



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN Y OXIDACIÓN DE
ORO EN LA LIXIVIACIÓN DE MINERALES AURÍFEROS CON
SOLUCIONES DE TIOSULFATO**

Autor

José Adrián Tamayo Sepúlveda

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingenierías

Ciudad, Colombia

2020



**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN Y OXIDACIÓN DE ORO EN LA
LIXIVIACIÓN DE MINERALES AURÍFEROS CON SOLUCIONES DE
TIOSULFATO**

José Adrián Tamayo Sepúlveda

Tesis doctoral presentada como requisito para optar al título de Doctor en
Ingeniería de Materiales

Director

DSc. Jorge Andrés Calderón Gutiérrez

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Centro de Investigación, innovación y Desarrollo de
Materiales – CIDEMAT-
Medellín, Colombia

2020

“Los objetivos concretos simplifican la vida...” (H.M)

Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales CIDEMAT

Sede de Investigación Universitaria – SIU

Universidad de Antioquia

Cr 53 # 61 – 30

Medellín, Colombia

Artículos publicados y en preparación derivados de le presente tesis doctoral:

“Oxidation mechanism of pyrite in thiosulfate solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy and in Situ Raman Spectroscopy”. 2019. (En preparación).

“Electrochemical study of Effect of thiosulfate solution composition used gold dissolution from refractory ores”. 2019. (En preparación).

“An integrated approach to evaluating the effect of associated minerals on copper ammoniacal thiosulfate leaching of a gold-bearing sulfide concentrate” . *Hydrometallurgy*. 2019

“Process mineralogy of refractory gold ore in thiosulfate solutions”. *Hydrometallurgy*. 2018.

“Selective Electrochemical Gold Recovery from Leaching Solutions of Thiosulfate”. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017.

La presente tesis doctoral ha sido realizada en el centro de investigación, innovación y desarrollo de materiales –CIDEMAT de la Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia. en el marco del proyecto “Estudio de la cinética de disolución y oxidación de oro en la lixiviación de minerales auríferos con soluciones de tiosulfato”, financiado por el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación- COLCIENCIAS a través de la beca de doctorado número 727-2015 y contrato # FP44842-124-2017.

La parte experimental de cinética de disolución fue realizada durante una pasantía de investigación al laboratorio de Metalurgia Extractiva de la School of Engineering and Information Technology at Murdoch University (Perth - Australia), bajo la asesoría del profesor Dr. Gamini Senanayake.

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud a las diferentes personas que han aportado en el proceso y desarrollo de mis estudios de doctorado, especialmente:

A mi familia, por el resguardo, aliento y soporte en todo este tiempo.

Al tutor de tesis profesor Jorge Andrés Calderón por la ayuda y acompañamiento para la adecuada ejecución de los estudios.

Al profesor Gamini Senanayake por la asesoría, sugerencias y hospitalidad durante la pasantía en laboratorio de Metalurgia Extractiva de la Escuela de Ingeniería y Tecnología de Información en Murdoch University (Perth - Australia).

A los amigos, profesores y compañeros del centro de Investigación, innovación y desarrollo- CIDEMAT quienes han aportado de una u otra forma importante en mi formación profesional y personal.

Agradezco el apoyo económico brindado por el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación – COLCIENCIAS a través de su programa de formación Doctorados nacionales.

Resumen

Tradicionalmente en la industria minera, el cianuro ha sido utilizado como agente complejante para extraer el oro y plata debido a la formación de complejos estables, un proceso simple y de bajo costo. Sin embargo, dada la alta toxicidad del cianuro ha promovido una tendencia global hacia la limitación de su uso en la minería. Aunque la mayoría de minerales auríferos se pueden procesar con cianuro, el crecimiento de minerales complejos considerados refractarios; ha requerido procesos alternativos para la lixiviación del oro. En este sentido, en los últimos años se han llevado a cabo investigaciones para el uso de lixiviantes como la tiourea, halógenos, tiocianato, amoníaco, tiosulfato, polisulfuros, sulfito, dietilamina, nitrilos. Entre todos ellos, el tiosulfato se ha establecido como una de las alternativas más relevantes debido a su baja toxicidad y excelente desempeño.

Para el desarrollo de esta tesis, se propuso el uso de una solución a base de tiosulfato amoniacal (ATS) para estudiar la cinética de disolución y oxidación de oro en la lixiviación de minerales refractarios. Se evaluó el comportamiento electroquímico de soluciones de tiosulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$) y tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), por medio de ensayos de microelectrólisis. Mediante ensayos de lixiviación con lámina de oro se estudiaron diferentes concentraciones de la solución de tiosulfato amoniacal (ATS), evaluando los mejores resultados respecto a la disolución de oro y menor degradación de tiosulfato. Encontrando un mejor comportamiento con una solución de tiosulfato amoniacal con una concentración de 0.2 mol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 mol L^{-1} Cu^{2+} , 0.6 mol L^{-1} NH_3 , 0.025 mol L^{-1} EDTA y pH entre 10.0 y 10.3.

Se implementó un método para la evaluación del efecto de las interacciones galvánicas de las fases en minerales sulfurosos con el sistema de lixiviación ATS; basado en una combinación de técnicas electroquímicas, utilizando electrodos de pasta de carbono (CPE) con minerales de sulfuro, electrodos de disco giratorio con mineral (RDE-Mx) y Espectroscopia Raman in situ. Se utilizó un concentrado mineral de sulfuros, así como minerales de sulfuros de alta pureza (pirita, arsenopirita, calcopirita, esfalerita y galena).

Se analizó el proceso de oxidación de la pirita dispersa en un electrodo de pasta de carbono (CPE-Py) en solución de tiosulfato amoniacal. El estudio se hizo mediante respuestas de curvas de polarización, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Espectroscopía Raman in situ. Se logró determinar el proceso de oxidación y pasivación de pirita a potenciales entre 0.1 V a 0.4 V vs SHE. Se logró identificar productos de oxidación de pirita como: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y polisulfuros; óxido de hierro como magnetita (Fe_3O_4), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), y especies de sulfuros como tiosulfato, tritionatos, tetracionatos y sulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ y SO_4^{2-}).

Se realizó un análisis de descomposición selectiva de las fases del CMS mediante una prueba de lixiviación diagnóstico; logrando caracterizar el mineral con altamente refractario. Se estableció la cinética de disolución de oro, plata y otros metales de un mineral complejo mediante ensayos de lixiviación con soluciones de tiosulfato y cianuro para evaluar la eficiencia de disolución mediante análisis de muestras de solución por ICP- y los residuos de mineral fueron caracterizados por DRX, FRX, análisis petrográfico y SEM –EDS.

Finalmente, se estudió el efecto de aditivos como carbonato, fosfato, sulfito y sulfuro para prevenir una excesiva degradación del tiosulfato y mejorar la cinética de disolución de oro. Se realizaron ensayos de lixiviación con soluciones de tiosulfato amoniacal con los aditivos, haciendo seguimiento a la degradación del tiosulfato mediante análisis de la concentración de tiosulfato, sulfito y sulfatos por titulación yodométrica y cromatografía líquida (HPLC).

Abstract

Nowadays, the extraction of gold from ores with complex phases as sulfide ores or low amount gold has sparked interest in researchers in extractive metallurgy.

Traditional hydrometallurgical processing techniques as extraction of gold by cyanidation treatment, have growing worries about something disadvantages the continued use of cyanide such as low efficiency, hypertoxic reagent, and sometimes, increase in usage in the processes.

In this context, the gold dissolution with thiosulfate solution has received much attention over the last four decades as an alternative non- cyanide lixiviant for gold recovery. Additionally, being a green chemistry alternative compared to the environmental toxicity of cyanide and mercury in traditional mining. Some studies of thiosulfate leaching have reported values up to 90% gold dissolution from refractory ores considered. Researches about this subject have focused on the control of the chemical reactions of the electrolyte and the parameters optimization to reach the high dissolution of gold in the leaching solution of thiosulfate, ammonia, copper and EDTA.

On the other side, the complexity of ammoniacal thiosulfate leaching reaction system on gold extraction from sulfide ores faces several challenges. The mineral association (e.g. through the galvanic connection) and the transformations that undergoes the sulfide ores that affect the efficiency of dissolution are some of them. This interaction between sulfide ores and the electrolyte used for the leaching of certain metal of interest has become in a focus of research in the gold extraction industry. Galvanic interactions between sulfide minerals can accelerate or retard their dissolution in the leach solution. The likelihood of galvanic interaction depends on the physical properties of the minerals, which can be identified through mineralogical (textural mineralogical information), or electrochemical studies.

The aim of this research is to study a process for dissolution and oxidation gold ore with a non cyanide alternative leaching solution. In this investigation studies of the thiosulfate-based solutions for treating refractory ores where the gold particles would be occluded and associated with sulfides phases. Searching to establish optimal conditions for the dissolution of gold such as electrolyte composition, concentration, and pH.

In this same way, the study of the reactivity of different sulfide phases through their electrochemical behavior and galvanic interactions has been implemented with the use of electroactive carbon paste electrodes (CPE), containing sulfides ores with a thiosulfate leaching system. Several common associated minerals in a complex sulfide ore (CSO), besides of high purity sulfide minerals [pyrite (FeS_2), galena (PbS), chalcopyrite (CuFeS_2), arsenopyrite (FeAsS)], were used. Reactivity of each individual sulfide mineral and the CSO in an ammoniacal thiosulfate solution was determined by rotating disk voltammetry and chronoamperometry using carbon paste electrodes. Potentiodynamic polarization results showed that pyrite acts as cathode in the thiosulfate leach solution promoting the reduction of oxygen. Thus, oxidation of pyrite was delayed due to galvanic protection offered by other sulfide minerals as arsenopyrite and chalcopyrite. The results obtained show that the method is able to identify the minerals whose dissolution rates increase more than others due to galvanic coupling, and additionally; provides information on the solid intermediates formed.

Keywords: Gold leaching, Thiosulfate solution, refractory gold ore.

PUBLICACIONES Y EVENTOS

Publicaciones

[1] **Tamayo, J. A.**, Meléndez, A. M., & Calderón, J. A. (2019). An integrated approach to evaluating the effect of associated minerals on copper ammoniacal thiosulfate leaching of a gold-bearing sulfide concentrate. *Hydrometallurgy*, 184, 9-21.

[2] Ospina-Correa, J. D., Mejía-Restrepo, E., Serna-Zuluaga, C. M., Posada-Montoya, A., Osorio-Cachaya, J. G., **Tamayo-Sepúlveda, J. A.**, & Calderón-Gutiérrez, J. A. (2018). Process mineralogy of refractory gold ore in thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 182, 104-113.

[3] **Tamayo, J. A.**, Gómez, S., & Calderón, J. A. (2017). Selective Electrochemical Gold Recovery from Leaching Solutions of Thiosulfate. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7), D363-D370.

Tamayo, J. A., Vásquez, A., Bedoya, F., & Calderón, J. A. (2019). Oxidation mechanism of pyrite in thiosulfate solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy and in Situ Raman Spectroscopy (En preparación).

Tamayo, J. A., Morales, L., & Calderón, J. A. (2019). Electrochemical study of Effect of thiosulfate solution composition used gold dissolution from refractory ores (En preparación).

Presentaciones en eventos académicos

Oxidation mechanism of pyrite in thiosulfate solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy and In Situ Raman Spectroscopy. **Tamayo, J. A.**, Vasquez, F. A., Blandón L., Gómez, S., & Calderón.

Presentación oral en *XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica* (SIBAE). Cusco - Perú, junio 2018.

Effect of the flow profile on electrochemical gold recovery of thiosulfate solutions in a reactor FM01-LC". **Tamayo, J. A.**, Gómez, S., & Calderón.

Presentación oral en *II Congreso Colombiano de Electroquímica*. – Bucaramanga, octubre de 2017

Electrolytic recovery of gold from thiosulfate leaching solutions. **Tamayo, J. A.**, Gómez, S., & Calderón.

Presentación oral en *XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica* (SIBAE). San José - Costa Rica, 14 al 18 de marzo de 2016

Contenido

1	Introducción	1
2	Estado del arte	4
2.1	Tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).....	4
2.2	Lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato	5
2.3	Química de la lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato.	7
2.4	Efecto de los componentes de la solución de tiosulfato.	10
2.4.1	Efecto de la concentración de tiosulfato.....	11
2.4.2	Efecto de la concentración de amoníaco.	12
2.4.3	Efecto de la concentración de cobre(II).....	13
2.4.4	Efecto de iones metálicos, aditivos u otras sales.....	13
2.5	Efecto de disolución de fases de los diferentes tipos de minerales en la lixiviación con tiosulfato.	15
2.5.1	Tratamientos de oxidación de las fases del mineral de oro.	18
2.6	Uso de estabilizadores en la solución de tiosulfato.	19
3	Hipótesis	24
4	Objetivos.....	24
4.1	Objetivo general.....	24
4.2	Objetivos específicos	24
5	Métodos y condiciones experimentales	26
5.1	Electrolitos y celdas utilizadas.....	26
5.2	Estudio de reactividad e influencia de las fases del mineral en la solución de tiosulfato	28

5.2.1	Preparación y caracterización de las muestras de mineral	29
5.2.2	Preparación de Electrodo de Pasta de carbono (CPE)	30
5.2.3	Caracterización electroquímica con Electrodo de Pasta de carbono (CPE)..	31
5.2.4	Electrolito para ensayos electroquímicos con Electrodo de Pasta de carbono (CPE)	32
5.2.5	Espectroscopía Raman in Situ con Electrodo de Pasta de Carbono (CPE) ..	33
5.2.6	Ensayos iniciales de lixiviación con mineral sulfuroso.....	34
5.3	Mecanismo de oxidación de pirita (Py) en solución de tiosulfato por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Espectroscopia Raman in Situ ..	35
5.3.1	Electrodo de Pasta de carbono con pirita (CPE-Py) y Electrolito	35
5.3.2	Curvas de polarización y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	36
5.4	Estudio de las condiciones óptimas en la disolución de oro de un concentrado mineral sulfuroso con tiosulfato amoniacal.....	37
5.4.1	Homogenización y determinación de tamaño de partícula (P_{80}) del concentrado de mineral sulfuroso.....	37
5.4.2	Prueba de lixiviación diagnóstico (“Diagnostic Leaching Test- DLT”)	38
5.4.3	Ensayos de lixiviación del mineral sulfuroso con diferentes condiciones en la solución de tiosulfato.....	41
5.4.4	Preparación de muestras para análisis por Espectroscopia de Plasma Acoplado Inductivo (ICP), absorción atómica y ensayo al fuego.	44
5.5	Análisis de la degradación y regeneración de la solución de tiosulfato	44
5.5.1	Regeneración en Azufre, sulfuro y sulfito.....	45
5.5.2	Lixiviación con carbonatos y fosfatos.....	46
6	Resultados y análisis.....	47
6.1	Estudio termodinámico	47

6.1.1	Influencia del pH y E_{SHE} sobre la especiación química para el sistema Au^+ , $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y EDTA.....	48
6.1.2	Caracterización electroquímica de la solución de tiosulfato.	53
6.1.3	Conclusiones parciales de la caracterización electroquímica.....	80
6.2	Evaluación del efecto de los minerales asociados en la lixiviación de mineral aurífero con solución de tiosulfato.	83
6.2.1	Caracterización mineralógica del concentrado de mineral sulfuroso (CMS). 84	
6.2.2	Estudio electroquímico sobre electrodos de pasta de carbono (CPE) en soluciones de tiosulfato-cobre-amonio-EDTA.....	88
6.2.3	Espectroscopia Raman in situ de la oxidación superficial de pirita en solución de tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA.....	101
6.2.4	Caracterización voltamperométrica de los productos de superficie formados durante la lixiviación electroquímica de los minerales sulfurosos.	104
6.2.5	Interacciones galvánicas entre fases de un concentrado de mineral aurífero sulfuroso (CMS) durante la disolución en ATS.	110
6.2.6	Reacción de reducción catódica de oxígeno en la superficie de los minerales de sulfuros.	117
6.2.7	Conclusiones parciales del efecto de los minerales asociados en la lixiviación de mineral aurífero con solución de tiosulfato.	121
6.3	Mecanismo de oxidación de la pirita en solución de tiosulfato amoniacal mediante espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS) y espectroscopia Raman in Situ. .	123
6.3.1	Oxidación anódica de la pirita en tiosulfato amoniacal en condiciones estáticas.....	124
6.3.2	Oxidación anódica de la pirita en tiosulfato amoniacal en condiciones hidrodinámicas.	129

