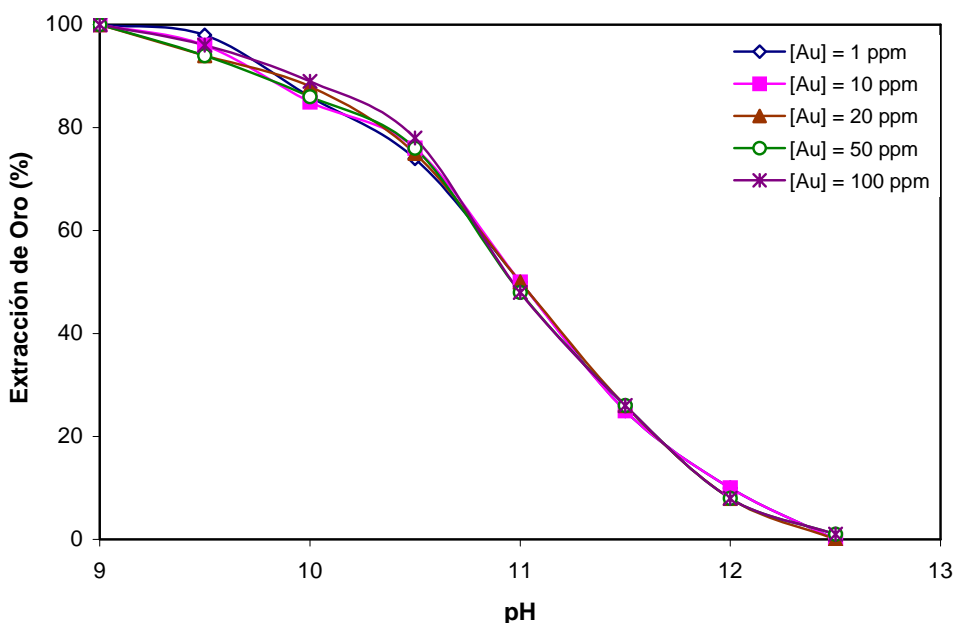
Fase Acuosa : A: Au 1.0 mg/l, pH = 10.2; B: Au, Ag, Cu, Fe, Zn 1 mg/l, pH = 10.2; M: Mina (Au: 0.3, Ag: 0.8, Cu: 9.6, Zn: 0.10, Fe: 0.33, CN⁻: 43.6 mg/l, pH = 10.2

5.2.4 Efecto de la concentración inicial de oro.

Se estudió en el rango 1 a 100 mg/l de oro, considerando la concentración de soluciones de lixiviación y otras de proceso. Para estas pruebas se utilizó 300 gr. de resina aurix 100 por columna acrílica. La Figura 35 muestra las isotermas de extracción vs. pH para estas soluciones acuosas conteniendo diferentes concentración inicial de oro.

Tabla 17. Resultados obtenidos a partir de diferentes concentraciones de oro inicial.

pH	Extracción (%)				
	[Au] 1 mg/l	[Au]10 mg/l	[Au] 20 mg/l	Au] 50 mg/l	[Au] 100 mg/l
9	100	100	100	100	100
9.5	98	96	94	94	96
10	86	85	88	86	89
10.5	74	76	75	76	78
11	50	50	50	48	48
11.5	25	25	26	26	26
12	10	10	8	8	8
12.5	0	0	0	1	1

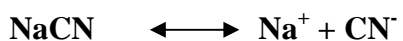


**Figura 35. Efecto de la Concentración Inicial de Oro en la Extracción.
Fase Acuosa Concentración de Oro Variable.**

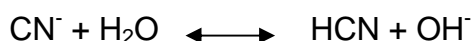
En la figura 35 se observa que la concentración inicial de oro, no tiene una influencia significativa en la extracción de iones-metales. Los valores que se obtuvieron de pH_{50} oscilan alrededor de 11.0 ± 0.05 .

5.2.5 Efecto de la concentración de cianuro libre.

Algunas sales de cianuro, como sodio, potasio o calcio, se disuelven e ionizan en agua, formando su respectivo catión metálico y iones de cianuro libre:



La selección del tipo de cianuro depende del método de aplicación, costo y disponibilidad. Los iones cianuro se hidrolizan en agua formando moléculas de cianuro de hidrógeno (HCN), también iones oxhidrilo (OH^-), con el correspondiente incremento en pH:



El cianuro de hidrógeno es un ácido débil, que se disocia en forma incompleta en agua como sigue:



$$K_a = 6.2 \times 10^{-10} \quad (\text{p}K_a = 9.31) \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad [10]$$

En las soluciones de lixiviación con cianuro, pueden encontrarse una variedad de complejos ciano-aniones. En este trabajo se consideraron los siguientes: $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. La extracción de estos aniones se analizó a diferentes concentraciones de cianuro libre. La Tabla 18 muestra los resultados obtenidos al variar la concentración de cianuro libre en solución, por adición de NaCN.

Ver pagina siguiente .

Tabla 18 Efecto de la Concentración de Cianuro en la Extracción de Oro de Solución de Aurocianuro.

Fase Acuosa: 1 mg/l Au, Ag, Cu, Zn, Fe, pH = 10.2.

Fase Resina : 10% resin aurix 100

[CN ⁻] mg/l	EXTRACCIÓN (%)				
	Au	Ag	Cu	Fe	Zn
40	74.8	47.5	15.4	0.4	5.9
60	75.6	48.0	16.8	0.4	6.0
100	76.4	49.0	18.2	0.4	6.1
120	77.0	49.2	20.5	0.4	6.1

Nótese que la extracción de oro se ve favorecida ligeramente por la adición de NaCN, sin embargo la concentración de cianuro libre tiene un mayor efecto en la extracción de cobre, posiblemente por formación de otros complejos; se deduce que la concentración de cianuro libre influye parcialmente en la selectividad del sistema.

5.3 Prueba comparativa entre carbón activado vs. resina de base débil a las mismas condiciones de solución, tiempo y temperatura.

Si comparamos los resultados obtenidos trabajando en paralelo, a nivel de planta piloto con la resina AuRIX®100 y los resultados que se estaban obteniendo con el carbón activado a nivel industrial y los que se proyectaron en el nivel de diseño, tenemos:

- Que el contenido de Au en la solución Barren para el circuito de resinas es no detectable por el equipo de adsorción atómica, mientras que para el circuito de carbón todavía se presentan valores según tabla 18.
- Asimismo el contenido de Ag en la solución Barren del circuito de Resina es mucho mayor llegando hasta un 41 % de diferencia en la recuperación de la plata por parte del carbón activado. Lo cual indica que la resina es mucho más selectiva que el carbón activado.
- A pesar de haber variado los flujos de entrada de PLS se observa que no ha habido variación en la adsorción de oro y plata como se indica en la tabla 18 y 19.
- Se realizaron varias pruebas a las mismas condiciones obteniéndose resultados similares, aquí se presenta uno de los circuitos trabajados en iguales condiciones a las de planta, haciendo las comparaciones respectivas con el circuito de carbón industrial.

Tabla 18

TABLA LEY DE SOLUCION PREGNANT - FLUJO DE ALIMENTACION

LEY DE SOLUCION PREGNANT ppm	FLUJO DE ALIMENTACION ml/min	lt/hr
0.600 - 0.630	1050	63
0.631 - 0.670	1000	60
0.671 - 0.710	950	57
0.711 - 0.740	900	54
0.741 - 0.780	850	51
0.781 - 0.810	800	48
0.811 - 0.850	750	45
0.851 - 0.890	700	42

Tabla 19. Resultados obtenidos de la planta piloto de resina.

Datos de Operación:															
Inicio de la Prueba: Lunes 31/03/05 a las 18:00 horas															
Se varió el flujo según tabla PLS - Flujo.															
4 columnas de resina.															
Cosecha cada 24 horas.															
Termino de la Prueba: Sábado 05/04/05 a las 18:00 horas.															
	ADSORCION														
	Fecha	Hora	Tiempo	Leyes Au ppm			Leyes Ag ppm			PH			CN Libre		
				PLS	BSc	BS	PLS	BSc	BS	PLS	BSc	BS	PLS	BSc	BS
Primera Columna	31/3/05	22:00	4	0.868	-0.020	-0.020	0.630	0.040	0.070	10.88	10.82	10.82	92	90	90
1/4/05	02:00	8	0.800	-0.020	-0.020	0.658	0.065	0.131	10.95		10.93	84		83	
1/4/05	06:00	12	0.780	-0.020	-0.020	0.643	0.096	0.197							
1/4/05	10:00	16	0.815	-0.020	-0.020	0.621	0.270	0.114	10.86	10.80	10.81	73	74	72	
1/4/05	14:00	20	0.808	-0.020	-0.200	0.634	0.380	0.195	10.83	10.79	10.79	73	71	71	
1/4/05	18:00	24	0.808	-0.020	-0.020	0.634	0.307	0.234	10.83	10.81	10.79	74	71	70	
Segunda Columna	1/4/05	22:00	4	0.796	-0.020	-0.020	0.605	0.050	0.075	10.98	10.99	10.94	81	75	78
2/4/05	02:00	8	0.796	-0.020	-0.020	0.615	0.070	0.120	10.95	10.67	10.90	80	78	77	
2/4/05	06:00	12	0.816	-0.020	-0.020	0.620	0.085	0.160	10.96	10.83	10.92	81	77	77	
2/4/05	10:00	16	0.767	-0.020	-0.020	0.592	0.110	0.260	10.92	10.87	10.79	77	69	77	
2/4/05	14:00	20	0.787	-0.020	-0.020	0.616	0.168	0.361	10.84	10.73	10.80	77	71	74	
2/4/05	18:00	24	0.808	-0.020	-0.020	0.587	0.216	0.289	10.98	10.84	11.10	73	71	74	
Tercera Columna	2/4/05	22:00	4	0.882	-0.020	-0.020	0.704	0.086	0.086	11.17	11.09	11.00	74	68	75
3/4/05	02:00	8	0.841	0.020	-0.020	0.613	0.096	0.122	11.00	10.85	10.98	71	73	77	
3/4/05	06:00	12	0.923	-0.020	-0.020	0.587	0.121	0.168	11.00	10.97	10.99	73	70	76	
3/4/05	10:00	16	0.880	-0.020	-0.020	0.425	0.159	0.251	10.84	10.76	10.83	75	66	70	
3/4/05	14:00	20	0.820	-0.020	-0.020	0.523	0.205	0.323	10.73	10.63	10.75	71	65	71	
3/4/05	18:00	24	0.790	-0.020	-0.020	0.407	0.235	0.285	10.83	10.67	10.84	72	64	66	
Cuarta Columna	3/4/05	22:00	4	0.759	-0.020	-0.020	0.648	0.207	0.116	10.98	10.87	10.99	70	62	69
4/4/05	02:00	8	0.759	-0.020	-0.020	0.648	0.202	0.151	10.97	10.83	10.99	70	64	70	
4/4/05	06:00	12	0.759	-0.020	-0.020	0.653	0.197	0.187	10.98	10.85	10.99	70	63	69	
4/4/05	10:00	16	0.738	-0.020	-0.020	0.602	0.253	0.187	10.67	10.62	10.63	70	65	68	
4/4/05	14:00	20	0.809	-0.020	-0.020	0.653	0.216	0.316	10.75	10.60	10.70	70	66	66	
4/4/05	18:00	24	0.787	-0.020	-0.020	0.643	0.256	0.301	10.85	10.77	10.82	73	66	70	
Quinta Columna	4/4/05	22:00	4	0.715	-0.020	-0.020	0.597	0.126	0.116	11.04	11.06	11.00	83	75	69
5/4/05	02:00	8	0.778	-0.020	-0.020	0.648	0.141	0.162	11.03	11.07	11.01	73	75	74	
5/4/05	06:00	12	0.757	-0.020	-0.020	0.627	0.167	0.207	11.00	11.02	11.00	73	71	75	
5/4/05	10:00	16	0.757	-0.020	-0.020	0.627	0.177	0.329	10.74	10.60	10.61	76	68	72	
5/4/05	14:00	20	0.777	-0.020	-0.020	0.647	0.231	0.347	10.78	10.65	10.70	73	64	72	
5/4/05	18:00	24	0.777	-0.020	-0.020	0.615	0.268	0.315	10.81	10.70	10.73	75	70	69	

** Se han tenido que asumir estas leyes ya que LQ reportó leyes -0.020

Tabla 20. Resultados obtenidos del circuito industrial de carbón activado en condiciones de operación normal.

Fecha	Volumen m3	ADSORCION					
		Leyes Au ppm		Leyes Ag ppm		CN Libre ppm	
		PLS	BS	PLS	BS	PLS	BS
1/4/05	16740	0.820	0.022	0.610	0.080	56	51
2/4/05	16016	0.808	0.022	0.600	0.039	57	46
3/4/05	16528	0.791	0.017	0.630	0.078	56	48
4/4/05	16477	0.768	0.012	0.610	0.101	64	51
5/4/05	16598	0.740	0.018	0.620	0.067	66	56

*PLS: Solución rica o pregnant * BS: Solución pobre o barren.