6.3.3	Estudio espectroscópico de la oxidación anódica superficial de la pirita mediante Raman in Situ.....	133
6.3.4	Proposición de un mecanismo de oxidación de la pirita en solución de tiosulfato amoniacal.....	137
6.3.5	Conclusiones parciales del mecanismo de oxidación de la pirita en solución de tiosulfato	142
6.4	Estudio de las condiciones óptimas de disolución de oro de un concentrado de mineral sulfuroso con tiosulfato amoniacal.....	144
6.4.1	Análisis granulométrico del concentrado de mineral sulfuroso (CMS)	145
6.4.2	Prueba de lixiviación diagnóstico.....	149
6.4.3	Ensayos de lixiviación con concentrado mineral sulfuroso (CMS) en soluciones de tiosulfato.	155
6.4.4	Conclusiones parciales del estudio de las condiciones óptimas de disolución de oro de un mineral sulfuroso	165
6.5	Estudio de degradación y regeneración de tiosulfato	167
6.5.1	Regeneración de tiosulfato con adición de azufre elemental, sulfuro y sulfato 168	
6.5.2	Lixiviación con tiosulfato adicionando carbonato y fosfato	170
6.5.3	Conclusiones parciales del estudio de degradación y regeneración del tiosulfato.....	175
7	Conclusiones generales.....	177
8	Trabajos futuros	179
9	Bibliografía.....	180

Lista de figuras

Figura 1. Representación de la molécula de tiosulfato.....	4
Figura 2. Celda de tres electrodos utilizada para los ensayos electroquímicos.....	27
Figura 3. Electrodo de pasta de carbono (CPE) a) estáticos y b) de disco rotatorio (RDE)	29
Figura 4. Celda electroquímica para ensayos con Electrodo de Pasta de Carbono (CPE)	32
Figura 5. Configuración para los ensayos de espectroscopia Raman in situ con CPE.....	34
Figura 6. Diagramas de distribución de especies de oro y cobre expresada como $\text{Log} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{TOT}}$ en función del pH de los sistemas.	49
Figura 7. Diagramas de distribución de especies de cobre expresada como $\text{Log} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{TOT}}$ en función del pH.	51
Figura 8. Diagramas $E_{\text{SHE}} - \text{pH}$ para el predominio de a) especies de oro y b) especies cobre, en solución.....	53
Figura 9. Voltamogramas cíclicos a diferente pH sobre electrodo de platino en soluciones de tiosulfato de amonio (a, b y c) y tiosulfato de sodio (d, e y f).....	55
Figura 10. Voltamogramas cíclicos a pH 10.0 sobre electrodo de platino en soluciones de tiosulfato de amonio.	59
Figura 11. Voltamogramas cíclicos sobre electrodo de platino en solución de tiosulfato de amonio a pH 10.0 y exploración de potencial entre: rango 1 de 0.141V a 0.330V y rango 2 de -0.691V a -0.141V.	62
Figura 12. Voltamogramas cíclicos sobre electrodo de platino en soluciones de tiosulfato de amonio a pH 10.0.	63
Figura 13. Curvas de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333 \text{ mV s}^{-1}$) sobre electrodo de disco rotatorio de oro en soluciones de a) $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ y b) $0.1 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; pH entre 10.1-10.3 y $24 \text{ }^\circ\text{C}$	67

Figura 14. Curvas de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333 \text{ mV s}^{-1}$) sobre electrodo de disco rotatorio de oro en soluciones de a) $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ y b) $0.4 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, pH entre 10.1-10.3 y $24 \text{ }^\circ\text{C}$	69
Figura 15. Curvas de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333 \text{ mV s}^{-1}$) sobre electrodo de disco rotatorio de oro en soluciones de a) $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, y b) $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, pH entre 10.1-10.3 y $24 \text{ }^\circ\text{C}$	70
Figura 16. Curvas de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333 \text{ mV s}^{-1}$) sobre electrodo de disco rotatorio de oro a diferente concentración de Cu^{2+} : $^+$: [A = 0.03 mol L^{-1} ; B = 0.05 mol L^{-1} y C = 0.07 mol L^{-1}].	72
Figura 17. Curvas de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333 \text{ mV s}^{-1}$) sobre electrodo de disco rotatorio de oro a en solución de tiosulfato a) aireada (burbujeo de O_2) y b) desaireada (burbujeo de N_2) y diferentes velocidades de rotación.....	74
Figura 18. (a) Gráfica para la ecuación de Koutecky – Levich para los tramos catódica de la Figura 17a obtenidas a diferentes potenciales.	76
Figura 19. Disolución de oro ($-\diamond-$), degradación de tiosulfato ($-\circ-$) y potencial de solución ($-\square-$) durante lixiviación de lámina de oro con soluciones de tiosulfato de amonio a pH 10.0.	78
Figura 20. Disolución de oro (ppm) y degradación de tiosulfato (%) a las 24 horas durante lixiviación de lámina de oro con soluciones de tiosulfato de amonio.....	80
Figura 21. Morfología y asociaciones minerales del concentrado mineral de sulfuros - microfotografías en luz reflejada.....	85
Figura 22. Espectro DRX del concentrado de mineral sulfurado (CMS).....	86
Figura 23. Imágenes SEM de minerales usados en los CPE.....	88
Figura 24. Voltamograma cíclico ($v = 10 \text{ mV/s}$) sobre CPE-Py.....	89
Figura 25. Voltamogramas cíclico sobre CPE blanco (línea negra) y CPE con muestras de sulfuro (línea roja) para a) pirita, b) arsenopirita, c) calcopirita, d) galena, e) esfalerita y d) concentrado de mineral sulfurado (CMS).....	91
Figura 26. Voltamograma de potencial del par Cu(II)/Cu(I) ($v = 10 \text{ mV/s}$), obtenido en CPE blanco.	93

Figura 27. Voltamogramas cíclicos ($v = 10 \text{ mV/s}$, exploración positiva desde OCP) para pirita(Py), arsenopirita(Apy), calcopirita (Cpy) y galena (Ga).	94
Figura 28. Voltamogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mV/s}$) de electrodos hidrodinámicos de pasta de carbono con minerales dispersos de a) pirita (Py), b) arsenopirita (Apy), c) galena (Ga) y d) calcopirita (Cpy).	98
Figura 29. Espectros Raman in Situ de CPE- pirita (Py).	102
Figura 30. Voltamogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mV/s}$) obtenida en 0.1 M NaNO_3 para CPE de a) pirita (Py), b) arsenopirita (Apy), c) galena (Ga) y d) calcopirita (Cpy) previamente lixiviados (L) en solución de tiosulfato amoniacal.	106
Figura 31. Variación de la carga anódico obtenida durante la polarización anódica de CPE con minerales in 0.1 M NaNO_3	108
Figura 32. Voltamogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mV/s}$) de granos de concentrado de mineral sulfuroso (CMS) disperso in electrodo de pasta de carbono, obtenidos a diferentes velocidades de rotación.	111
Figura 33. Voltamogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mV/s}$) obtenida en 0.1 M NaNO_3 para granos de concentrado de mineral sulfuroso (CMS) disperso in electrodo de pasta de carbono (CPE).	114
Figura 34. Microfotografías de luz reflejada de granos de concentrado de mineral sulfuroso (CMS) después de lixiviación en solución de tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA....	115
Figura 35. Imágenes SEM para a) granos de pirita antes de lixiviación, b), c) granos de pirita y d) covelita de la lixiviación del concentrado de mineral sulfuroso (CMS) en solución de tiosulfato amoniacal.....	117
Figura 36. Curvas de polarización potenciodinámica ($v = 0.333 \text{ mV/s}$) obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal aireada para electrodos de disco rotario de los CPE de a) pirita (Py), b) arsenopirita (Apy), c) galena (Ga) y d) calcopirita (Cpy) a diferentes velocidades de rotación.	118
Figura 37. Curva de polarización potenciodinámica ($v = 0.333 \text{ mV/s}$) obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal aireada para a) CPE de disco rotario de pirita (Py), arsenopirita (Apy), galena (Ga) y calcopirita (Cpy) a una velocidad de rotación de 400 rpm y b) Corriente límite catódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación.....	120

Figura 38. Curva de polarización potenciostatica ($v = 0.333$ mV/s) obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal. Modo estacionario y solución en reposo.....	125
Figura 39. Gráficos de Nyquist de espectros de impedancia electroquímica obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal. Condiciones estacionarias y sobrepotenciales de: a) OCP a 450 mV y b) 200 mV, 250 mV y 300 mV.....	127
Figura 40. Gráficos de Nyquist de espectros de impedancia electroquímica obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal sobre electrodo de pasta de carbono sin mineral (CPE).128	
Figura 41. Curva de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333$ mV/s) obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal sobre electrodo de disco rotatorio de pasta de carbono con pirita (CPE-Py).....	129
Figura 42. Gráficos de Nyquist de espectros de impedancia electroquímica obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal electrodo de disco rotatorio de pasta de carbono con pirita (CPE-Py) a 900 rpm.	131
Figura 43. Resistencia a la polarización (R_p) obtenidas de los espectros de impedancia electroquímica a 900 rpm.	132
Figura 44. Espectros Raman in situ obtenidas para electrodo de pasta de carbono con pirita (CPE-Py) en solución de tiosulfato amoniacal.	134
Figura 45. Diagrama de estados de oxidación de especies de azufre a pH 10 contra energía libre estándar [155].	137
Figura 46. Mecanismo de oxidación de la pirita en solución de tiosulfato amoniacal.....	138
Figura 47. Fitting del mecanismo simplificado (a) a la curva de polarización experimental a 900 rpm para electrodos de pasta de carbono con pirita (CPE-Py) en solución de tiosulfato amoniacal y (b) fracción de superficie cubierta de especies adsorbidas.	142
Figura 48. Distribución de tamaño de partícula, a) pasante acumulado (%) contra tamaño de partícula (μm) y b) regresión lineal para cálculo del P_{80} del concentrado del mineral sulfuroso (CMS).	148
Figura 49. Asociación mineralógica del oro en el concentrado del mineral sulfuroso (CMS) mediante prueba de lixiviación diagnóstico.	152
Figura 50. Otros elementos disueltos durante prueba de lixiviación diagnóstico del CMS.	154

Figura 51. Eficiencia (%) de lixiviación de oro en ensayos de lixiviación diagnóstico del mineral refractario (CMS) en soluciones de a) tiosulfato amonio y b) tiosulfato de sodio.	156
Figura 52. Eficiencia (%) de lixiviación de plata en ensayos de lixiviación diagnóstico del mineral refractario (CMS) en soluciones de a) tiosulfato amonio y b) tiosulfato de sodio.	160
Figura 53. Potenciales de solución (mV vs SHE) en ensayos de lixiviación del mineral refractario (CMS) en soluciones con EDTA y sin EDTA para a) tiosulfato amonio y b) tiosulfato de sodio.....	162
Figura 54. Espectro DRX del concentrado de mineral sulfuroso (CMS) inicial y después de ensayo de lixiviación con solución amoniacal de tiosulfato de amonio con cobre y EDTA (T1H).	164
Figura 55. Degradación de tiosulfato (—○—) a sulfito (-◇-) y sulfato (—□—); y Eficiencia de lixiviación de oro (—▲—) en ensayos de lixiviación mineral refractario (CMS) en soluciones de tiosulfato amoniacal.	172

Lista de tablas

Tabla 1. Composición soluciones de tiosulfato encontrada en revisión de literatura.....	10
Tabla 2. Efectos de componentes, iones metálicos, aditivos y sales usadas la lixiviación con soluciones tiosulfato-amoniaco-cobre	14
Tabla 3. Reacciones de formación de especies por la degradación del tiosulfato y sus constantes de equilibrio [11].....	17
Tabla 4. Composición química de los electrolitos utilizados en los ensayos de voltametría cíclica (CV).....	26
Tabla 5. Condiciones para la prueba de lixiviación diagnostica del mineral refractario.....	40
Tabla 6. Condiciones para ensayos de lixiviación del mineral refractario con soluciones de tiosulfato. Concentración de reactivos en mol L ⁻¹ , peso del mineral (Min.) en % y O ₂ en ml/min.....	42
Tabla 7. Constantes de estabilidad de los complejos formados en solución de tiosulfato con iones Au ⁺ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Cu ²⁺ , NH ₃ y EDTA [13].	47
Tabla 8. Constantes de equilibrio de sales de tiosulfato [31].	57
Tabla 9. Procesos de oxidación y reducción identificados en los voltamogramas de la Figura 10	61
Tabla 10. Composición de soluciones de tiosulfato para estudio del efecto de variación de la concentración.....	66
Tabla 11. Valores de corrientes limites anódicas y catódicas y potenciales de corrosión obtenidos de las curvas de polarización para las diferentes composiciones de solución (Figuras 13 a 15).....	71
Tabla 12. Composición química (% w) semicuantitativa de minerales usadas en los CPE obtenidas por microcopia electrónica de barrido (SEM-EDS).....	87
Tabla 13. Parámetros electroquímicos extraídos de las respuestas de voltamperometría cíclica de los electrodos de CPE en soluciones de tiosulfato (Figura 27): Potencial de circuito abierto (OCP), pendiente (I/E) y delta de potencial anódica (ΔE) necesario para alcanzar una corriente anódica de 20 μA.....	95

Tabla 14. Asignación de vibraciones Raman características obtenidos en los espectros de la Figura 29 para la oxidación de la pirita. Las posiciones de las bandas están dadas en cm^{-1}	103
Tabla 15. Composición semicuantitativa (% atómico) obtenida por EDS de granos de pirita antes y después (Figura 35) de ensayos de lixiviación en solución de tiosulfato amoniacal.	116
Tabla 16. Asignación de vibraciones Raman características obtenidos en los espectros de la Figura 44 para la oxidación de la pirita. Las posiciones de las bandas están dadas en cm^{-1}	135
Tabla 17. Datos del análisis granulométrico para la distribución de tamaño de partícula (μm) P_{80} del concentrado del mineral sulfuroso (CMS).	147
Tabla 18. Caracterización geoquímica del concentrado de mineral sulfuros (CMS) antes (Ini.) y después (Fin.) de la prueba de lixiviación diagnóstico.	150
Tabla 19. Distribución de elementos disueltos en las fases del concentrado de mineral sulfuroso (CMS) obtenida en la prueba de lixiviación diagnóstico.	151
Tabla 20. Clasificación de la refractariedad de los minerales según la recuperación (%) de oro por cianuración [17].	153
Tabla 21. Porcentajes de disolución de Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Fe, As y S a las 6 y 24 horas de lixiviación de una muestra de mineral refractario (CMS) en soluciones amoniacaes de tiosulfato (Tabla 6).	158
Tabla 22. Constantes de estabilidad de complejos formados entre EDTA y tiosulfato con iones de metales pesados [36], [61].	161
Tabla 23. Reacciones de oxidación y regeneración del tiosulfato.	167
Tabla 24. Resultados de ensayos de regeneración de tiosulfato con adición de azufre, sulfuro y sulfato. La concentración de tiosulfato fue determinada por titulación yodométrica y la regeneración con el porcentaje de variación de la concentración.	168

Lista de abreviaturas

ATS	Solución de tiosulfato amoniacal
CMS	Concentrado de mineral sulfuroso
CPE	Electrodo de pasta de carbono
RDE-Mx	Electrodo de disco rotatorio con mineral
OCP	Potencial de circuito abierto
E^0	Potencial de reducción estándar
VC	Voltametría cíclica
WE	Electrodo de trabajo
RE	Electrodo de referencia
CE	Electrodo auxiliar (contraelectrodo)
Fe ₂ S	Pirita (Py)
PbS	Galena (Ga)
CuFeS ₂	Calcopirita (Cpy)
FeAsS	Arsenopirita (Apy)
ZnS	Esfalerita (Sph)
FRX	Fluorescencia de rayos x.
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente
DRX	Difracción de rayos X.

1 Introducción

En los últimos años la actividad minera mundial y colombiana, en especial la minería para la extracción de metales preciosos como el oro, ha presentado un importante crecimiento tanto en volumen como en el precio del metal; el oro y la plata son una de las materias primas más demandada con fines de inversión o respaldo del dinero en papel en papel debido a su bajo riesgo de perder valor; asa mismo, para la fabricación de joyería, productos electrónicos, monedas, medallas y aplicaciones dentales. En los últimos años, la demanda global de oro a estado cambiando con un aumento del 3.0 % en el 2017 y con una proyección de crecimiento global del 8.3 % entre el 2018 al 2022 [4]. Colombia ha estado entre los 20 países desde una perspectiva de producción mundial de oro. Sin embargo, el crecimiento en la demanda e ingresos por la producción de oro no ha ido de la mano de un desarrollo científico y tecnológico en sus procesos de extracción y disolución. Los procesos tradicionales para la extracción de oro están causando impactos negativos al medio ambiente por la disposición indiscriminada de residuos contaminantes o uso inadecuado de reactivos, afectando la población cercana a las minas, además con un impacto social negativo en las regiones aledañas[5].