5.4 Prueba de Desorción

5.4.1 Condiciones operativas.

La desorción es realizada a 60 °C y solo se varía el pH, el tiempo de desorción puede ser entre 12 a 24 horas, dependiendo de la calidad de la solución inicial; a mayor contenido de oro más tiempo de desorción.

5.4.2 Resultados obtenidos

A partir de las resinas cargadas en la tabla 21.

Ver la siguiente hoja.

Tabla 21: Resultados obtenidos para el circuito de resina.

Datos de Operación:									
Desorción de columnas por 24 horas cada una.									
Flujo de Solución: 20 lt/hr									
Volumen de solución: 60 lt. de agua									
Concentración inicial de HaOH: 20 gr/lt									
Concentración de NaCN: 100 ppm									
Temperatura de la solución: 80 °C (en el tanque)									
DESORCION									
	Fecha	Hora	Tiempo	Leyes Au ppm		Leyes Ag ppm		NaOH gr/lt	CN Libre ppm
				SP	SB	SP	SB		
Primera Columna	1/4/05	22:00	0.5	17.857	0.531	17.375	0.475		
	1/4/05	22:30	1	25.510	0.939	8.625	0.320		
	1/4/05	23:30	2	9.694	0.245	0.970	-0.005		
	2/4/05	01:30	4	2.429	0.061	0.175	-0.005		
	2/4/05	05:30	8	0.714	0.061	0.045	0.075		
	2/4/05	09:30	12	0.404	0.060	0.144	0.120	52.27	82.83
	2/4/05	18:00	20.5	0.222	-0.020	0.293	0.216		
Segunda Columna	2/4/05	19:00	1	3.077	0.225	0.881	0.222		
	2/4/05	20:00	2	1.928	0.061	0.405	0.253		
	2/4/05	22:00	4	0.882	0.082	0.294	0.182		
	3/4/05	02:00	8	0.307	0.062	0.238	0.238		
	3/4/05	06:00	12	0.205	-0.020	0.349	0.228	48.28	71.26
	3/4/05	18:00	24	0.101	-0.020	0.982	0.201	41.89	
Tercera Columna	3/4/05	19:00	0.5	3.589	0.061	0.526	0.314		
	3/4/05	19:30	1	2.851	0.061	0.430	0.324		
	3/4/05	20:30	2	2.276	-0.020	0.461	0.379		
	3/4/05	22:30	4	0.574	0.082	0.440	0.511		
	4/4/05	02:30	8	0.430	-0.020	0.374	0.374		
	4/4/05	06:30	12	0.164	-0.020	0.415	0.379	35.91	30.94
	4/4/05	18:00	23.5	0.042	-0.020	2.010	0.176	39.5	
Cuarta Columna	4/4/05	18:45	0.5	22.631	0.273	32.025	0.683		
	4/4/05	19:15	1	11.578	0.105	2.065	0.303	36.3	
	4/4/05	20:15	2	3.073	0.063	0.460	0.187		
	4/4/05	22:15	4	1.305	0.042	0.364	0.156	36.12	
	5/4/05	02:15	8	0.252	-0.020	0.192	0.141		85.82
	5/4/05	06:15	12	0.126	-0.020	0.126	0.060	30.36	67.86
	5/4/05	19:30	23.25	-0.020	-0.020	0.063	0.073	37.9	54.89
Quinta Columna	5/4/05	19:00	0.5	17.222	0.088	9.078	0.173	33.12	175.14
	5/4/05	19:30	1	12.222	0.111	3.947	0.205	32.32	155.69
	5/4/05	20:30	2	5.000	-0.020	0.610	0.131	31.92	126.25
	5/4/05	22:30	4	1.977	-0.020	0.236	0.068	30.72	121.76
	6/4/05	02:30	8	0.577	-0.020	0.110	0.036	28.72	115.26
	6/4/05	06:30	12	0.177	-0.020	0.063	-0.005	25.54	109.79
	6/4/05	18:00	23.5	-0.020	-0.020	0.039	0.016		

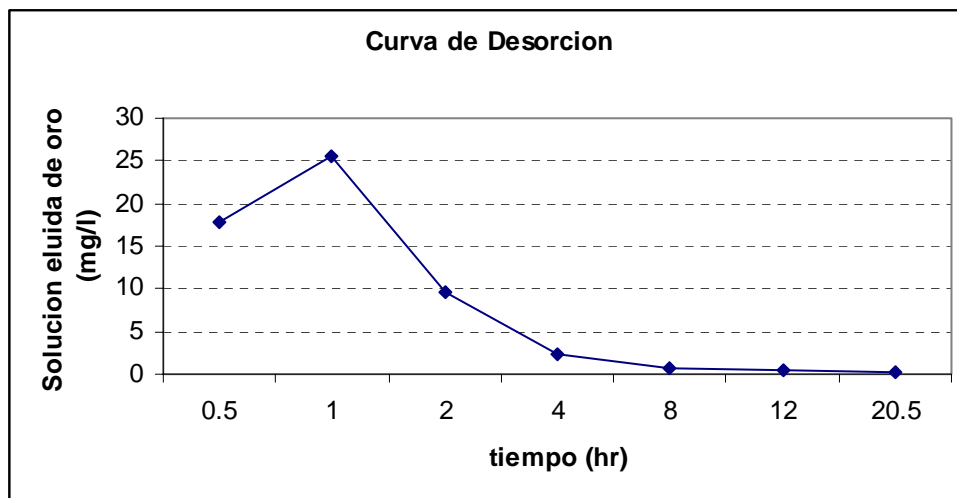


Fig.36. Curva de desorción obtenida a partir de los resultados de la primera columna.

Los resultados de las pruebas, muestran lo siguiente:

- Altos tenores de de oro, cercanos a 25 mg Au/lit, durante los primeros 30 minutos, para una relación 5 v/v hora.

5.5 Pruebas de alimentación inversa

Al realizar el cambio de dirección en el flujo hacia el sentido ascendente se ha observado que el % de extracción de la resina no ha sido tan eficiente como en la primera prueba comparativa (sección 5.3). Obteniéndose valores en la solución barren de hasta 0.162 ppm de Au. para una solución inicial de 1.167 ppm de Au.

Tabla 21 a: Resultados obtenidos para el circuito de resina con flujo ascendente.