Los procesos para la extracción y disolución de oro, han sido por muchos años los métodos de separación gravitacional o gravimétrica para oro libre o aluvial; lixiviación con cianuro y amalgamación con mercurio para oro ocluido en mineral de veta o filón. Aunque con el proceso tradicional de lixiviación con cianuro y amalgamación con mercurio de alcanzan eficiencias mayores del 95% [6], con costo razonables por consumo de reactivos y con buena estabilidad química; la cianuración no es muy efectiva para el tratamiento de minerales de oro complejos como los carbonosos, piríticos, arseníticos, manganíferos y cupríferos que son considerados refractarios a la cianuración convencional [7]. Según el grado de complejidad o refractariedad, se presenta un incrementa en el consumo de cianuro, baja eficiencia en la disolución de oro ($< 50\%$) [6], aumento en el costo total del proceso y aumento en la descarga de cianocomplejos tóxicos. Por otro lado, la alta toxicidad del cianuro, el cual puede ser fatal en una dosis promedio de 1.52 mg/kg de peso [8], conlleva a que cada vez se implementen regulaciones para el uso de los compuestos cianurados que se usan industrialmente. En

Colombia, según una regulación del 2015 por parte del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible se estableció los valores máximos permisibles de cianuro en los vertimientos de aguas residuales no domésticas de 1.0 mg/L y a vertimientos de aguas domésticas de 0.5 mg/L [9]. Según mediciones realizadas en entables minerales de Antioquia – Colombia, se han encontrado concentraciones de cianuro de 3.99 mg/L y 7.84 mg/L de mercurio, lo cual hace cada vez más necesario la implementación de alternativas que disminuyan o eliminen el uso de estos reactivos en la actividad minera [5].

Buscando contrarrestar los anteriores inconvenientes, en los últimos años se han investigado diferentes alternativas como halógenos (Cl^- , Br^- , I^-), amoníaco (NH_3), tiocianato (SCN^-), tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), polisulfuros (S^{2-}_{2-6}), sulfito (SO_3^{2-}), dietilamina ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$), agua regia y biolixiviación para de lixiviantes y disolución de oro y plata de minerales refractarios [10].

Entre estos, el uso de soluciones a base de tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) como lixivante de oro y plata; además de ser una alternativa no contaminante comparada con la toxicidad del cianuro, se han reportado disoluciones de oro mayores del 80% en lixiviación de minerales con mezclas de sulfuros. Muchas de las investigaciones adelantadas, se han centrado en comprender la química de las reacciones involucradas para definir condiciones óptimas en la disolución de oro, manteniendo una adecuada estabilidad de la solución durante el proceso de lixiviación [11].

Aunque los estudios reportan buena disolución de oro a partir de minerales refractarios o con altos contenidos de sulfuros usando tiosulfato como agente lixivante; una de las mayores limitaciones para su implementación masiva, es la degradación del ion tiosulfato [11], [12]. La falta de consenso en la literatura sobre el mecanismo de degradación del tiosulfato en los electrolitos usados para la lixiviación de oro, se debe principalmente a que las investigaciones se han enfocado alcanzar altas eficiencias de recuperación de oro, dejando en segundo plano los mecanismos asociados a la disolución, o en identificar las interacciones de los demás componentes de la solución lixivante con las fases mineralógicas presentes en el mineral. Otro aspecto, que requiere mayor atención es la pasivación que se presenta en el mineral y

en las partículas de oro durante la lixiviación con tiosulfato, la cual inhibe la velocidad de disolución y eficiencia de recuperación de oro.

En esta investigación se propone el uso de solución a base de tiosulfato como agente complejante para la disolución de oro (Au) de minerales refractarios, debido a que el oro se disuelve en soluciones de tiosulfato formando un complejo estable [13], es un reactivo económico, comercialmente disponible y es considerado como sustancia no tóxica.

El propósito de esta tesis es comprender la cinética de disolución y oxidación de oro en la lixiviación de minerales auríferos refractarios con soluciones de tiosulfato, dilucidando los mecanismos de disolución y oxidación, interacciones entre las fases mineralógicas presentes en mineral, su efecto sobre la cinética de disolución y la degradación del tiosulfato. Para ello, se realizaron estudios termodinámicos y electroquímicos para determinar la influencia de la concentración de reactivos y pH en los procesos químicos de la solución lixivante. Posteriormente, se hicieron estudios cinéticos del proceso de disolución de oro con mineral refractario en solución de tiosulfato amoniacal. Adicionalmente, se evaluaron varios aditivos en ensayos de lixiviación de un mineral refractario para determinar su efecto sobre la degradación del tiosulfato en el sistema de lixiviación.

2 Estado del arte

2.1 Tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$)

El tiosulfato es un compuesto u oxoanion de azufre que contiene el ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$); estructuralmente es similar al ion sulfato (SO_4^{2-}) con un átomo de oxígeno reemplazado por un átomo por azufre. Químicamente, el ion tiosulfato tiene una forma tetraédrica distorsionada con un átomo de azufre unido a tres de oxígeno y otro periférico ($S-SO_3$)²⁻ como se muestra en la **Figura 1**. El azufre es más grande atómicamente que el oxígeno, formando enlaces débiles π ; el enlace S-O es más corto que el enlace S-S como se indica en la **Figura 1**.

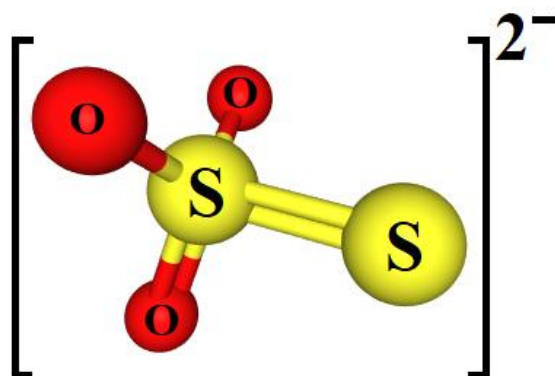


Figura 1. Representación de la molécula de tiosulfato.

La química del ion tiosulfato, está dominada por el átomo de azufre periférico en forma de sulfuro que le concede propiedades reductoras, fuertes tendencias complejantes y tiene la capacidad de reducirse a sulfuros. El tiosulfato forma iones complejos con una variedad de metales con el oro, plata, cobre, hierro, níquel, cobalto [7].

El tiosulfato es un reactivo económico, las dos sales más importantes comercialmente son el tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$ o $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) y tiosulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_3$). El tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) se usa como antídoto para tratar la intoxicación por cianuro y arsénico y tratamiento de parásitos de la piel como la tiña corporal (tinea corporis). El tiosulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_3$) se utiliza en formulación de fertilizantes para suelos bajos

en azufre. También se emplean en soluciones para la industria fotográfica, yodometría, neutralización del exceso de cloro generado en el blanqueo de papel y textiles, preparación de fósforos, conservación de jabones y para la extracción de oro [14]. Igualmente, tiene una clasificación de toxicidad baja y sin ningún riesgo para la salud humana o el medio ambiente según la EPA [15].

2.2 Lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato

Aunque el estudio de este sistema de lixiviación se tiene reportes desde mediados de 1900 y con intentos de aplicar industrialmente entre 1970 y 1989, siempre estuvo al margen del proceso de cianuración [14]. Sin embargo, el crecimiento de yacimientos con minerales considerados refractarios (carbonosos, sulfurosos, piríticos, arseníticos, cupríferos, entre otros) hacían ineficaz el tratamiento con cianuro [6]. En la cianuración de los minerales refractarios, se presenta aumento en el consumo de cianuro, disminución en los porcentajes de disolución de oro, incremento en la descarga de residuos tóxicos con aumento en los costos de operación y proceso. En este sentido, se han propuesto y estudiado lixiviantes alternativos como los halógenos (Cl^- , Br^- , I^-), tiocianato (SCN^-), agua regia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), polisulfuros (S^{2-}_{2-6}), sulfito (SO_3^{2-}), biolixiviación, dietilamina ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) y nitrilos [malononitrilo ($\text{CH}(\text{CN})_2^-$) y lactonitrilo ($\text{CH}_n(\text{CN})_2^-$)] para el tratamiento de minerales refractarios [7], [10]. Entre estos lixiviantes, comercialmente se ha utilizado el cloro y otros han sido probados a escala piloto. Sin embargo, debido al auge de implementar un proceso alternativo no tóxico y económicamente viable; el tiosulfato se perfiló como la alternativa más favorable respecto al cianuro para el tratamiento de minerales refractarios [14], [16].

En sus inicios; con la metodología conocida como Proceso Von Patera, los minerales de oro y plata primero eran sometidos a una etapa de cloración oxidante (chloridising roast) con el objetivo de atacar los compuestos carbonosos y oxidar los sulfuros antes de ser lixiviado con tiosulfato. Este proceso se utilizó en Suramérica por varios años antes de la Segunda Guerra

Mundial para el tratamiento de minerales con alto contenido de sulfuros [14], [17] . Con un tratamiento similar implementado en la Mina La Colorado en Sonora en México, se operó una planta de tiosulfato a escala piloto por cuatro años para el procesamiento de relaves proveniente de una planta de cianuración. Sin embargo, no fue hasta 1978 que se patentó un proceso desarrollado por Berezowsky y Kerry para recuperar metales preciosos a partir de concentrados de sulfuros de cobre y residuos de lixiviación a presión empleando tiosulfato de amonio[7]. En estos estudios, se demostró que los iones de cobre en solución podían acelerar la disolución del oro. Las primeras investigaciones tendieron a concentrarse en la lixiviación a altas temperaturas y presiones para evitar que se formara pasivación por formación de películas de sulfuro y sulfuro de cobre en las partículas de oro que limitaban su lixiviación [14].

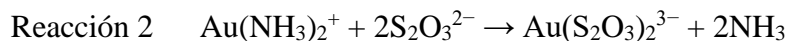
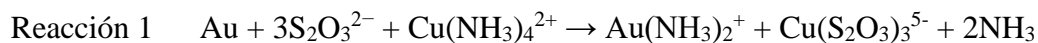
La compañía minera Newmont – Nevada implementó el proceso Von Petra para para tratamiento de sus reservas (pilas) a partir de minerales de oro sulfurosos carbonosos de baja ley en la década de 1970 [18]. En estos minerales, el oro no puede ser lixiviado por cianuración debido al efecto preg-robbing del material carbonoso en el mineral. Contrario al cianuro de oro, el complejo formado entre el tiosulfato y el oro tiene baja afinidad con el material carbonoso y se pueden lograr recuperaciones de oro mucho más altas. Sin embargo, la técnica fue económica solo para minerales de alta ley. Igualmente, se desarrolló un tratamiento combinado de oxidación bacteriana seguida de lixiviación con tiosulfato en una operación de lixiviación en pilas a escala piloto, para procesar minerales carbonosos de alto contenido de sulfuros. La compañía Newmont Gold patentó su investigación sobre lixiviación de pilas de tiosulfato y recuperación con cementación de cobre [19].

Por su parte, Barrick Goldstrike Mine Inc (BGMI) – N.E Nevada también implementó un proceso de lixiviación de oro utilizando tiosulfato amoniacal para el procesamiento de mineral que contenía material carbonoso y sulfuroso [20]. Igualmente, la Compañía Minera Canadiense, Placer Dome Technical Services, patentó un método para lixiviación de oro con tiosulfato. Ambas compañías probaron la lixiviación y la recuperación con tiosulfato en plantas de laboratorio y de escala piloto [21]. Posteriormente, probaron una pequeña planta a escala comercial en 2002/2003.

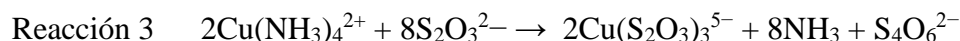
En los últimos 30 años, las expectativas han cambiado y la recuperación de metales preciosos a partir de soluciones de lixiviación a base de tiosulfato han sido investigadas ampliamente, debido a la disminución de los depósitos minerales en los cuales el oro puede ser fácilmente recuperado y el aumento de los precios de este metal en el mercado internacional, despertando gran interés para las industrias minero-metalúrgicas e investigadores en metalurgia extractiva. Estos estudios, se han enfocado en profundizar el conocimiento sobre la química, los procesos de oxidación y eficiencia de disolución de oro con soluciones a base de tiosulfato a partir de minerales refractarios [22]–[26], ampliando el panorama a minerales con una mineralogía más compleja; donde el proceso debe mejorarse, como por ejemplo con tratamientos de oxidación para mantener altos niveles de disolución [27].

2.3 Química de la lixiviación de oro con soluciones de tiosulfato.

Los estudios adelantados en este tema se han centrado en comprender las reacciones involucradas en el electrolito para poder definir condiciones óptimas de disolución de oro y estabilidad de la solución durante el proceso de lixiviación. En consecuencia; varios autores han reportado mecanismos de reacción para explicar la lixiviación y disolución de oro en soluciones de tiosulfato [18], [28]–[30]; donde se muestra como la oxidación de oro y por ende su disolución, es catalizada por la presencia del ion cúprico (Cu^{2+}) [31]–[33] en el electrolito y una vez el oro es oxidado por la presencia de iones Cu^{2+} y aparece en forma iónica en la solución (Au^{1+}), se forma el complejo de oro-tiosulfato ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) [34], por la acción combinada del amoníaco (NH_3) y iones de tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) presentes, como se muestra en la Reacción 1 a la Reacción 3:



Sin embargo, aunque el ion cúprico (Cu^{2+}) favorece la oxidación y disolución de oro en solución, si éste se encuentra en exceso en el electrolito puede promover la oxidación (Reacción 2) del ion tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) a productos como el tritionato ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$), tetracionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) y sulfatos (SO_4^{2-}) [12], [35], disminuyendo la posibilidad de disolución del oro. Los mecanismos de degradación del tiosulfato es otro tema de estudio e investigación que se requiere conocer para comprender bien el proceso de lixiviación con este sistema. Para evitar o disminuir la degradación del tiosulfato, se hace necesario la presencia en la solución lixivante un ligando o quelato para formar complejo de coordinación con el ion cúprico. En la solución de lixiviación de oro con tiosulfato, se adiciona amoníaco (NH_3) y EDTA [22], [36] que actúan como ligando formando complejos del ion cúprico con amoníaco ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) y ion cúprico con EDTA ($\text{Cu}(\text{EDTA})^{2+}$) respectivamente, minimizando la posibilidad de los iones cúprico libres que puedan oxidar el ion tiosulfato, Reacción 3.



Cada uno de estos componentes en electrolito, desempeñan una función particular en las reacciones que se dan en el sistema, favoreciendo la disolución de oro por el tipo de sal de tiosulfato utilizada [37], la estabilización del electrolito con la adición de amoníaco, o aditivos como EDTA, rango adecuado de pH para evitar desestabilización de la solución, estabilidad del potencial (Eh) y las concentraciones de cada uno de los reactivos [21], [24] .

En comparación con el proceso de cianuración, el proceso de tiosulfato tiene una química más compleja; por lo tanto, se podría esperar mayores problemas de control. Las variables que deben considerarse son: las concentraciones de tiosulfato, amoníaco, cobre y oxígeno, el pH y temperatura [38], [39]. También hay una serie de aditivos como sulfato y sulfito que se han sugerido para ayudar a aumentar la tasa de lixiviación de oro con tiosulfato [36], [40]. Sin embargo, ha habido informes contradictorios en la literatura sobre el mecanismo de lixiviación y todavía existen desacuerdos en las combinaciones y concentraciones más apropiadas de cada reactivo requerido para optimizar la lixiviación.

Existe una amplia gama de condiciones que han sido reportadas por investigadores que han estudiado la lixiviación de minerales de cobre, plata y oro con tiosulfato. Las concentraciones de tiosulfato oscilan entre 0.02 - 2 mol L⁻¹, cobre (II) entre 0.5-120 mmol L⁻¹ y amoníaco desde 0.03-4 mol L⁻¹. El pH oscila entre 8.5 y 10.5, la temperatura entre 20 °C y 60 °C y la tasa de flujo de oxígeno de cero a 2 L min⁻¹. En la tabla 1, se presentan varias condiciones en composición de soluciones de lixiviación con tiosulfato utilizadas para disolución de oro y plata.

Según los estudios se podría concluir que una relación en concentración de tiosulfato versus amoníaco alta resultara en una mayor recuperación de cobre y plata. Sin embargo, las recuperaciones de oro parecen aumentar cuando existe una mayor relación de concentración de amoníaco versus tiosulfato a expensas de la disolución de plata y de cobre. El aumento de las temperaturas hasta 60 °C aumenta la cinética de lixiviación y disminuye el tiempo necesario para la lixiviación a menos de 4 horas. Los resultados publicados también muestran que no hay diferencia aparente entre la lixiviación en presencia de aire u oxígeno. En general, debido a que existe una amplia gama de condiciones y concentraciones de reactivos probadas en una cantidad de minerales y concentrados diferentes, no existen relaciones obvias entre recuperación y las condiciones de lixiviación que puedan deducirse. Parece que las condiciones óptimas reportadas para la lixiviación de oro o plata son específicas del mineral particular estudiado.

Tabla 1. Composición soluciones de tiosulfato encontrada en revisión de literatura

$S_2O_3^{2-}$ mol L ⁻¹	NH_3 mol L ⁻¹	$CuSO_4$ mol L ⁻¹	EDTA mol L ⁻¹	OTRO	pH	Referencia
0.1	0.5	0.012			9.5 – 10.5	[41]
0.2	0.2	0.1			9.8-10.0	[42]
0.05	0.4	0.05			9.5	[43]
0.2-0.6		0.05- 0.15	0.025- 0.075	0.05- citrato 0.2 - CO_3^{2-}	9.0 – 12.0	[22]
0,04	0,24	0,002			9,5	[32]
0,1	0,5	0,05		48 mg CMC	10,3	[44]
0,12	0,2	0,02			10,0 -10,5	[45]
0,1-0,2	0,5	0,004			10,3 11,5	[37]
0,1	0,8	0,006			11.0	[46]
0,1	1	0,0063			10.2	[47]
0,1	0,5	0,05	0,25-1,0		10,3	[36]
0,2	0,6	0,05	0,025		10,3	[48]
0,05	0,25	0,002			10,2	[24]
0,2	0,6	0,05	0,025	Ag 0,001	10,3	[49]
0,2	0,6	0,05	0,025	0,001 Ag	10,5	[50]
0,1	0,1	0,0005			9,0 –10,0	[28]
0,4	1	0,01			9,0 -10	[29]
0,05	0,24	0,002			9.3 -9,5	[25]
0,5	1	0,001				[51]
0,1	0,4	0,01				[38]
0,1	0,4	0,01			11,4	[52]

2.4 Efecto de los componentes de la solución de tiosulfato.

Identificar el efecto que tienen la variación en la concentración de los reactivos de la solución como tiosulfato, amoníaco, iones de cobre (II), aditivos (EDTA, sulfito, sulfato, carbonatos fosfatos) y las variables como el pH, la temperatura, oxígeno y nitrógeno; es un aspecto necesario para establecer las condiciones adecuadas para la disolución de oro con el uso de

solución de tiosulfato amoniacal. Un conocimiento detallado de la interrelación e influencia de los parámetros anteriores sobre la disolución de oro conllevará al desarrollo y e implementación cada vez más del tiosulfato en el proceso de beneficio de oro y plata. El estudio de la química de la solución de lixiviación conducirá a una mejor comprensión de los mecanismos y, por lo tanto, ayudar controlar el proceso, mejorar la eficiencia de disolución y evitar altos porcentajes de degradación del tiosulfato.

2.4.1 Efecto de la concentración de tiosulfato.

El tiosulfato forma complejos con varios iones metálicos, entre estos el oro $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ Log K = 27.26] y plata $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ Log K = 14.2] [53]. Sin embargo, la estabilidad de estos complejos está influenciado -entre muchos factores- por la concentración de tiosulfato en la solución. Navarro y colaboradores [54], estudiaron el efecto de la concentración de tiosulfato en la lixiviación de un concentrado de mineral aurífero de sulfuro de cobre variando el tiosulfato entre 0.1 a 0.7 mol L⁻¹ y a un pH de 10.0. Los resultados evidenciaron que un aumento en la concentración de tiosulfato hasta 0.3 mol L⁻¹, mejoró la extracción de oro de 65 % a 94 % en 15 h. Sin embargo, concentraciones de tiosulfato mayores a 0.3 mol L⁻¹ no mejoran la disolución de oro después de 15 h de lixiviación [54]. Por otro lado, Aylmore investigó el efecto de la concentración de tiosulfato entre 0.1 y 0.8 M para lixiviar oro de un concentrado de pirita y cobre; a un pH de 10,2 con 4 mol L⁻¹ de amoníaco y 0,05 mol L⁻¹ de cobre(II) para completar la solución lixivante. Encontrando que a concentraciones de 0.8 mol L⁻¹ de tiosulfato se mejora la disolución de oro, alcanzando un 98% después de 96 h de lixiviación. Ensayos realizados con un concentrado de pirita tratado térmicamente (roasting), presentaron diferencias a los resultados a los de concentrado de pirita sin tratamiento térmico. Con el mineral tratado térmicamente, se utilizó una solución lixivante con concentraciones de tiosulfato de 0.5 mol L⁻¹ y 0.8 mol L⁻¹, 0.05 mol L⁻¹ de sulfato de cobre, 4.0 mol L⁻¹ de amoníaco y a un pH de 10.2. Se encontró una disolución de oro del 93% en 96 h con 0.5 mol L⁻¹ de tiosulfato de 0.5 mol L⁻¹ y un 90% con 0.8 mol L⁻¹ de tiosulfato [55]. Más

recientemente autores como Zhang [56], Sitando y colaboradores [57]; estudiando la variación en la composición y/o el efecto de aditivos; lograron obtener eficiencias de disolución de oro del 58% en 48 horas y 86.2 % en 24 horas respectivamente.

2.4.2 Efecto de la concentración de amoníaco.

El papel principal del amoníaco en la solución de lixiviación con tiosulfato es estabilizar el cobre(II) al formar el complejo tetramina de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$, fundamental en la reacción de oxidación del oro, Reacción 1, [26], [55]. Igualmente, el amoníaco previene la pasivación del oro al ser preferentemente adsorbido en las superficies de oro formando el complejo Au(I)-NH_3 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+]$, que luego son sustituidos por iones tiosulfato para formar el complejo $\text{Au-S}_2\text{O}_3^{2-}$ $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$, Reacción 2, [55], [58]. En ausencia de amoníaco, la disolución de oro es inhibida por la pasivación en su superficie por especies de azufre generados por la degradación del tiosulfato [59]. El amoníaco también impide la disolución de los óxidos de hierro, sílice, silicatos y carbonatos, comunes en los minerales auríferos [26].

Aylmore estudió el efecto de la concentración de amoníaco en la lixiviación de oro de un concentrado de mineral refractario de sulfuro de cobre – pirita con soluciones de tiosulfato amoniacal (0.8 mol L^{-1} de tiosulfato, 0.05 mol L^{-1} de sulfato de cobre a un pH de 10,2), variando la concentración de amoníaco entre 1.5 y 4 mol L^{-1} . Encontrando un aumento del 84 % al 96 % en 96 h en la disolución oro con el incremento en la concentración de amoníaco en el rango de 1.5 mol L^{-1} a 4.0 mol L^{-1} . También se determinó que un aumento de la concentración de amoníaco resultó en un aumento de la concentración de cobre [55]. Sin embargo, un aumento en la concentración de amoníaco aumenta el pH, pudiendo disminuir la estabilidad del complejo tetramina de cobre (II) y favoreciendo la formación de óxidos de cobre (CuO , Cu_2O) [26]. Por otro lado, una disminución en la concentración de amoníaco causará una lixiviación incompleta al no formar complejos Au(I)-NH_3 , así como favorecer la formación de especies pasivantes como sulfuros de cobre (Cu_2S , CuS) [53].

2.4.3 Efecto de la concentración de cobre(II).

Los iones cobre (II) en la solución de lixiviación con tiosulfato, pueden acelerar la disolución del oro entre 18 y 20 veces debido a la acción catalítica de los iones cobre para la oxidación de oro [14]. El cobre(II) se utiliza como oxidante del oro en lugar de oxígeno que presenta una cinética más baja.

Aylmore investigó la variación de la concentración de cobre(II) entre 12.5 y 62.5 mmol L⁻¹ en la lixiviación de un mineral refractario con solución 0.8 mol L⁻¹ de tiosulfato, 4.0 mol L⁻¹ de amoníaco a pH 10.2 [55]. Los resultados mostraron que un aumento en la concentración de iones cobre (II), aumenta significativamente la tasa de disolución del oro. Sin embargo, concentraciones de cobre por encima de 50 mmol L⁻¹ redujeron la extracción de oro del 96 % al 83 % en 96 h. Esta disminución en la disolución de oro, posiblemente se deba a la reacción del complejo tetramina de cobre (II) con el ion tiosulfato favoreciendo su oxidación, dejando menos iones tiosulfato para la lixiviación de oro

2.4.4 Efecto de iones metálicos, aditivos u otras sales.

En un proceso de lixiviación con mineral a nivel industrial, es muy probable que se presente disolución de iones metálico de las fases presentes en el mineral, concentraciones altas de s presentes en agua empleada para la solución y uso aditivos. Es importante investigar el efecto de estos elementos y reactivos que pueden tener efectos beneficiosos o perjudiciales sobre la lixiviación del oro en el sistema de lixiviación con tiosulfato amoniacal. En la **Tabla 2** se resume los efectos de componentes, iones metálicos, aditivos y sales usadas la lixiviación con tiosulfato. La mayoría de los estudios se realizaron con láminas de oro de alta pureza en ensayos con condiciones controladas. Sin embargo, es importante estudiar los efectos de aditivos y sales para lixiviación con minerales de oro debido a la compleja mineralogía que pueden presentar; ya que encuentran pocas investigaciones en este tema.

Tabla 2. Efectos de componentes, iones metálicos, aditivos y sales usadas la lixiviación con soluciones tiosulfato-amoniaco-cobre

Agente	Efecto : fundamento	Referencia
S₂O₃²⁻	Positivo > 0.05 mol L ⁻¹ : reduce significativamente el efecto preg-robbing (adsorción del oro disuelto)	[60]
NH₃	Positivo: reduce la pasivación de la superficie y evita la oxidación del tiosulfato al formar complejo con Cu ²⁺	[53][38]
Cu²⁺	Positivo: Incrementa la cinética de disolución de oro hasta en 20 veces. Negativo : Reacciona con el ion tiosulfato promoviendo su oxidación.	[14]
EDTA	Positivo: Forma complejo con Cu ²⁺ , evitando su reducción que favorece oxidación del tiosulfato. Disminuye la interferencia de iones de metales pesados como Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , debido al efecto quelante.	[61][62]
Ag⁺	Positivo: Incrementa la cinética inicial de disolución de oro	[31][24]
Pb²⁺	Positivo: < 50 ppm incrementa la cinética de disolución Negativo: > 50 ppm inhibe la cinética de disolución	[31][24][48]
Zn²⁺	Positivo: < 10 ppm mejora la disolución de oro Negativo: > 10 ppm inhibe la disolución de oro	[24]
Cd, Ni, Co and Cr	Negativo: Reducen la disolución de oro	[24]
PO₄³⁻	Positivo: estabiliza el tiosulfato y reduce la solubilidad de Pb ²⁺	[24] [60]
CO₃²⁻	Positivo: incrementa la disolución final de oro Negativo: Retarda la cinética de disolución inicial de Au	[24]
SO₃²⁻	Negativo: Reduce la disolución y recuperación de oro	[24]
SO₄²⁻	Positivo: Incrementa la cinética de disolución de oro y estabiliza la solución lixivante	[24] [60]
Cl⁻	Positivo: Incrementa la disolución de oro	[48]

2.5 Efecto de disolución de fases de los diferentes tipos de minerales en la lixiviación con tiosulfato.

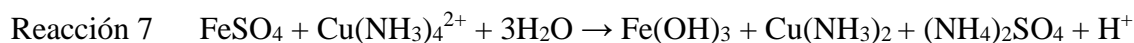
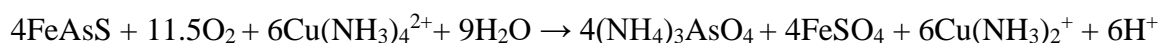
Un aspecto importante en la disolución de oro con soluciones de tiosulfato, es el estudio de las interacciones y mecanismos de disolución de las diferentes fases que pueden estar presentes en el mineral, por lo cual es necesario tener un conocimiento de la mineralogía del mineral aurífero. Por ejemplo, en el estudio realizado por Aazami y colaboradores en la disolución de oro a partir de un mineral refractario con alto contenido de arsénico [22]; lograron mantener buena estabilidad en la solución lixivante empleando EDTA como aditivo complejante del cobre(II). El EDTA y el ion cúprico forman un complejo estable ($\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$). Sin embargo, también forma un complejo con el arsénico disuelto por la oxidación del mineral ($\log_{10} K_{\text{As-EDTA}} = 20.5 > \log_{10} K_{\text{Cu(II)-EDTA}} = 12.28 > \log_{10} K_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = 7.45$), disminuyendo la estabilidad del ion cobre (II) reduciéndolo a Cu(I) o especies como Cu_2S o Cu_2O , los cuales promueven la degradación, oxidación del tiosulfato aumentando su consumo. El consumo de tiosulfato y la pasivación generada por los productos de degradación de la solución, limitan la eficiencia de disolución de oro. Favorablemente, la adición de EDTA disminuye tanto el consumo de tiosulfato como la formación de las capas de pasivación en la superficie del oro [36].

En este mismo sentido, Yang y colaboradores [41] determinaron el efecto negativo de la disolución de arsenopirita en la lixiviación de láminas de oro (99.99 % de Au) con soluciones de tiosulfato, amoníaco y cobre (II); encontrando un incremento en el consumo de tiosulfato y una disminución en la disolución de oro. Los autores reportan como un aumento en la concentración de arsenopirita en la solución lixivante favorece la descomposición de tiosulfato hasta en un 48% y promueve la formación de una capa pasiva en la superficie del oro. Esta capa pasiva está compuesta posiblemente por azufre (S), sulfuro de cobre (Cu_2S), oxihidróxidos de hierro (FeOOH), complejo Cu(I)-tiosulfato ($\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$) y arseniato de hierro (FeAsO_4), según se muestra en la Reacción 4 a la Reacción 8 [41]. En estas reacciones, se muestra las especies de oxidación a partir de lixiviación de la arsenopirita; donde primero

se forman pirrotita, pirita y oxihidróxidos de hierro; que posteriormente con un aumento del potencial se pueden oxidar como hidróxido de hierro, para finalmente por precipitar como arseniato de hierro (Reacción 8), principal componente de la capa pasiva encontrado en la superficie del oro generada por la oxidación de arsenopirita.



Reacción 6



Aunque se evidencia que los metales pesados como el arsénico reaccionan con el tiosulfato compitiendo con la disolución de oro, los resultados no aclaran totalmente el efecto inhibitorio de arsenopirita. Para reducir los efectos negativos de la arsenopirita disuelta, los autores adicionan en la solución lixivante, carboximetilcelulosa (CMC) y fosfato de sodio (SHPP) encontrando una disminución en el consumo de tiosulfato y un aumento en la disolución de oro, contrarrestando el efecto catalítico del arsénico en la degradación del tiosulfato.

Igualmente, Feng y Deventer [63] investigaron el efecto de pirita en ensayos de lixiviación de láminas de oro (99.99 % de Au) en soluciones de tiosulfato, amoníaco, cobre(II); logrando establecer que un aumento en la concentración de pirita durante la lixiviación, aparece una película oscura en la superficie de la lámina de oro indicando la formación de una capa pasiva que disminuye la disolución de oro. En los ensayos realizados, cuando aumentaban la cantidad de pirita en la solución, determinaron un incremento de tritionatos en solución. De acuerdo a reacciones propuestas para la degradación del tiosulfato en medio básico, este se

puede oxidar dependiendo de la especie con que reaccione a tritionatos, tetracionatos, sulfito, polisulfuros o sulfato [11]. En la **Tabla 3**, se muestran las constantes de equilibrio para reacciones de especies producidas por la degradación del tiosulfato. Por lo tanto, las reacciones que tengan mayor constante de equilibrio, implican mayor estabilización de la especie formada.

Tabla 3. Reacciones de formación de especies por la degradación del tiosulfato y sus constantes de equilibrio [11].

Reacción	K (25 °C)
$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow 2Cu^+ + S_4O_6^{2-}$	6.2×10^5
$2Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow Cu_2S + SO_4^{2-} + 2H^+$	1.1×10^{31}
$Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + 3H_2O \leftrightarrow 2CuS + SO_4^{2-} + 2H_3O^+$	2.1×10^{19}
$Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + 2OH^- \leftrightarrow CuS + SO_4^{2-} + H_2O$	2.0×10^{47}
$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow 2Cu^+ + S_4O_6^{2-}$	6.2×10^5
$2S_2O_3^{2-} + 0.5O_2 + H_2O \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2OH^-$	1.5×10^{28}
$2SO_3^{2-} + O_2 \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	2.2×10^{90}
$S_2O_3^{2-} + 2O_2 + 2OH^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O$	2.5×10^{156}
$3S_2O_3^{2-} + 2O_2 + H_2O \leftrightarrow 2SO_4^{2-} + 2OH^-$	8.6×10^{77}
$S_2O_3^{2-} + 2OH^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + HS^-$	6.5×10^9
$S_2O_3^{2-} + 2OH^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + S^{2-} + H_2O$	8.3×10^{10}

Cuando el oro está asociado mineralógicamente a varias fases minerales como los sulfuros, la disolución puede ser difícil debido a las características reactivas del mineral. En procesos tradicionales como la cianuración, o procesos alternativos como la lixiviación de tiosulfatos, las interacciones galvánicas entre las fases y el oro y las fases, así como entre los propios minerales sulfurosos, generan la formación de fases secundarias que actúan como capas pasivas, disminuyendo la oxidación de los minerales y por lo tanto disminuyendo la disolución del oro [22], [56].

En síntesis, los minerales auríferos compuestos por fases de sulfuros son una de las fuentes importantes de metales, entre estos oro y plata. La pirita, pirrotita, calcopirita, esfalerita y galena se consideran "minerales formadores de roca" [64], por lo que estos sulfuros

constituyen predominantemente los concentrados de sulfuros portadores de oro. Entre estos, la pirita y la arsenopirita son los principales minerales huéspedes del oro [65].