Datos de Operación:															
Inicio de la Prueba: Domingo 20/06/05 a las 10:00 horas															
Se mantuvo el flujo en 60 lt/hr. (hacia al final de la prueba se bajo el flujo)															
4 columnas de resina.															
Cosecha cada 24 horas.															
Termino de la Prueba: Martes 22/06/05 a las 18:00 horas.															
ADSORCION															
	Fecha	Hora	Tiempo hr	Leyes Au ppm			Leyes Ag ppm			PH			CN Libre		
				PLS	BSc	BS	PLS	BSc	BS	PLS	BSc	BS	PLS	BSc	BS
Primera Columna	20/06/05	14:00	4	0.505	0.021	0.042	0.638	0.216	0.332	11.04	10.68	11.01	90	77	72
		18:00	8	0.463	0.042	0.063	0.527	0.271	0.296	11.14	10.95	10.98	92	80	75
		22:00	12	0.521	0.042	0.062	0.556	0.730	0.322	11.10	10.97	10.99	89	73	87
	21/6/05	02:00	16	0.521	0.062	0.104	0.556	0.317	0.356	11.12	10.87	11.15	85	76	83
		06:00	20	0.542	0.104	0.125	0.556	0.351	0.385	11.20	11.03	11.20	87	78	85
		10:00	24	0.783	0.109	0.174	0.603	0.382	0.495	10.69	10.64	10.69	79	77	79
Segunda Columna		14:00	4	0.761	-0.020	0.043	0.593	0.593	0.353	10.80	10.73	10.82	86	83	86
		18:00	8	0.695	0.065	0.065	0.593	0.319	0.274	10.86	11.01	10.90	86	84	86
		22:00	12	0.761	-0.020	0.065	0.593	0.300	0.294	10.95	10.86	11.02	89	85	89
	22/6/05	02:00	16	0.739	-0.020	0.087	0.593	0.304	0.328	11.00	10.90	11.05	91	88	89
		06:00	20	1.167	0.162	0.194	0.602	0.320	0.375	10.96	10.82	10.98	87	86	88
		10:00	24	0.755	0.089	0.133	0.596	0.335	0.497	10.88	10.72	10.85	95	82	93

5.6 Recuperación de oro por electrodeposición – sistema continuo

Partiendo de soluciones concentradas de oro (producto de despojamiento), se realizaron experimentos de electrodeposición en una celda electrolítica utilizando cátodos de lana de acero y ánodos de acero inoxidable; para esto se varió el voltaje del rectificador y se midió el amperaje y temperatura al inicio y al final de las pruebas. Las condiciones de voltaje estudiadas se presentan en la Tabla 22.

De igual manera en la Tabla 23 se indica la variación en la eficiencia de electrodeposición para soluciones con oro y cobre a diferentes concentraciones.

Tabla 22 Deposición Electrolítica de Oro de Soluciones Concentradas de Aurocianuro. [Au] = 10 mg/l, [CN] = 60 mg/l, pH = 11.87, Voltaje Variable

Voltaje (volts)	Amperaje (amperes)	Temperatura (°C)	Deposición de Oro (%)
5	0.60	38	15.8
10	1.23	78	45.3
15	2.30	80	75.8

Tabla 23 Deposición Electrolítica de Oro de Soluciones Concentradas de Aurocianuro. . [Au] = 10 mg/l, [CN] = 60 mg/l, pH = 11.87, Concentración de Au y Cu Variable.

[Au] (mg/l)	[Cu] (mg/l)	Amperaje (amperes)	Temperatura (°C)	Deposición de Oro (%)
10	0	1.23	78	45.3
10	5	1.60	88	42.3
10	10	1.65	74	39.6
20	0	0.53	48	57.2
20	5	0.30	42	48.6
20	10	0.35	38	46.4

VI

DISCUSION Y ANALISIS DE RESULTADOS

6.1 Extracción de Oro por Intercambio Iónico.

De acuerdo a los experimentos en este trabajo, se ha visto que es posible la extracción de oro en soluciones alcalinas de cianuración utilizando la Resina Aurix 100 (extractante). El componente principal de este extractante, la guanidina, trabaja adecuadamente en la región alcalina ($9.5 \leq \text{pH} \leq 11.5$). Esto es de suma importancia, ya que la mayoría de las soluciones del proceso de cianuración se manejan en este rango de pH. Sobre estos experimentos, es importante resaltar algunos aspectos sobresalientes relacionados con los otros sistemas de extracción por intercambio iónico para el complejo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, comparando las variables analizadas en la sección III.

6.2 Efecto del pH en la capacidad de extracción de oro.

En este análisis se determinaron las isotermas de equilibrio acuoso / resina (extractante), comparando la capacidad de carga del sistema a diferentes valores de pH de las soluciones acuosas.

De acuerdo a la literatura, esto concuerda con los trabajos de Virning y colaboradores^[10,11], la basicidad de las guanidinas debe permitir una extracción efectiva de oro a $\text{pH} \leq 10$ y el despojamiento a $\text{pH} > 12$. Así se seleccionaron tres niveles de pH, tomando en cuenta que la solución acuosa es una solución de cianuro y el pH para hidrolizar el cianuro en agua y formar HCN, está en el rango de 9.3 a 9.5^[20].

Los resultados obtenidos presentan una mayor capacidad de extracción a $\text{pH} = 10.1$, adecuado para el proceso de extracción de oro por intercambio iónico. La capacidad de extracción disminuye al incrementarse el pH de acuerdo a la reacción de extracción, asociándose a que al tener una menor cantidad de radicales OH^- en la fase acuosa, la reacción de extracción se desplaza hacia la derecha.

6.3 Efecto de la concentración inicial de oro.

En base al comportamiento de las gráficas de la Figura 34, se observa que la variación en la concentración inicial de oro no tiene influencia significativa en la extracción del metal. Los valores de pH_{50} fluctúan alrededor de 11.0 ± 0.05 .

Como no existe una diferencia apreciable en la extracción de oro con diferentes concentraciones iniciales de metal, se deduce que no hay

formación de otros complejos de oro en la fase del extractante de acuerdo a las investigaciones realizadas.

6.4 Análisis de la Selectividad Resina Aurix 100

De las isotermas de extracción acuoso / resina, AQ / R, generadas al contactar la solución acuosa (conteniendo una mezcla de complejos de ciano-metales), con un medio conteniendo a la resina aurix 100 como extractante, a diferentes relaciones AQ / R, se observa que el oro se extrae de preferencia sobre otros cianoaniones en el orden $Au > Ag > Cu$.

Este orden de selectividad es similar al de la extracción de cianoaniones por aminas modificadas investigada por Mooiman y Miller ^[16] y al de aminas cuaternarias estudiadas por Riveros^[10], encontrándose que esta selectividad es más dependiente del tamaño y carga del complejo cianometal que del extractante en particular.

Los cianoaniones multivalentes se hidratan en solución acuosa, en tal cantidad que su asociación con la guanidina es difícil. Adicionalmente, estos aniones multivalentes tienen mayor masa que el anión aurocianuro monovalente y dado que los cationes guanidino tienen mayor cantidad de sustituyentes, su estructura debe de influir en la alta selectividad encontrada de acuerdo a las investigaciones realizadas por Sastre y colaboradores ^[14].

En base a los resultados de la sección 4.3.4 se observó solamente una selectividad pequeña para extracción de oro sobre la extracción de cianoaniones de plata, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, fundamentado en la estructura lineal del complejo, comparada con la estructura de los otros cianocomplejos: como la geometría trigonal para el triciano-cobre, comparado a los estudios de Sastre y colaboradores [14].

Sobre la base de los coeficientes de distribución, se encontró alta selectividad de oro respecto del zinc, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$. El anión tetracianuro de zinc tiene carga mas baja y la cantidad de hidratación es menor que para cobre y hierro, permitiendo un mayor grado de asociación con el extractante. El tamaño del anión tetraciano-zinc es muy cercano al anión tetraciano-cobre(I) de acuerdo a las estructuras químicas de cianocomplejos reportadas por Sharpe y que se enlistan en la Tabla 24 [25].

Tabla 24 Propiedades de cianocomplejos (25)

Fórmula	Geometría	Enlace M-C nm	ΔG_r^0 (*) kJ	Constante de Estabilidad β
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	Lineal	21.2	-211.0	3.98×10^{36}
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	Lineal	21.3	-117.0	3.02×10^{20}
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	Trigonal	19.0	-167.0	4.57×10^{21}
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	Tetraedral	19.9	-175.4	1.26×10^{23}
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	Tetraedral	20.2		4.17×10^{19}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Octaedral	19.1		3.16×10^{32}

M = Au, Ag, Cu, Zn, Fe

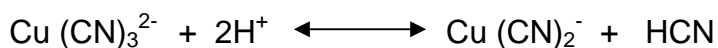
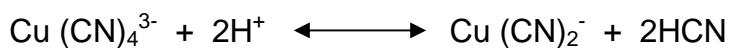
(*) $\text{M}^{n+} + n\text{CN}^- = \text{M}(\text{CN})_n^{-n+1}$

6.5 Efecto de competencia de cianuros.

Algunos metales como Cu, Ni, Co, Fe y Zn se lixivian junto con el oro en solución de cianuro. Su presencia en solución acuosa tiende a disminuir la eficiencia de extracción de oro.

De acuerdo a las investigaciones realizadas por Virning y Weerts, los dos parámetros más importantes que afectan la extracción de cobre, son la concentración de cianuro libre y el valor de pH en la solución [17].

El efecto del pH en la extracción de cobre, se asocia con la concentración de cianuro libre, dado que cualquier disminución en el pH, incrementa la ocurrencia de las siguientes reacciones:



Una reducción en la concentración de cianuro libre tiene el mismo efecto en la distribución de especies de cianuro de cobre. De la especie de cobre (I) en solución de cianuro, la proporción de las especies tricianuro y tetracianuro de cobre, se incrementa al aumentar la concentración de cianuro libre. Si el cianuro libre en solución es insuficiente, hay una tendencia a precipitar

CuCN, como se reporta en el texto de Marsden y House ^[25]. Contribuyendo esto a la formación de una tercera fase en la extracción por solventes. De ahí que se tenga una menor extracción de cobre al disminuir la concentración de cianuro libre y obteniéndose así una mayor selectividad de oro sobre cobre.

6.6 Análisis de la Reacción de Extracción de Oro

Una interpretación del mecanismo de reacción en la extracción de oro por medio del extractante base guanidina, Resina Aurix 100, se presenta soportado por datos experimentales.

Del análisis presentado en la sección 5.2.2.4, referente a las isotermas de extracción versus pH, se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\log D = \log K' - \text{pH} + \log [\text{RG}]_{\text{RESIN}}$$

Al graficarse los datos de equilibrio (coeficientes de distribución) $\log D$ vs pH, manteniendo constante la concentración del extractante $[\text{RG}]_{\text{RESIN}}$; estas gráficas deben dar líneas rectas con pendiente de -1 si la reacción de extracción está planteada adecuadamente ^[16,22].

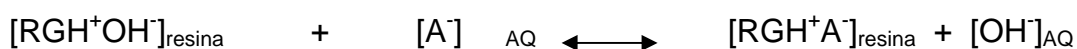
La Figura 37 muestra las gráficas de log D versus pH, para el sistema de extracción Resina (aurix 100) – Au(CN)₂⁻. Los valores utilizados en estas gráficas se calcularon de los datos experimentales siguientes:

Tabla 25 Valores Calculados para la Figura 36
Log D versus pH para la Extracción de Oro
Fase Acuosa: Solución Base Au, Ag, Cu, Zn, Fe (1 mg/l), CN⁻ (100 mg/l)
Fase Resina: 10% ,20 % y 30 % con respecto a la cantidad de agua.

pH	10 % Resina		20% Resina		30% Resina	
	D	log D	D	log D	D	log D
9.52	19	1.278	99	1.995	99	1.995
10.07	7.33	0.865	49	1.690	49	1.690
10.53	4.55	0.658	8.09	0.907	19	1.278
11.03	1.78	0.250	3.55	0.550	9	0.954
11.48	0.89	-0.050	1	0	1.08	0.033
12.04	0.04	-1.398	0.064	-1.194	0.075	-1.125

De estas gráficas se obtuvieron las pendientes de – 0.9557 para una concentración de 10% resina; de - 1.2346, para la concentración de 20% resina y de – 1.2065, para 12% resina (Tabla 23).