Otros minerales diferentes a oro y plata presentes en el mineral concentrado, pueden reaccionar con los reactivos de la solución de lixiviación y afectar la disolución y recuperación de oro de manera positiva o negativa [66]. Las interacciones galvánicas entre los minerales sulfurosos pueden acelerar o retardar su disolución en la solución de lixiviación. La probabilidad de interacción galvánica depende de las propiedades físicas de los minerales, que pueden identificarse mediante estudios mineralógicos (información mineralógica textural) o mediciones del potencial de circuito abierto (OCP) de los minerales individuales (rest potential) [1], [2], [67]. Por consiguiente, cuando la pirita, que tiene el mayor potencial de reposo de los sulfuros antes mencionados, está en contacto mutuo con la galena, la reacción redox se acopla en sus superficies [68]. La pirita se vuelve catódica, causando la disolución anódica de la galena, y la reducción del oxígeno molecular disuelto en la solución ocurre en la superficie de la pirita [69]. Por lo tanto, la pirita en contacto con la galena no reacciona tan rápidamente como en cuando no se encuentra asociada a otro sulfuro de menor potencial de reposo [70].

2.5.1 Tratamientos de oxidación de las fases del mineral de oro.

Como se ha indicado anteriormente, las condiciones mineralógicas como las fases presentes en el mineral aurífero afectan la disolución de oro y pueden incrementar el consumo de reactivos como el tiosulfato, debido a su degradación. En este sentido, se han evaluado pre-tratamientos de oxidación en soluciones básicas (ion hidroxilo) al mineral previo a la lixiviación. Por ejemplo, para un mineral con alto contenido de arsenopirita se realizó un pre-tratamiento en solución de NaOH promoviendo la disolución de arsénico y posteriormente al realizar una lixiviación con solución de tiosulfato se alcanzó disoluciones de oro hasta del

80% [27]. En los minerales que presentan varias fases, el oro se encuentra ocluido como en los minerales sulfurosos considerados refractarios; por tal motivo, estos procesos de oxidación buscan favorecer la corrosión o disolución de estas fases antes de la lixiviación de oro [71], [72].

Otros procesos con soluciones alcalinas han sido implementados para la disolución oxidativa de concentrados minerales ricos en antimonio y arsénico [73], para la disolución selectiva de arsénico y antimonio en un concentrado mineral de tetraedrita-tenantita, se encontró que la extracción de oro depende fuertemente de la cantidad de mineral, la concentración hidróxido de amonio en la solución, la temperatura y el tiempo de reacción.

Por otra parte, Ficeriová y Balaz [74], estudiaron la lixiviación por pasos en sistema alcalinos (Na_2S y NaOH) de concentrados de arsénico y antimonio. Encontraron que una activación mecánica previa, influenciaba fuertemente la disolución de arsénico y antimonio alcanzando valores de 63% y 43% para la tetraedrita-tenantita y jamesonita y de un 87% de arsénico en la enargita [75], [76]. Tongamp y colaboradores [77], lograron la disolución de arsénico hasta en un 95% a partir de minerales de cobre utilizando lixiviación alcalina con NaHS a 95°C , evaluando la transformación o disolución de arsénico desde la enargita a calcosita y no desde calcopirita que es una fase mineralógica de mayor grado refractario.

2.6 Uso de estabilizadores en la solución de tiosulfato.

Para disminuir los efectos negativos en la disolución de oro con soluciones a base de tiosulfato, como la reducción del ion cúprico a ion cuproso, la degradación del tiosulfato y por ende la inestabilidad de la solución, la disminución de iones cúprico necesarios para catalizar al reacción de oxidación oro y reducir la formación de una capa pasiva en la superficie de oro, la disolución o precipitación de sulfuros y sulfuro de cobre; se han adelantado diferentes estudios en los que se busca la estabilización de tiosulfato con aditivos en las soluciones de lixiviación de oro.

Una de las primeras alternativas encontradas como estabilizador en la lixiviación con tiosulfato, fue la adición de sulfito [40]. Se encontró un efecto retardante en la lixiviación de oro, ya que el sulfito promueve la reducción del ion cúprico en solución y esto conlleva a una disminución en el potencial de la solución a valores donde se favorece la degradación del tiosulfato. En otro estudio, se investigó el efecto al adicionar el sulfato de níquel (NiSO_4) quelato y reducir la cantidad de sulfato de cobre (CuSO_4) [78]. En los ensayos de lixiviación en presencia de ion cúprico (CuSO_4) la degradación del tiosulfato fue del 45% y en presencia de ion níquel (NiSO_4) se obtuvo una degradación del 8%; aunque este fue un buen resultado, el ion cúprico es necesario para catalizar la oxidación de oro y mantener la disolución.

Feng y Deventer [63], estudiaron el efecto de la adición de sulfato en la lixiviación de un mineral rico en pirita con solución de tiosulfato para reducir la disolución de pirita (FeS_2) en términos de concentración de azufre y hierro en solución. Una de las razones por la que se considera a la pirita como retardante en la disolución de oro, es la formación de óxidos o hidróxidos de hierro formando una capa pasiva en la superficie de oro. Con la adición de sulfato se puede inhibir la formación de una capa pasiva de especies de hierro garantizando la cinética de disolución de oro.

Posteriormente, las investigaciones se encaminaron en estudiar aditivos para mantener la concentración del ion cúprico en solución, evitando que este se reduzca a ion cuproso promoviendo la degradación del tiosulfato. En este sentido, en el trabajo de Alonso [48], se estudia el uso del EDTA y amoníaco como estabilizadores de cobre (II) en un mineral con alto contenido de galena (PbS). En la lixiviación de este mineral, el EDTA se adiciona como agente quelante, ya que presenta una mayor constante de formación de complejo con cobre (II)-EDTA que el de cobre (II)-amoníaco. Por otro lado, en este mineral se presenta disolución de metales pesados como plomo atribuido a la presencia de EDTA en la solución. Según las constantes de formación, el plomo disuelto desde la galena compite con el cobre para formar complejos con EDTA ($\log_{10} K \text{ PbEDTA}^{2-} = 18.0$, $\log_{10} K \text{ PbH}_3\text{EDTA}^+ = 26.24$), disminuyendo la acción estabilizadora del cobre al disminuir la cantidad de EDTA

para complejarse con el ion cúprico. Para limitar la liberación de plomo, los autores disminuyen la cantidad de EDTA y agregan fosfato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ a la solución lixivante para inhibir la disolución de plomo. Los resultados muestran una disminución en la concentración del plomo soluble hasta en un 40%. Aunque una menor concentración de EDTA puede ser perjudicial para la estabilización del ion cúprico, el cambio propuesto en la composición de la solución, no evidenció mayor influencia en la cinética de disolución de plata y oro; requiriendo mayor profundidad en el efecto de este aditivo.

En este sentido, Feng y Deventer investigaron el efecto en la variación de la concentración de EDTA en soluciones de tiosulfato, amoníaco y cobre para ensayos de lixiviación con oro puro y mineral sulfuroso [36]. Los autores, encontraron buenos resultados al adicionar una pequeña cantidad de EDTA ($0.125 \text{ mmol L}^{-1}$) en la solución de lixiviación. Con una concentración adecuada de EDTA, la degradación de tiosulfato se reduce, debido a la estabilización de los iones cúprico y como consecuencia, el potencial de equilibrio de la solución varía a rangos donde la solución de lixiviación es estable. Cuando se realizaron ensayos de lixiviación de una lámina de oro puro, con una baja concentración de EDTA ($0.125 \text{ mmol L}^{-1}$) se alcanzó mejor disolución en el tiempo que a una mayor concentración ($> 0.25 \text{ mmol L}^{-1}$ de EDTA). Adicionalmente, con ensayos espectroscopia Raman se comprobó una reducción en la formación de la capa pasiva en la superficie de oro, la cual se había reportado que su formación se favorecía por la degradación del tiosulfato y a la reducción del ion cúprico precipitado como sulfuro de cobre. De nuevo, en la lixiviación del mineral sulfuroso, la adición EDTA en la solución lixivante disminuyó el consumo del tiosulfato; aunque en este caso es mayor que para la lixiviación de la lámina de oro puro. Además, la disolución de oro fue mayor a medida que se aumentó la concentración de EDTA. Sin embargo, en la lixiviación del mineral, aumentó la disolución de sulfuros que pueden presentar interferencias de los iones de metales pesados con el EDTA y como consecuencia disminuir la concentración de cobre (II) necesario para la acción catalítica de oxidación del oro. En conclusión, se comprobó que una mínima cantidad de EDTA es suficiente para estabilizar el cobre (II), disminuir la degradación de tiosulfato, prevenir la formación de capa

pasiva y disminuir posible interferencia de iones metálicos durante la lixiviación de oro puro y de mineral sulfurado.

Los mismo autores [79] estudiaron al lixiviación de oro y plata adicionando a la solución sales de ácido fosfórico: ortofosfato y hexametáfosfato. Las sales de fosfato han sido utilizadas ampliamente en la industria minera para dispersar óxidos y aluminio-silicatos. Con el uso de las sales de fosfato, se busca formar complejos entre los iones cobre (II) y los aniones de fosfato, evitando la interacción entre el tiosulfato y los iones de cobre (II) en su forma de tetramina de cobre; disminuyendo la degradación oxidativa del tiosulfato. Igualmente, los fosfatos ayudan a dispersar posibles partículas de minerales silíceos que se encuentren en la lixiviación de minerales de oro y mejoran la cinética de lixiviación de oro. Los resultados presentados por los autores muestran un incremento la disolución de oro en el tiempo con la adición de ortofosfato y hexametáfosfato en una concentración de 0.8 g/L, manteniendo la estabilidad de los iones cobre (II), modificando las propiedades superficiales de los minerales sulfurados mejorando la dispersión y reología de la solución durante la lixiviación, con un menor consumo de tiosulfato y finalmente obtener un aumento en la disolución de oro.

Por otro lado, Feng y Deventer [44], investigaron el efecto al adicionar un surfactante o tensoactivo para modificar la tensión superficial de las partículas en ensayos de lixiviado de oro y un mineral sulfurado (con pirita, cuarzo, dolomita y albita) buscando disminuir la adsorción de especies de cobre y azufre que pueden formar una capa pasiva en la superficie de oro. El tensoactivo evaluado en este trabajo fue carboximetilcelulosa (CMC), polímero natural que se ha utilizado en minerales como floculante de ganga en procesos de flotación. El carboximetilcelulosa (CMC) puede prevenir la aglomeración de partículas finas, lo cual es favorable en la disolución de metales presentes en estas partículas. En los ensayos de lixiviación de una lámina de oro puro sin CMC, los autores encontraron en la superficie de oro una capa oscura, síntoma de pasivación. Por el contrario, al adicionar CMC (48 mg/L), la capa pasiva disminuyó mejorando la disolución de oro; sin embargo, una mayor concentración de CMC (128 mg/L) disminuye la disolución de oro. Ahora, en la lixiviación

del mineral sulfuroso la cinética de disolución de oro aumenta a medida que aumenta la concentración de carboximetilcelulosa (CMC > de 96 mg/L). Igualmente, encontraron un aumento la disolución cobre y especies de azufre desde el mineral lixiviado. El azufre disuelto, también es modificado superficialmente por el CMC y no influyó en la degradación del tiosulfato. La modificación superficial del CMC a las partículas de oro y a las partículas en el mineral sulfuroso funcionó como barrera evitando la formación de una la capa pasiva disminuyendo la descomposición del tiosulfato.

Todos estos estudios buscaron mejorar la cinética de disolución de oro con soluciones de tiosulfato, adicionando en el electrolito algún componente bien sea agente complejante, estabilizador o modificador superficial de las partículas.

3 Hipótesis

Es posible identificar los mecanismos que influyen en la cinética de disolución y oxidación de oro de minerales refractarios con soluciones de tiosulfato mediante el uso de métodos analíticos adecuados para determinar el consumo de tiosulfato e identificar las interferencias o interacciones de los demás componentes de la solución lixivante con las fases mineralógicas presentes en los minerales.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

Establecer los mecanismos que determinan la cinética y eficiencia de disolución de oro con soluciones a base de tiosulfato, identificando la influencia de los elementos presentes en las fases del mineral sobre la degradación de la solución lixivante y las variables que determinan la velocidad de disolución de oro.

4.2 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de variables como pH, potencial, concentración y tipo de sal sobre la disolución de oro en soluciones de tiosulfato mediante ensayos de microelectrólisis.
- Identificar las interacciones que influyen la cinética de oxidación del oro en minerales auríferos, mediante la evaluación electroquímica en soluciones de lixiviación utilizando electrodos de los minerales en polvo con pasta de carbono.
- Establecer la influencia de las fases del mineral en la degradación de la solución lixivante de tiosulfato, identificando los compuestos formados en la superficie (pasivación) del oro durante la disolución, mediante técnicas electroquímicas y/o análisis por Raman.

- Establecer las condiciones adecuadas para alcanzar una alta disolución de oro, mediante ensayos de lixiviación de minerales refractarios en soluciones de tiosulfato y contrastar resultados con curvas de disolución en cianuro.
- Proponer una metodología para la reutilización de solución lixivante a base de tiosulfato y la disposición adecuada de los residuos.

5 Métodos y condiciones experimentales

5.1 Electrolitos y celdas utilizadas.

Los electrolitos fueron preparados usando reactivos grado analítico, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_3 en solución al 25 %, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y EDTA anhidro; marca *Merck*. La temperatura utilizada en todos los análisis fue de 25 ° C y los electrolitos fueron preparados utilizando agua desionizada (18,2 M Ω cm). Se utilizó NH_3 en solución al 25 % con el fin de fijar el pH a valores entre 9.5 a 10.5. La composición del electrolito para la evaluación de los potenciales se describe en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química de los electrolitos utilizados en los ensayos de voltametría cíclica (CV).

Electrolitos	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ mol L ⁻¹	$\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mol L ⁻¹	NH_3 mol L ⁻¹	EDTA mol L ⁻¹
1 (S1)	0.2	0	0	0
2 (S2)	0.2	0.05	0.6	0
3 (S3)	0.2	0.05	0.6	0.025
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mol L ⁻¹			
1 (S1)	0.2	0	0	0
2 (S2)	0.2	0.05	0.6	0
3 (S3)	0.2	0.05	0.6	0.025

Caracterización electroquímica de la solución de tiosulfato

La evaluación de la reactividad de la solución de tiosulfato se realizó mediante un estudio electroquímico de la solución mediante voltamperometría cíclica (CV) y polarización potenciodinámica (PDP). Las CV, se realizaron con una velocidad de barrido de 10 Vmin⁻¹ en un rango de potencial entre $-1.05\text{V} < E_{\text{SHE}} < 1.5 \text{ V}$. Las curvas de polarización

potenciodinámica se realizaron con una velocidad de barrido de 1.0 mV/s, una ventana de potencial de -600 mV y + 600 mV y diferentes velocidades de rotación según se especifica en los resultados experimentales.

En todos los experimentos electroquímicos se utilizaron celdas de tres electrodos (200 ml de volumen) como se muestra en la **Figura 2**. Como electrodo de trabajo (WE) se usaron electrodos de disco rotatorio (Metrohm) de platino y oro con un área expuesta de 0.071 cm², en la presentación de resultados se especifican los tipos de electrodos usados para cada experimento. Se usaron electrodos de referencia (RE) de Ag/AgCl 3 mol L⁻¹ (E_{SHE} = 209 mV) y como mallas de platino como electrodos auxiliares (CE).

Los experimentos fueron llevados a cabo en un potenciostato/galvanostato 302N Autolab (Metrohm Autolab) controlado con el software NOVA 1.11.

Para cada electrolito (Tabla 4), en los ensayos de voltamperometría cíclica (CV) se utilizaron tres valores e pH: 9.5, 10.0 y 10.5.

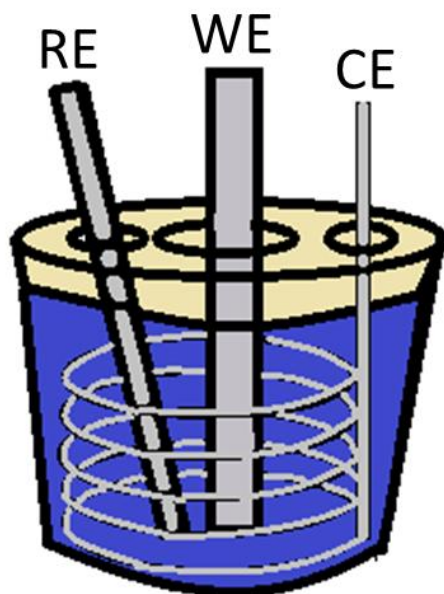


Figura 2. Celda de tres electrodos utilizada para los ensayos electroquímicos.