Los valores de la pendiente para una concentración de 10 y 20% de extractante, son un poco menores que el valor predicho de – 1, pero al menos indica que la reacción de extracción es descrita adecuadamente por la ecuación siguiente:



donde:

RG = Guanidina

RGH⁺ = Radical Guanidino

A⁻ = Au(CN)₂⁻

ORG = Fase Orgánica

AQ = Fase Acuosa

Entonces, la reacción total puede indicarse:

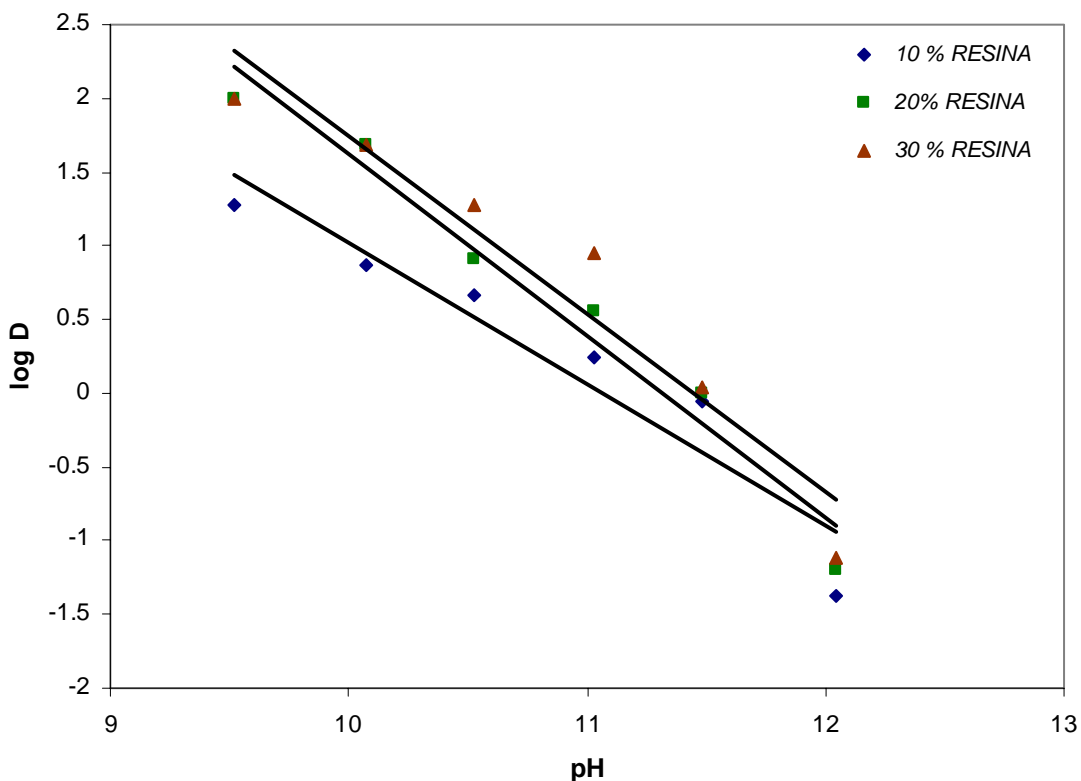
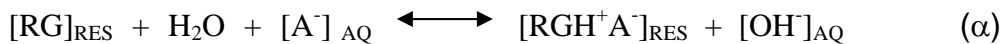


Figura 37 Log D versus pH para la Extracción de Oro.
 Fase Acuosa: Au, Ag, Cu, Zn, Fe (1 mg/l), CN⁻ (100 mg/l).
 Fase Orgánica: 10-30% resina

Los casos en que las pendientes son ligeramente menores que -1, es quizá indicativo de una pequeña cantidad de solvatación por guanidina libre, tal como lo demuestran investigaciones realizadas por Kordosky y colaboradores^[2], Mooiman y Miller^[22].

La pendiente promedio (Tabla 23), es de $- 1.1337$, con una desviación estándar de 0.0228 y por lo tanto, razonable deducir que el coeficiente del extractante RG en la ecuación (α), tiene un valor de -1.0 .

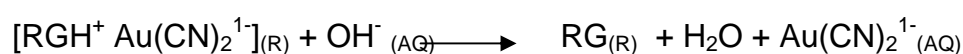
Tabla 26 Resultados del Análisis de la Pendiente en la Extracción de Oro para los Coeficientes de RG de la Figura 37

Concentración de Extractante (%)	Pendiente	Desviación Estándar de la Pendiente	Coefficiente de Regresión Lineal R^2
10	- 0.9598	- 0.1739	0.8975
20	- 1.2346	+ 0.1009	0.9638
30	- 1.2066	+ 0.0729	0.9238
Pendiente promedio	- 1.1337	+ 0.0228	

6.7 Despojamiento de Oro del extractante (resina aurix100)

6.7.1 Efecto del Ph

En los sistemas de intercambio iónico de acuerdo al comportamiento de las isothermas de extracción en este sistema Resina – $\text{Au}(\text{CN})_2$, si es posible el despojamiento a niveles de pH más alcalinos y al mismo tiempo llevar a cabo la regeneración del extractante como se indica por la reacción :



6.7.2 Efecto de la temperatura

La temperatura no se consideró como variable de influencia a ser evaluada ya que esta representa en sí un gasto que no es fácilmente aceptado por las empresas y desde que la descarga se hace a 60° C, un aumento en la temperatura de extracción no revierte un resultado significativamente mayor.

6.8 Recuperación electrolítica de oro

En base a los resultados obtenidos en la electrólisis del oro, es posible la recuperación del metal a partir de soluciones de aurocianuro. La eficiencia de electrodeposición oscila en el mismo rango que en el caso del producto de adsorción en carbón ^[24].

Cuando existe alta relación Cu / Au en el electrolito se puede dar una co-deposición del cobre, y la recuperación se incrementa al aplicarse altos voltajes. Durante la electrólisis del oro, la deposición de cobre es indeseable porque contamina el cátodo e interfiere con el proceso subsiguiente de refinación.

Si se obtiene una solución muy pura de oro, pudiera eliminarse la etapa de refinación a fuego y depositarse directamente como una hoja de oro de alta pureza. En estos sistemas la presencia de ion sodio involucra problemas de

pasivación. Se recomienda agregar a la solución sales de potasio y iones fosfato para prevenir problemas de pasivación. La práctica de electroplateado no se aplica directamente a la extracción por Intercambio iónico para oro de soluciones de lixiviación con iones sodio, pero la posibilidad de producir hojas de oro de soluciones del despojamiento sería importante investigarse.

De este análisis se deduce que es posible obtener oro por deposición electrolítica a partir de soluciones concentradas y purificadas de extracción por intercambio iónico como una alternativa al proceso de adsorción en carbón – electrodeposición.

CONCLUSIONES

Al compararse diferentes tipos de flujo ascendente y descendente, se observa una disminución apreciable en la extracción de oro, de tal manera que es recomendable el flujo descendente en un circuito continuo de columnas de adsorción.

Las resinas deben de aplicarse en sistemas con lecho fluidizado ya que son menos densas y poseen menor rango de flujo que el carbón.

Las resinas requieren menor temperatura de descarga en comparación con el carbón y no requiere reactivación térmica., solo se necesita de un lavado con una solución diluida de HCL para regenerarse.

La velocidad de extracción de oro es sumamente rápida, alcanzando el equilibrio a los 30 segundos, al utilizarse una solución acuosa que contiene únicamente iones aurocianuro. Esta velocidad disminuye ligeramente por la competencia de cianoaniones Ag, Cu, por lo que se recomiendan tiempos de reacción de 2 minutos suficientes para alcanzar el equilibrio en soluciones acuosas de plantas de lixiviación.

En base a la determinación de isotermas de equilibrio, se deduce que, por la tendencia de estas curvas, hay mayor capacidad de extracción al utilizarse un pH de 10.1, comparada con los otros valores de 10.5 y 10.9, de aquí la dependencia del pH en la reacción de extracción.

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.

El análisis de la concentración inicial de Au en la solución acuosa no tiene una influencia significativa en la extracción de oro, por los valores de pH_{50} obtenidos, que fluctúan alrededor de 11.0 ± 0.05 .

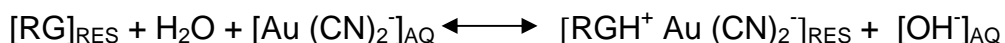
La adsorción de otros complejos se da en la medida de la selectividad de la resina pero en esto también influye la cantidad presente de los otros complejos en solución. Se compararon los factores de selectividad, teniendo el siguiente orden de selectividad del extractante: $Au > Ag > Cu$.

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 de cobre al utilizar una alta concentración de cianuro, recomendándose utilizar soluciones acuosas de lixiviación con una concentración no mayor de 60 mg/l NaCN para estas condiciones.

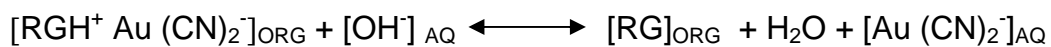
El análisis de las isotermas de extracción versus pH, muestra que el anión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ puede extraerse a condiciones alcalinas en un rango de pH de 9.5-10.5. De estas gráficas, también se deduce que el despojamiento puede efectuarse a $\text{pH} > 11.8$, ya que las curvas de extracción tienden a descender hasta cero en estas condiciones, y dado que es un proceso de equilibrio, puede invertirse la reacción de extracción a estos niveles de pH.

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 de cobre al utilizar una alta concentración de cianuro, recomendándose utilizar soluciones acuosas de lixiviación con una concentración no mayor de 60 mg/l NaCN para estas condiciones.

De la discusión de los resultados experimentales, y del análisis de la pendiente en las gráficas $\log D$ versus pH, se obtuvo el coeficiente del extractante RG. Por lo tanto, se deduce que la reacción de extracción planteada es la adecuada para este proceso:



La desorción es realizada a 60 °C y solo se varía el pH, el tiempo de desorción puede ser entre 12 a 24 horas, dependiendo de la calidad de la solución inicial; a mayor contenido de oro más tiempo de desorción y se basa en la siguiente reacción:



Los resultados más adecuados obtenidos en el proceso continuo son:

Concentración de extractante 300 gr de resina Aurix 100

Relación de fases AQ / R 5 BV/V

Con estos parámetros, se obtuvo una extracción de oro del 98%, en una etapa de extracción de un circuito de 4 columnas para la solución acuosa de mina.

También se comprobó la desorción de la resina y la regeneración de la misma, para su recirculación a las etapas de extracción. Al utilizar una solución acuosa con una concentración de 40 gr/lit de NaOH y 100 ppm de NaCN, a un pH de 12.5-13 se obtuvo una eficiencia de despojamiento del 98.3%.

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 base guanidina Resina Aurix 100. Partiendo de esta solución producto, es posible recuperar oro por deposición electrolítica.

REFERENCIAS

1. Habashi, F. A. Textbook of Hydrometallurgy. Université Laval, 2nd Edition, Québec, Canadá, pp. 193-206, (1999).
2. Kordosky, G.A., Sierakoski, J.M., Virning, M.J. y Mattison, P.L. "Gold Solvent Extraction from Typical Cyanide Leach Solutions". Hydrometallurgy, 30, pp. 291-305 (1992).
3. 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) pp. 689-704. TMS-AIME, Warrandale, PA, (1982).
4. Fleming, C.A. Y Nicol, D.L. "The Adsorption of Gold Cyanide onto Activated Carbon", J.S., Afr. Inst. Min. Metall., 84, pp. 85-93 (1984).
5. Fleming, C.A. Y Cromberge, G. "The Extraction of Gold from Cyanide Solutions by Strong-And Weak-Base Anion-Exchange Resins", Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. 84 (5) pp. 125-137 (1984).
6. 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, 17(3), pp. 613-634 (1999).
7. Miller, J.D. y Mooiman, M.B. "A Review of New Developments in Amine Solvent Extraction Systems for Hydrometallurgy". Separation Science and Technology, 19 (11,12), pp 895 – 909 (1985).
8. Caravaca, C., Alguacil, F.J. y Sastre, A., "The Use of Primary Amines in Gold(I) from Cyanide Solutions", Hydrometallurgy 40, pp. 263-275 (1996).
9. 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, pp. 135-147 (1997).

10. Riveros, P.A. "Studies on The Solvent Extraction of Gold from Cyanide Media". *Hydrometallurgy*, 25, pp. 135-156 (1990).
11. 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*, 17(3), pp. 613-634 (1999).
12. 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. pp. 121-134 (1999).
13. Virning, M.J., Mackenzie, J.M.W. y Adamson C. "The Use of Guanidine-Based Extractants for the Recovery of Gold", *Hidden –Wealth*, Johannesburg., South African Institute of Mining and Metallurgy, pp. 151-156 (1996).
14. Sastre, A.M., Madi, A., Cortina, J.L. y Alguacil, F.J. "Solvent Extraction of Gold by LIX 79 : Experimental Equilibrium Study", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* , 74, pp. 310 – 314 (1999).
15. Kordosky, G.A., Kotza, M.H., Mackenzie, J.M.W. y Virning, M.J., "New Solid and Liquid Ion Exchange Extractans for Gold", XVIII International Mineral Processing Congress Proceedings, Sidney (Mayo 1993).
16. Mooiman, M.B., y Miller, J.D. "The Chemistry of Gold Solvent Extraction from Cyanide Solution Using Modified Amines". *Hydrometallurgy*, 16, pp. 245-261 (1986).
17. Virning, M. J. y Lewis, R.G., *Comunicación Personal*, Cognis Corporation (2000).
18. 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.
19. Cognis Corporation Mining Chemicals, Aurix®100.
20. Cognis Corporation Mining Chemicals, Laboratory Testing of Aurix®100 for Gold RIS.