Ensayos de disolución de lámina de oro y degradación de la solución de tiosulfato

En sayos de lixiviación de lámina de oro puro (99,99% Au, espesor 0,05 mm- área superficial de 2 cm²) se llevaron a cabo en una celda de vidrio cerrada. Las láminas de oro se lavaron con acetona, enjuagaron con agua destilada y secadas con aire antes de cada experimento. Para cada ensayo de lixiviación, se utilizó una nueva lámina de oro. Se preparó 100 ml de la solución de lixiviación con cantidades deseadas de los reactivos (condiciones especificadas en los resultados experimentales). La lámina de oro se suspendió en la parte superior de la celda con un hilo de nylon. El sistema solución lixivante-lámina de oro, se dejó por 24 horas con agitación constante a 500 rpm mediante un agitador magnético. El registro de oro disuelto se realizó mediante la toma de pérdida de masa de la lámina de oro (ppm), este proceso se ejecutó a diferentes tiempos: 6, 14, 22 y 24 horas, haciendo mediciones de la disolución de oro por espectrometría de absorción atómica, degradación de tiosulfato y variación del potencial de solución. La valoración de tiosulfato se realizó en diferentes mediante el método de titulación yodométrica en cada tiempo de toma de muestras, con el fin de evaluar su comportamiento y degradación en el tiempo.

5.2 Estudio de reactividad e influencia de las fases del mineral en la solución de tiosulfato

- ***Eléctrodos de pasta de carbono (CPE)***

Los electrodos de pasta de carbono (CPE) han demostrado ser útiles para caracterizar el comportamiento de lixiviación de los minerales sulfurosos [80]–[83], y para estudiar las interacciones galvánicas entre los sulfuros [84]–[87]. En esta investigación, se construyeron electrodos estativos y electrodos de disco rotatorio (RDE, electrodos de trabajo hidrodinámicos) de pasta de carbono (**Figura 3**) con muestras de minerales para estudiar los efectos de la interacción galvánica en la lixiviación de un concentrado de sulfuro de mineral

aurífero refractario. Estudiando el comportamiento electroquímico durante el proceso de lixiviación de un conjunto de sulfuros de alta pureza (pirita, calcopirita, esfalerita, arsenopirita y galena) y un concentrado de mineral aurífero de sulfuros.

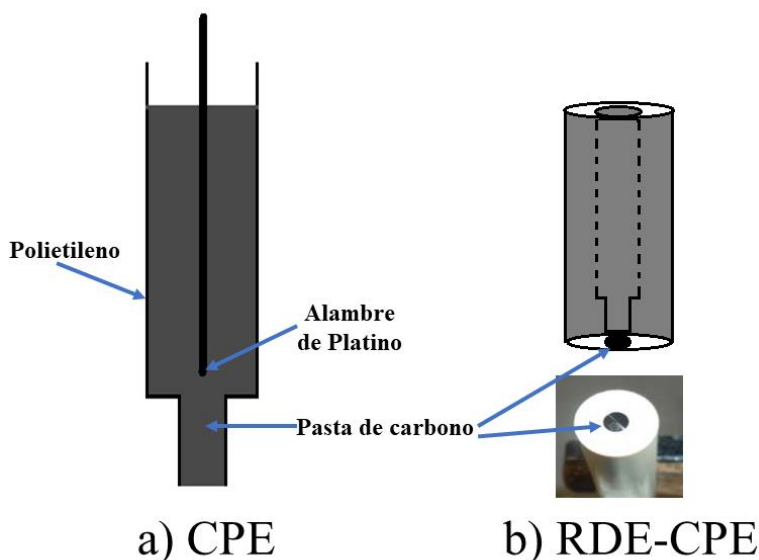


Figura 3. Electrodo de pasta de carbono (CPE) a) estático y b) de disco rotatorio (RDE)

5.2.1 Preparación y caracterización de las muestras de mineral

Muestras minerales de alta pureza fueron obtenidos de Excalibur Mineral Corp., NY. Estos consistieron en arsenopirita y galena de México, calcosina, covelita y calcopirita de Canadá y pirita de Colombia. La identificación de las muestras fue confirmada por SEM-EDS. Los cristales individuales fueron molidos y tamizados a través de una malla Tyler 200 (75 μ m de abertura). El concentrado de mineral sulfuroso (CMS), fue suministrado por El "Centro Provincial de Gestión Minero Agroempresarial"; muestra representativa de un concentrado de sulfuros auríferos extraído del distrito minero de Remedios, en Antioquia, Colombia. Esta muestra también fue molida y tamizada a través de una malla Tyler < 200.

Muestras del mineral de sulfuro (CMS), tanto prístinos como después de la lixiviación en la solución de tiosulfato amoniacal, se embebieron en resina epoxi y se pulieron hasta obtener un acabado espejo. Para determinar la concentración volumétrica de los componentes minerales de la muestra, se realizó una caracterización mineralógica mediante la técnica de conteo de puntos. Para ello, se utilizó un Carl Zeiss AXIO SCOPE-A1-POL de alta resolución con compensación cromática de imagen plana y objetivos de aumento de 10, 20 y 50X, de acuerdo con la norma ASTM D-2799 (2009). Para el análisis microquímico, así como para la evolución microtextural de los minerales del producto del proceso de disolución, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM 6490 LV acoplado a un espectrómetro de rayos X dispersor de energía OXFORD INCA Penta FET-x3. Las muestras se preensamblaron en secciones pulidas y se metalizaron con oro.

5.2.2 Preparación de Electrodo de Pasta de carbono (CPE)

La fabricación y preparación de los CPE se realizó siguiendo la metodología propuesta por Meléndez y Urbano [80], [87], [88]. En resumen, los componentes se mezclaron y homogeneizaron en un mortero ágata en la siguiente proporción: mineral sulfuroso 23,2 % en peso, grafito 54,4 % en peso (99,9995 % de pureza, Alfa Aesar) y aceite de silicona 22,4 % en peso (C_7H_8OSi , $d_{25\text{ °C}} 0.963\text{ g cm}^{-3}$, Aldrich). Se preparó un CPE de la forma descrita anteriormente, sin añadir una muestra de mineral a la mezcla como blanco. Una vez realizada la pasta de carbono, se transfería a una jeringa de insulina de 5 ml para los electrodos estáticos y en la punta vacía de un electrodo de disco giratorio de fabricación propia (**Figura 3**) con aislamiento lateral de PTFE. Los electrodos se utilizaban un día después de su preparación. Se ha comprobado que este protocolo es útil para obtener reproducibilidad y repetibilidad en la medición, ya que asegura una estabilización de la pasta debido a su autohomogeneización [89]. La superficie geométrica era de $0,071\text{ cm}^2$. Antes de cada medición, la superficie del electrodo se renovó y se pulió con papel normal. El contacto eléctrico por parte del electrodo se aseguró mediante un hilo de cobre soldado a una punta de platino sumergida en la pasta de la parte inferior del electrodo [90].

5.2.3 Caracterización electroquímica con Electroodos de Pasta de carbono (CPE)

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos como se muestra en la *Figura 4*, incorporando un contraelectrodo de varilla de grafito (5 mm de diámetro, 99,9995 %, Alfa Aesar) y un electrodo de referencia Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl). Los electrodos de pasta de carbono descritos anteriormente se utilizaron como electrodos de trabajo, tanto para mediciones estáticas como hidrodinámicas. Los potenciales fueron convertidos a la escala estándar de electrodos de hidrógeno (SHE), asumiendo que el electrodo Ag/AgCl tiene un potencial de 0.209 V contra el SHE. Todos los potenciales se reportan en la escala SHE. La reactividad de las muestras minerales se estudió mediante voltamperometría cíclica, cronoamperometría y polarización potenciodinámica utilizando un potencióstato/galvanostato 302N Autolab (Metrohm Autolab) controlado con el software NOVA 1.11. La solución (50 mL) fue burbujeada con N₂ durante 20 minutos para eliminar el O₂. Los granos minerales del CPE se oxidaron en la solución de tiosulfato amoniacal manteniendo cada potencial (0.1, 0.3, 0.4 y 0.5) V vs SHE durante 180 s. Después de estos experimentos de cronoamperometría, los electrodos oxidados se transfirieron cuidadosamente a otra celda electroquímica llena de 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃, con el fin de caracterizar la superficie de las partículas oxidadas por voltamperometría (barrida de potencial en dirección positiva). El tiempo necesario para iniciar el barrido potencial desde el OCP fue de 25 s. Todas las mediciones se realizaron por triplicado y se verificó su reproducibilidad. Las curvas de polarización potenciodinámica se realizaron utilizando una velocidad de exploración de 0.333 mV s⁻¹.



Figura 4. Celda electroquímica para ensayos con Electroodos de Pasta de Carbono (CPE)

5.2.4 Electrolito para ensayos electroquímicos con Electroodos de Pasta de carbono (CPE)

Se utilizó una solución de tiosulfato amoniacal compuesta de $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 mol L^{-1} , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, y $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$ a pH 10.3. El electrolito de para la caracterización voltamperométrica de los granos minerales oxidados en la solución de tiosulfato amoniacal fue una solución acuosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaNO}_3$ con un pH de 6,5. Este electrolito también ha sido utilizado para la caracterización de minerales sulfurados en estudios previos y se seleccionó por no presentar interferencias con los productos de oxidación formados en la oxidación del mineral [84], [86], [87], [91]–[93] .

5.2.5 Espectroscopía Raman in Situ con Electrodo de Pasta de Carbono (CPE)

Las mediciones se realizaron en una celda electroquímica de fabricación propia como se muestra en la **Figura 5**, conectado a un potenciostato/galvanostato (GAMRY 600) y el software Echem Analyst. El electrodo de trabajo (WE) consistía en un electrodo de pasta de carbono con granos de pirita dispersos. Como contraelectrodo se utilizó un cable Pt con un área geométrica de 2 cm^2 , mientras que como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl ($3.0 \text{ ml L}^{-1} \text{ KCl}$). El electrodo de trabajo estaba incrustado en un soporte de polietileno con un área expuesta de 7.1 mm^2 , se ubicó en el extremo superior central de la celda casera cilíndrica (polimetilmetacrilato) y la disposición del contraelectrodo era concéntrica y coplanaria al electrodo de trabajo. El rayo láser del Raman, se dispuso verticalmente en la parte superior del electrodo de trabajo como se muestra en la **Figura 5**, y se conectaba eléctricamente con un cable de cobre en la parte inferior de la celda. Los espectros se grabaron utilizando un sistema de microsonda confocal LabRAM. Se utilizó un objetivo de larga distancia de trabajo de 50x, utilizando una línea de excitación establecida en 632.8 nm , con un filtro D1 y una potencia de láser de 1.6 mW . El “slit” y el “pinhole” se fijaron en 200 y $600 \text{ }\mu\text{m}$ respectivamente. Se realizaron espectros en un rango de frecuencias entre 100 y 1200 cm^{-1} utilizando un tiempo de exposición de 10 s y una acumulación de 5 cuentas. Primero, se realizó una medida en granos de pirita sin oxidar para tomar el espectro de Raman a los 0 minutos, luego se llenó la celda con la solución de tiosulfato amoniacal. El sistema se estabilizó durante 15 minutos, luego se aplicaron potenciales al electrodo de trabajo en un rango de 0.1 V a 0.4 V vs SHE mediante el potenciostato. Las mediciones in situ de Raman se realizaron en diferentes momentos entre 5 min. a 180 min. Todas las mediciones se efectuaron a $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando cada vez una solución nueva.

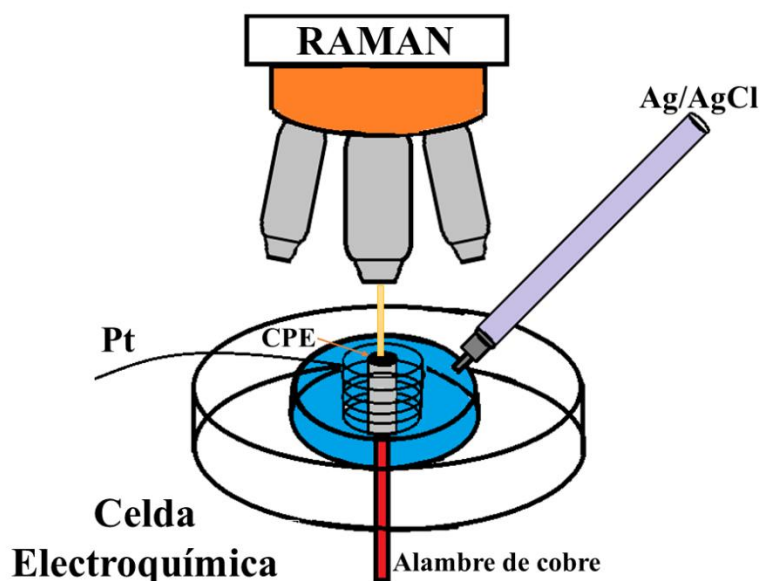


Figura 5. Configuración para los ensayos de espectroscopia Raman in situ con CPE

5.2.6 Ensayos iniciales de lixiviación con mineral sulfuroso.

Se realizó una lixiviación inicial de una muestra de concentrado mineral aurífero sulfuroso (CMS) con solución amoniacal de tiosulfato para evaluar la corrosión de las fases del mineral. En estos experimentos se utilizó una relación de masa líquida a sólida de 2:1. En primer lugar, se realizó un pretratamiento de oxidación en una solución de hidróxido de amonio compuesta de $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ y $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La solución de oxidación (4000 mL) y el mineral (2000 g) se colocaron en una celda de material polimérico cerrada (5000 mL) durante 14 horas burbujeo de aire. Posteriormente, la solución amoniacal se ajustó con la adición de tiosulfato de amonio ($\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 mol L^{-1}) y EDTA (0.025 mol L^{-1}), mientras que el pH se ajustó entre 10.3 y 10.4 con amoniaco en solución al 25%. El sistema solución-mineral, se dejó en agitación mecánica durante 24 horas más a 400 rpm. Los experimentos de lixiviación se realizaron a temperatura ambiente. Al final de la prueba, la solución se filtró y el mineral se lavó con agua destilada, el residuo del mineral se secó en una mufla a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y se almacenó

en una bolsa hermética. Se analizó la cantidad de disolución de oro en una muestra de la solución final de lixiviación y el residuo sólido se analizó por SEM-EDS.

5.3 Mecanismo de oxidación de pirita (Py) en solución de tiosulfato por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Espectroscopia Raman in Situ

5.3.1 Electrodo de Pasta de carbono con pirita (CPE-Py) y Electrolito

La evaluación del mecanismo de la disolución de minerales sulfurosos en soluciones de tiosulfato fue realizada mediante el uso de técnicas electroquímicas y espectroscopia Raman in situ. Para ello se escogió una muestra de pirita (FeS_2) como sulfuro representativo puesto que éste normalmente se encuentra en alta proporción en los minerales que acompañan al oro y más concretamente en la muestra de mineral escogida para este estudio (CMS). En el estudio se utilizó un electrodo de pasta de carbono con pirita de alta pureza disuelta (CPE-Py) según el procedimiento descrito en el numeral 5.2.1 y 5.2.2.

Los ensayos se realizaron con una solución de tiosulfato amoniacal compuesta de $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ a un pH entre 10.3 - 10.5. No se utilizó iones cobre (II) y EDTA para evitar interacciones entre iones de metales pesados y el EDTA, así como disminuir la generación de especies por la degradación de tiosulfato por el efecto del cobre(II) y así medir los productos de la oxidación de la pirita.

5.3.2 Curvas de polarización y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Se realizaron curvas de polarización y las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en una celda de vidrio convencional de tres electrodos incorporando un contraelectrodo de varilla de grafito (superficie de 510 mm^2) y un electrodo de referencia Ag/AgCl ($3.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$), como se mostró en la **Figura 4**. Como electrodo de trabajo se utilizaron electrodos de disco rotatorio de pasta de carbono con pirita (RDE – CPE-Py) descritos anteriormente (5.2.1 y 5.2.2). Los potenciales fueron convertidos a la escala estándar de electrodos de hidrógeno (SHE), asumiendo que el electrodo Ag/AgCl tiene un potencial de 0.209 V contra el SHE. Todos los potenciales reportados aquí corresponden a la escala SHE.

La curva de polarización potencioestática se obtuvieron tomando como referencia el potencial en circuito abierto (OCP) y aplicando sobrepotenciales de -90 mV , -60 mV , -30 mV , 0 mV , 30 mV , 60 mV , 90 mV , 120 mV , 150 mV , 200 mV , 250 mV , 300 mV , 350 mV , 400 mV , 450 mV y 500 mV . Al comienzo de cada prueba, el sistema se estabilizó durante 1 hora en el potencial de circuito abierto (OCP). Cada valor de sobrepotencial se aplicó durante 600 segundos. Además, se realizó una polarización con un electrodo de pasta de carbono sin pirita como línea base.

De la misma manera, se midieron las curvas de polarización en condiciones hidrodinámicas vs. OCP a diferentes velocidades de rotación, desde 100 rpm hasta 4225 rpm .

Al final de cada polarización, se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con una amplitud de mV y frecuencias entre 100 kHz y 1 mHz (impedancias entre -90 mV a 300 mV) y 100 kHz a 0.3 mHz (impedancias $> 350 \text{ mV}$). Antes de cada medición de impedancia se estabilizó el OCP mínimo por 1 hora.

Las mediciones se realizaron con un potenciostato/galvanostato 302N Autolab (Metrohm Autolab) controlado con el software NOVA 1.11. Las curvas de polarización se realizaron primero en modo potenciostático y luego a diferentes velocidades de rotación.

Igualmente, se realizaron ensayos de espectroscopia Raman in situ con electrodo de pasta de carbono con pirita (CPE-PY) en solución $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$ a un pH 10.3 para identificar los productos formados en la superficie y proponer un mecanismo de oxidación anódico de la pirita.

5.4 Estudio de las condiciones óptimas en la disolución de oro de un concentrado mineral sulfuroso con tiosulfato amoniacal

Toda la parte experimental de esta sección, se llevó a cabo en el laboratorio de Hidrometalurgia de la Escuela de Ingeniería y Tecnología de la Información de la Universidad de Murdoch (Perth - Australia)

5.4.1 Homogenización y determinación de tamaño de partícula (P_{80}) del concentrado de mineral sulfuroso.

Homogenización: Se partió de una muestra de 5.0 Kg de un concentrado de mineral sulfuroso pasante malla tyler 200 (F_{100} = material de alimentación). Esta muestra fue cuarteada y dividida 3 veces en un divisor (cortador) rotativo para asegurar una consistencia homogénea del tamaño de molienda. El concentrado se fraccionó en muestras de 625 g para su almacenamiento en bolsas de cierre hermético. Luego, una muestra de 625 g fue dividida usando un divisor (cortador) Riffle para tomar una muestra de 50 g para el análisis de distribución de tamaño de partícula, P_{80} .

Determinación de tamaño de partícula (P₈₀): El análisis del tamaño de partícula se realizó con una muestra de 50 g del concentrado previamente homogenizado. Primero, se llevó a cabo un cribado húmedo para serie de mallas tyler 115, 170, 250 y 325. Después del cribado húmedo, cada fracción se filtró por separado en papel filtro pre-pesados, se lavaron con metanol, se secaron a 50 °C en una mufla x 24 horas y se pesaron al final. Luego, se realizó una separación de partículas por un elutriador (cyclosizer) con ciclones para los tamaños de 33.1 µm, 23.9 µm, 16.4 µm, 11.9 µm y 9.0 µm, registrando cada fracción de tamaño. Utilizando los resultados, se calculó el porcentaje retenido para cada tamaño. El tamaño pasante acumulado (%) se graficó contra el tamaño de partícula, para leer el tamaño de paso del 80 % (P₈₀) en la curva de distribución de tamaño resultante

5.4.2 Prueba de lixiviación diagnóstica (“Diagnostic Leaching Test- DLT”)

La prueba de lixiviación diagnóstica (“Diagnostic leaching test - DLT”), es una técnica analítica muy útil para evaluar de qué manera está asociado el oro dentro de un mineral compuesto por varias fases y determinar su refractariedad. Para este diagnóstico, se realiza una lixiviación secuencial de una muestra de mineral de oro con reactivos cada vez más fuertes, dando como resultado una evaluación del comportamiento del oro dentro de la muestra [94]–[98]. El procedimiento para la prueba de lixiviación diagnóstica seleccionado para caracterizar el mineral refractario de interés, se describe en las siguientes etapas y las condiciones de cada una se presentan en la *Tabla 5*.

Etapas 1: Cianuración: El mineral concentrado se lleva a cianuración para determinar el oro lixiviable con cianuro. Terminado el tiempo de cianuración, se filtra el mineral, se recoge el filtrado para realizar análisis por ICP de Au y otros elementos de interés. El residuo se lava tres veces con agua des-ionizada y etanol. Se deja secando en una mufla a 50 °C por 24 horas. Finalizado el tiempo de secado, se pesa el mineral para determinar pérdidas de masa y el residuo se utiliza para la siguiente etapa del ensayo diagnóstico. El oro recuperado durante la Etapa 1 no se considera refractario.

Etapa 2: lixiviación ácido oxidativa (A): El residuo de la etapa 1, se lleva a una lixiviación ácido oxidativa (A) con ácido clorhídrico para disolver los minerales de sulfuro como galena, calcita, dolomita, pirrotita, hematita y liberar el oro que pueda estar asociado en estas fases. Terminado el tiempo de lixiviación, se realiza el mismo procedimiento de filtrado, lavado y secado realizado de la etapa 1.

Etapa 3: Cianuración. Se repite el procedimiento de la etapa 1 de cianuración con el residuo de la etapa anterior.

Etapa 4: lixiviación ácido oxidativa (B). El residuo de la etapa anterior, se lleva a una lixiviación ácido oxidativa (B) con ácido sulfúrico para disolver minerales como esfalerita, sulfuros de cobre, pirita lábil y liberar cualquier oro que pudiera estar asociado en estas fases. Terminado el tiempo de lixiviación, se realiza el mismo procedimiento de filtrado, lavado y secado realizado de la etapa 1.

Etapa 5: Cianuración. Se repite el procedimiento de la etapa 1 de cianuración con el residuo de la etapa anterior.

Etapa 6: lixiviación ácido oxidativa (C). El residuo de la etapa anterior, se lleva a una lixiviación ácido oxidativa (C) con ácido nítrico para disolver minerales como pirita, arsenopirita, marcasita y liberar cualquier oro que pudiera estar asociado en estas fases. Terminado el tiempo de lixiviación, se realiza el mismo procedimiento de filtrado, lavado y secado realizado de la etapa 1.

Etapa 7: Cianuración. Se repite el procedimiento de la etapa 1 de cianuración con el residuo de la etapa anterior.

Después de completar la última cianuración, se realiza un balance metalúrgico para determinar la distribución del oro recuperado durante cada etapa del diagnóstico. El oro

extraído durante las etapas de lixiviación ácido oxidativas, indica los minerales con los que se encuentra asociado el oro. El oro que queda en el residuo de lixiviación ácido oxidativa (C) es muy probable que esté encapsulado y se considera No-lixiviable

Tabla 5. Condiciones para la prueba de lixiviación diagnostica del mineral refractario.

Etapa	Reactivo	Parámetro de lixiviación	Mineral susceptible de ser destruido
1. Cianuración	NaCN [2.0 g/L]	48 h, 30% solidos pH 10.5	Oro
2. Lixiviación ácida A	HCl [1:1 – 18%]	6 h, 30% solidos	Galena (calcita, dolomita, pirrotita, hematita)
3. Cianuración	NaCN [2.0 g/L]	48 h, 30% solidos pH 10.5	Oro
4. Lixiviación ácida B	H ₂ SO ₄ [1:1 – 50 %]	6 h, 30% solidos	Sulfuros de Cu y Zn, pirita lábil
5. Cianuración	NaCN [2.0 g/L]	48 h, 30% solidos pH 10.5	Oro
6. Lixiviación ácida C	HNO ₃ [1:1- 35%]	6 h, 30% solidos	Pirita, arsenopirita (marcasita)
7. Cianuración	NaCN [2.0 g/L]	48 h, 30% solidos pH 10.5	Oro

La prueba de lixiviación diagnostica, se llevó a cabo mediante ensayos de lixiviación en botella agitadas en rodillos. Las soluciones se prepararon en balones volumétricos prepesados para determinar con precisión su densidad. Cada ensayo de lixivación se realizó con las condiciones detalladas en la **Tabla 5**. Las botellas vacías de 250 mL y papeles filtro se pesaron previamente para realizar balance de masa. La muestra de mineral y 140 mL de cada

solución, se adicionaron a botellas de plástico de 250 mL. Se tapó la botella y se agitó vigorosamente durante 1 minuto para homogenizar el mineral con las soluciones. La masa inicial de la botella con la solución y el sólido se registró para el balance de masa. Después, la botella de plástico se colocó dentro de un frasco de vidrio más grande en un par de rodillos y se inició el temporizador hasta completar el tiempo de lixiviación, donde se detuvo la agitación. Se pesó la botella para determinar la masa final de lodo. La solución se filtró con un embudo Büchner. Se tomó una muestra de 25 ml de la solución del vaso de precipitados para análisis de metales disueltos. El sólido en el embudo se enjuagó 3 veces con agua desionizada y una vez con etanol. Las muestras sólidas se secaron en un horno a 50°C durante 24 h y luego se pesaron para determinar alguna pérdida de sólidos en cada. Una muestra de sólidos y de solución se prepararon y se analizaron para determinar el porcentaje de disolución de Au, Ag, Cu, Fe, Pb u otros elementos.

5.4.3 Ensayos de lixiviación del mineral sulfuroso con diferentes condiciones en la solución de tiosulfato

Para los ensayos de lixiviación con el concentrado de mineral sulfuroso (CMS), se utilizó un reactor cerrado con aspas de agitación ubicado en el laboratorio de Hidrometalurgia de la Universidad de Murdoch (Perth - Australia). Se definieron diferentes concentraciones con soluciones de tiosulfato y condiciones según se lista en la *Tabla 6*

Tabla 6. Condiciones para ensayos de lixiviación del mineral refractario con soluciones de tiosulfato. Concentración de reactivos en mol L⁻¹, peso del mineral (Min.) en % y O₂ en ml/min.

Ensayo/Lixiviación	No.	S ₂ O ₃	CuSO ₄	EDTA	NH ₃	SO ₄ ²⁻	Min.	O ₂
1. Preoxidation en NH ₃ con O ₂ -	T1F				1.0	0.5	30	100
2. Tiosulfato (NH ₄) sin EDTA	T1E	0.20	0.05		0.60		30	
3. Tiosulfato (NH ₄) con EDTA	T1H	0.20	0.05	0.025	0.60		30	
4. Tiosulfato (NH ₄) con preoxidación x 2h	T7H	0.20	0.05	0.025	0.60		30	100
5. Tiosulfato(Na)	T2H	0.10	0.01		1.0	0.5	30	
6. Tiosulfato(Na) con preoxidación x 2h	T3H	0.10	0.01		1.0	0.5	30	100
7. Tiosulfato (Na) con EDTA	T4H	0.10	0.01	0.025	1.0	0.5	30	
8. Tiosulfato (Na) sin Cu y preoxidación 2h	T5H	0.10		0.025	1.0	0.5	30	100
9. Cianuración [0.1] y O ₂ x 6h	T6H						30	100
10. Cianuración [0.1] y O ₂ x 2h	T8H						30	

- Tomar muestras a 0 min, 30 min, 1h, 2h, 4h, 6h, 24h. Registrar masa
- Medir: Eh (Pt/Au/Ag/Cu versus RE: Hg/HgSO₄), pH y temperatura.
- Realizar análisis a cada muestra por ICP: Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Sb, Bi, As, Fe y cualquier otro metal.
- *Lixiviaciones hasta 7 horas

Procedimiento para ensayos de lixiviación agitadas con CMS:

Se preparó y reservó 1.0 L solución madre (1) compuesta por 0.6 mol L⁻¹ NH₃; 0.05 mol L⁻¹ CuSO₄ y 0.02 mol L⁻¹ EDTA a pH 10.0 (o sin alguno de estos reactivos según lo establecido en la **Tabla 6**). Se pesaron por separado la cantidad de tiosulfato y el concentrado de mineral según condiciones establecidas (**Tabla 6**). Se pesaron y registró la masa de papeles filtro y el reactor (1 L) vacío para la lixiviación. Se ubicó el reactor en balanza, se taró y se adicionó la muestra (30 % w/w) del concentrado del mineral sulfuroso (CMS). Se volvió a tarar el reactor y se adicionó 500 g de la solución madre. Se pesó y registró el peso del sistema. Se conectó

el reactor al control de agitación y se tapó con la cubierta que contenía las aspas de agitación. Se inició el agitador ajustando su velocidad a 750 rpm utilizando un rotámetro óptico y se dejó en agitación por 5 minutos aprox. Se midió y ajustó el pH con solución de NH_3 al 25 % a un valor entre 10.2 a 10.3 aprox., si era necesario. Se midieron y registraron condiciones (en agitación): pH, temperatura y potenciales (Eh) respecto a electrodos macizos (alambres) de Pt, Ag, Au, Cu contra un electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 (sat.). Se detiene la agitación, se pesó el reactor con solución más la muestra del mineral y se registró el peso. Se adicionan los gramos de tiosulfato para completar una solución 0.2 mol L^{-1} de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Se adiciona aditivo u otro reactivo si es necesario. Se taró el reactor con solución y mineral y se adicionó solución madre hasta completar 800 g en el sistema: reactor + solución madre + muestra de mineral + tiosulfato y/o aditivo). Se llevó de nuevo el sistema a agitación (750 rpm aprox.) y se inició el tiempo de lixiviación (cronometro). Después de unos 5 min aprox., se midió y registraron las condiciones (en agitación): pH, temperatura y potenciales (Eh) respecta a electrodos macizos (alambres) de Pt, Ag, Au, Cu contra un electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 (sat.). Después de 30 minutos iniciales, se extrajo una muestra de 30 mL del lodo del reactor usando una jeringa de 50 mL con una manguera plástica de 7 cm de longitud. La muestra se filtró rápidamente utilizando un embudo Buchner y un papel filtro pre-pesado. La solución filtrada se recogió en un vaso de precipitados de 50 mL. Se pipeteó una muestra de solución de 10 mL a un tubo falcon de 15 mL. La masa de la solución extraída se registró para calcular la densidad de la solución. Los sólidos se lavaron 3 veces con agua y una vez con etanol y luego se secaron a 50°C durante 24 horas. Se volvió a pesar el reactor y se registró su masa. Luego se midió y registró el pH, la temperatura y los potenciales. El pH se volvió a ajustar a 10 con una solución de NH_3 al 25 % a un valor entre 10.2 a 10.3 aprox., si es necesario y se registró esta masa. Estos pasos se repitieron para cada punto de la muestra durante 24 horas (según la **Tabla 6**).

5.4.4 Preparación de muestras para análisis por Espectroscopia de Plasma Acoplado Inductivo (ICP), absorción atómica y ensayo al fuego.

Sólidos: Muestras de residuos de cada prueba de lixiviación se pulverizaron en un pulverizador de anillo. El tazón del pulverizador se limpió con basalto tres veces después de cada muestra para minimizar la contaminación. Luego, se enviaron muestras sólidas para ensayo al fuego (Ultratrace for Fire) para determinar el Au, y digestión en agua regia para análisis con ICP-MS para determinar Au, Ag, Cu, Pb, Fe u otros.

Análisis de la soluciones: Se pipeteó una muestra de 10 mL de cada solución después de la lixiviación filtrada y se adicionó a un vaso de 50 mL. Se agregaron 5 mL de agua desionizada seguida de 2 x 2.5 mL de alícuotas de 30% H_2O_2 . Las soluciones reaccionaron durante 60 minutos para oxidar los compuestos de polisulfuro en sulfato. Luego, se adiciona una muestra de 5 mL de HCl concentrado seguido de 2.5 mL de HNO_3 al 70%. Calentar la solución hasta ebullición por unos 20 minutos en una plancha de calentamiento para asegurar que todo el oro se redisolvió como cloruro de oro. Dejar evaporar para reducir el volumen entre 10-15 mL. Se deja enfriar y se transfiere cuidadosamente en un balón volumétrico de 25 mL y se afora con agua desionizada. Se toma dos alícuotas de 2.5 mL y se llevan balones volumétricos de 25 mL cada uno. Aforar un balón con solución HNO_3 al 2.0 % y el otro con HCl al 2.0 %. Transferir las soluciones a tubos falcon para realizar análisis de elementos por ICP y/o AAS.

5.5 Análisis de la degradación y regeneración de la solución de tiosulfato

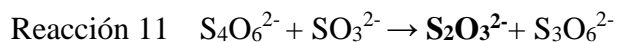
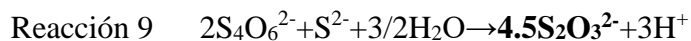
El ion tiosulfato se puede oxidar a tritronatos, tetratronatos, sulfitos y sulfato. Las especies formadas por la oxidación del ion tiosulfato, son consideradas metaestables que se transforman a especies más estables como sulfito y sulfato. Para determinar la degradación de tiosulfato en los diferentes ensayos e lixiviación realizados durante el desarrollo experimental de la tesis, se utilizó el método de titulación yodométrica y análisis por

cromatografía líquida (HPLC); para realizar mediciones de la concentración del tiosulfato, sulfito y sulfato. Igualmente, se plantean varios ensayos para evaluar la regeneración de soluciones de tiosulfato reutilizadas adicionando sulfuro, sulfito, carbonato y fosfato a la solución y valorar su eficiencia en posteriores ensayos de lixiviación. La selección de estos aditivos se realizaron según reportes de literatura (*Tabla 2*) y como podrían regeneran las especies formadas por oxidación de tiosulfato según reacciones reportadas (*Tabla 3*, [12])

5.5.1 Regeneración en Azufre, sulfuro y sulfito

Para los ensayos de regeneración de azufre elemental, se utilizó una solución de tiosulfato previamente llevada a lixiviación de mineral refractario y de concentración conocida (Titulación yodométrica). Se utilizaron alícuotas de 50 ml.