21. Demopoulos, G.P., "Aqueous Processing and its Role in the Production of Inorganic Materials and Environmental Protection", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 37 pp. 1-18 (1998).
22. Mooiman, M.B. y Miller, J.D. "The Chemistry of Gold Solvent Extraction from Alkaline Cyanide Solution by Solvating Extractants", Hydrometallurgy, 27, pp. 29 – 46 (1991).
23. Ritcey, G.M. y Ashbrook, A.W. Solvent Extraction in Process Metallurgy, Elsevier, Cap. 2 Y 3 (1984).
24. Marsden, J. y House, I, The Chemistry of Gold Extraction, Ellis Horwood, Chichester U.K., pp. 403-418 (1992).
25. Sharpe, A. G., The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals, Academic Press, New Cork, pp. 1-19, 161-167 y 265-289 (1976).

APENDICE A

APÉNDICE A

GLOSARIO EN EXTRACCIÓN DE METALES POR INTERCAMBIO IONICO

Coeficiente de Distribución, Coeficiente de Extracción, D :	Relación de concentraciones totales de un metal en equilibrio después de contactar una fase acuosa y una fase orgánica. $D = \frac{\text{concentración de metal en fase orgánica}}{\text{concentración de metal en fase acuosa}}$
Capacidad de Carga:	Límite de saturación de la resina orgánica por un metal o metales.
Carga:	Trasferencia del metal de fase acuosa a la fase orgánica.
Constante de Equilibrio:	La constante de la relación de actividades del metal y especies involucradas en la reacción de extracción.
pH	Potencial de hidrogeno (-log (H+))
CIC	Proceso de adsorción de Carbón en columnas
Desorción:	Remoción del metal extraído de la resina cargada
ADR	Planta de adsorción, desorción y reactivación de carbón activado
Equilibrio:	Posición cuando los potenciales químicos de ambas fases acuosa y orgánica son iguales.
Extracción:	Operación de transferencia de un metal de la fase acuosa a la fase orgánica (resina).
Extractante:	Componente orgánico activo en la resina, responsable para la extracción del metal.
Fase Acuosa (AQ):	Solución acuosa de alimentación a la etapa de extracción, que contiene el metal o metales.

Fase Orgánica (RES):	Resina , que contiene al extractante guanidina
Isoterma de Extracción vs pH:	Presentación gráfica de las concentraciones de metal en fase orgánica en función del pH en equilibrio de la fase acuosa.
Isoterma de Extracción:	Presentación gráfica de las concentraciones de metal en equilibrio en las fases acuosa y orgánica sobre un rango ordenado de condiciones de extracción.
Lavado:	Remoción selectiva de un metal o impurezas de la resina cargada, previo a la desorción.
Línea de Operación pH ₅₀	Relación de flujos (volúmenes) de la fase acuosa a la orgánica en una operación continua. Valor de pH donde el coeficiente de extracción es la unidad, o donde se extrae el 50% del metal.
Refinado de Extracción:	Fase acuosa de la que se ha removido el metal (o metales) al contactarse con una fase orgánica.
Relación AQ/RESINA:	Relación de volúmenes de las fases acuosa a orgánica.
Solución de Desorción:	Solución acuosa usada al contactar la resina cargada para recuperar el metal extraído.
Resina Desorcionada:	Resina orgánico después de remover el metal extraído por la solución de desorción.
Solución Producto:	Solución acuosa que contiene el metal de interés después de la desorción.
Resina Cargada:	Resina orgánico que contiene la concentración máxima de un metal bajo las condiciones a las que ocurrió la extracción.

APENDICE B

Posibilidades de uso en la Pequeña Minería

El uso de resina se convierte en una alternativa muy interesante para la pequeña minería, debido a los siguientes factores:

EXTRACCION

- 1.- Para la extracción el proceso es muy simple.
- 2.- El costo de las columnas es mínimo, se puede realizar en tubos simples de fierro o material plástico que resista temperaturas superiores a 60 C.
- 3.- El volumen de resina es muy reducido, comparado con el carbón activado.
- 4.- Buen nivel de recuperación del oro.
- 5.- No se tiene problemas con los sólidos en suspensión

DESORCION

- 1.- En la desorción el proceso es muy simple.
- 2.- La temperatura de trabajo es de 60.
- 3.- Tecnología muy simple.
- 4.- Equipo muy simple, celdas de electro deposición y sistema de calentamiento, no se necesita equipo especial de reactivación.
- 5.- Si no tiene equipo para desorción, o no desea tenerlo en la mina por los problemas de seguridad, los siguientes factores se deben considerar:

1.- Menor costo de transporte, al tener el doble o triple de carga.

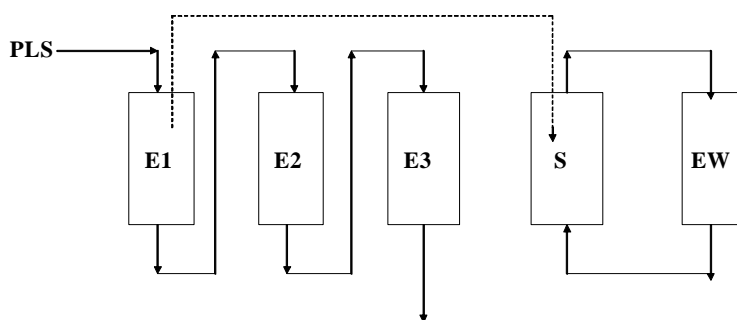
2.- Menor costo de tratamiento de resina.

FORMA DE TRABAJO

La forma como se puede trabajar en una planta RIS, es la siguiente:

ESQUEMA DE AuRiX®100 PLANTA RIS

COLUMNAS OPERAN EN SERIE



BARREN
E1 es cambiada a descarga cuando esta cargada

E2 cambia a E1 y la columna de descarga cambia a E3.

La cantidad de columnas puede variar de acuerdo al contenido de oro que uno quiere en el Barren o solución pobre y también a la evaluación económica.