Asumiendo que todo el tiosulfato se degradó como tetrionato ($S_4O_6^{2-}$) y tritronato ($S_3O_6^{2-}$), se plantea regenerar con la adición de sulfuro de sodio (Na_2S) y sulfito. Primero adicionando una cantidad estequiométrica de sulfuro para regenerar el tetrionato (Reacción 9) y otra cantidad para regenerar el tritronato (Reacción 10). Adicionalmente, se realizó ensayos de regeneración adicionando sulfito (sulfito de sodio heptahidratado y metabisulfito) el cual también se ha reportado que transforma el tetrionato a tiosulfato (Reacción 11). Después de cada adición, se llevó la solución a un baño maría en agitación constante por 3 horas. Al finalizar el ensayo, se realizó una titulación yodométrica para análisis del ion tiosulfato.



5.5.2 Lixiviación con carbonatos y fosfatos.

Para el análisis de estabilización y regeneración del tiosulfato con carbonato y sulfato, se realizaron ensayos de lixiviación con muestras del concentrado de mineral sulfuroso (CMS) de acuerdo al procedimiento de lixiviación descrito en el apartado 5.4.3. Se utilizaron soluciones de tiosulfato amoniacal con cobre, EDTA ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$) y el aditivo correspondiente. Se utilizó $0.1 \text{ mol. L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ y 0.1 mol. L^{-1} y Na_2CO_3 . El ensayo se dejó durante 24 horas, tomando muestras a 30 min, 1h, 2h, 4h, 6h, 8h y 24 h para realizar análisis de disolución de oro por FRX, así como tiosulfato, sulfito y sulfato cromatografía líquida (HPLC).

6 Resultados y análisis

6.1 Estudio termodinámico

El análisis termodinámico basado en las constantes de estabilidad se realizó usando el software de uso libre *MEDUSA* (*'Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms'*) [99].

Para la simulación de los diferentes diagramas, el software MEDUSA incluye una base de datos, HYDRA, con las reacciones de equilibrio y constantes de estabilidad para la formación de complejos. Otras constantes de estabilidad para algunos complejos que se forman entre los iones de los diferentes componentes de la solución de tiosulfato y que se utilizaron para completar la base de datos son listado en la Tabla 7. Dichos valores fueron tomados de la literatura [14], [100].

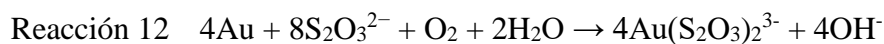
Tabla 7. Constantes de estabilidad de los complejos formados en solución de tiosulfato con iones Au^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y EDTA [13].

Especie	Log K_f	Especie	Log K_f
$\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$	29.0	$\text{Cu}_2\text{O}_{(c)}$	7.22
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	29.4	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	15.10
$\text{Au}(\text{OH})_3$	-43.0	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	16.54
$\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$	18.78	$\text{CuO}_{(cr)}$	-7.675
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	12.5	CuS_2O_3^-	10.35
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	7.45	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	13.33
Cu^+	2.83	$\text{Cu}(\text{HEDTA})$	24.12

6.1.1 Influencia del pH y E_{SHE} sobre la especiación química para el sistema Au^+ , $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y EDTA.

Uno de los aspectos más importantes para iniciar el estudio del sistema de lixiviación con solución de tiosulfato, fue definir las condiciones como concentración de los componentes del electrolito, potenciales y rango de pH donde se formarán los diferentes complejos y especies del electrolito. De la revisión del estado del arte (*Tabla 1*), se encontró un electrolito característico utilizado para las soluciones de lixiviación con tiosulfato compuesto por los iones $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 . Entre los estudios realizados para lixiviar minerales auríferos, se resaltan las investigaciones adelantadas por Alonso y colaboradores [49], [50], [100], donde se utilizó una solución amoniacal de tiosulfato para la lixiviación de plata, obteniendo una buena estabilidad de la solución, así como diferentes condiciones a partir de simulaciones termodinámicas adicionando EDTA como estabilizador de ion Cu^{2+} a la solución de tiosulfato. A partir de esta revisión, se definió un electrolito base compuesto por 0.2 mol L^{-1} $S_2O_3^{2-}$, 0.05 mol L^{-1} Cu^{2+} , 0.6 mol L^{-1} NH_3 y 0.025 mol L^{-1} EDTA, como para realizar diferentes ensayos experimentales durante este trabajo, iniciando con predicciones termodinámicas donde además se tiene en cuenta el ion Au^+ en solución.

En la *Figura 6* se presentan dos diagramas de distribución de especies de oro para el sistema de iones de Au^+ , $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y EDTA. En la Figura 6 a), donde solo coexisten Au^+ , $S_2O_3^{2-}$, se observa el predominio del complejo oro (I)-tiosulfato $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ a concentraciones de tiosulfato mayores de 0.001 mol L^{-1} ($\log[S_2O_3^{2-}]_{TOT} > -3$) y el cual es independiente del pH. El complejo oro-tiosulfato se presentan por la oxidación del oro en solución de tiosulfato de acuerdo a la Reacción 12; sin embargo, la cinética de reacción es baja [16].



Por otro lado, cuando se tiene un sistema compuesto Au^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y EDTA las regiones de estabilidad o predominio de las especies de oro cambian Figura 6 b). Con la presencia de amoníaco, se forma el complejo diamina de oro (I) $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ y se distribuye en todo el rango de pH con el complejo tiosulfato de oro(I) $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Hasta un pH de 8.5 aproximándose y concentraciones de tiosulfato mayores de 0.001 mol L^{-1} ($\log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{TOT}} > -3$), el complejo tiosulfato de oro (I) es la especie predominante. A partir de valores de pH mayores de 8.5, la frontera de predominio cambia aumentando la zona de predominio del complejo diamina de oro (I) Figura 6 b). Estos dos complejos, son esenciales en el proceso de oxidación de oro con soluciones de tiosulfato amoniacal como se ha indicado según la Reacción 1 y Reacción 2.

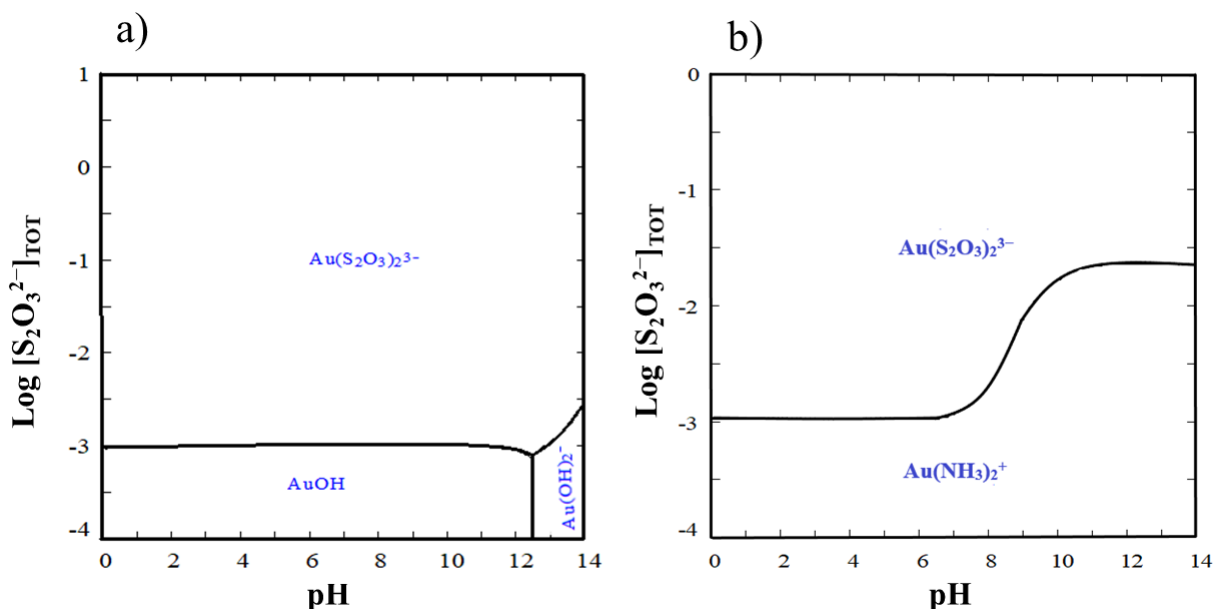
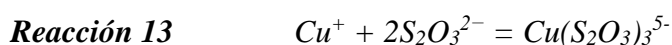


Figura 6. Diagramas de distribución de especies de oro y cobre expresada como $\text{Log} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{TOT}}$ en función del pH de los sistemas a) $0.001 \text{ mol L}^{-1} \text{ Au(I)}$, $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$ y b) $0.001 \text{ mol L}^{-1} \text{ Au(I)}$, $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$, a 25° C .

Ahora, el aumento de la disolución de oro en soluciones de tiosulfato amoniacal catalizado con cobre (II), ha sido establecido a la estabilización del Cu(II) por el amoníaco mediante la formación del complejo tetramina de cobre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ que participa en la reacción de

oxidación de oro (Reacción 1)[32], [101]. Por lo tanto, es necesario elegir las condiciones para favorecer y mantener la formación del complejo tetramina de cobre de cobre (II). En la Figura 7, se presentan los diagramas de distribución de especies cobre en función de la concentración de tiosulfato y del pH. En la Figura 7 a), se muestran las zonas de predominio donde da la formación de especies de Cu(I) y Cu(II) para el sistema Au^+ , $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} ; donde se encuentran óxidos y sulfuros de cobre, así como la especie Cu(I)-tiosulfato $[Cu(S_2O_3)_3^{5-}]$ que se presenta por la reducción de cobre (II) y la interacción con $S_2O_3^{2-}$ (Reacción 3 y Reacción 13), lo cual no es conveniente en la estabilidad de la solución de lixiviación [29].



Cuando se adiciona amoníaco en solución Figura 7 b), se observa una zona de predominio donde se promueve la formación del complejo tetramina de cobre(II) $[Cu(NH_3)_2^+]$ en un rango de pH entre de 8.9 a 9.9. Este complejo es esencial en la reacción de oxidación de oro (Reacción 1). A valores de pH menores a 8 y mayores a 10.0, sigue presentando el predominio de óxidos de cobre, no convenientes en la disolución de oro[102]. Con el fin de mejorar la estabilidad del Cobre (II) en el sistema de lixiviación con tiosulfato amoniacal con cobre, varios autores han empleado aditivos como el EDTA para complejar con el ion Cu^{2+} [22], [36], [48].

En la Figura 7 c), se encuentra el diagrama de especies de cobre cuando se adiciona EDTA en el sistema Au^+ , $S_2O_3^{2-}$, NH_3 , Cu^{2+} . En este diagrama, aparece una zona de predominio del complejo $Cu(EDTA)^{2-}$ a pH entre 8.0 a 9.5 y una zona de predominio del complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ a pH entre 9.5 y 10.5 (Figura 7 c); en estos rangos de pH los complejos de Cu(II) son independientes de la concentración de tiosulfato. Ahora, las formaciones de óxidos de cobre se dan a valores de pH menores a 8.0 o superiores a 10.5.

El potencial, es otro parámetro que influye en el equilibrio e interacción entre los iones del sistema Au^+ , $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y EDTA. En la **Figura 8** , se observan los diagramas ESHE –

pH para las especies de oro y cobre. Si el potencial en un sistema de lixiviación con solución de tiosulfato amónico y cobre son demasiado bajos (< 0.0 V), el oro permanece sin disolver (*Figura 8 a*) en todo el rango de pH de 0-14 y el cobre precipitará como cobre metálico (*Figura 8 b*).

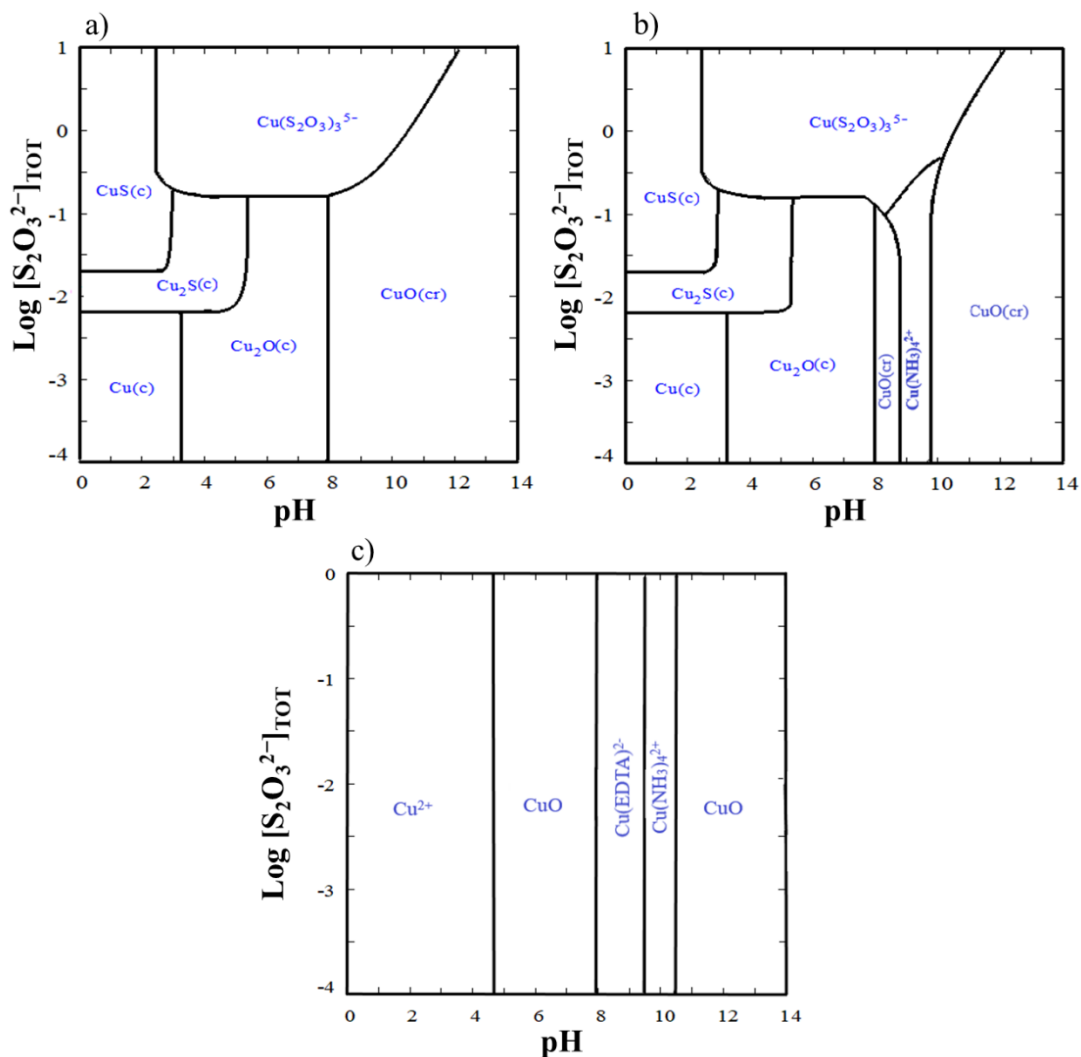


Figura 7. Diagramas de distribución de especies de cobre expresada como $\text{Log} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{TOT}}$ en función del pH para $0.001 \text{ mol L}^{-1} \text{ Au(I)}$, $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ a 25°C , de los sistemas a) Au(I) , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , b) Au(I) , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y c) Au(I) , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y EDTA.

A potenciales mayores a 0.0 V (**Figura 8 a**), el complejo tiosulfato de oro (I) es la especie más estable hasta un pH de 8.5 aproximadamente; a partir de un pH > 8.5 predomina el complejo diamina de oro (I). Este comportamiento, está de acuerdo con los resultados encontrados por Zipperian y colaboradores [101]; quienes además dedujeron la relación del amoníaco en la estabilidad de estos complejos. A valores de pH mayor a 8.5 y concentración de amoníaco mayor a 0.1 mol L⁻¹; cuando el NH₄⁺ se convierte en NH₃, predomina el complejo diamina de oro(I).

De otro lado, en la **Figura 8 b** se muestran las zonas de predominio para las especies de cobre, Cu(0)/Cu(I)/Cu(II), donde se puede observar a potenciales por encima de -0.28 V aprox., y pH entre 8.0 a 10.3 la formación de complejos de Cu²⁺(Cu(EDTA)²⁻ y Cu(NH₃)₄²⁺). Sin embargo, en este rango de pH se encuentra una zona a valores de pH entre 9.5 a 10.5 y E_{SHE} entre -0.15 a 0.0 V donde se forma el complejo diamina de cobre(I) [Cu(NH₃)₂⁺] según el equilibrio de la Reacción 14 [29]. De acuerdo a las anteriores condiciones, los complejos de cobre (II) son estables a potenciales mayores de 0.0 V y valores de pH entre 8.0 a 10.3.



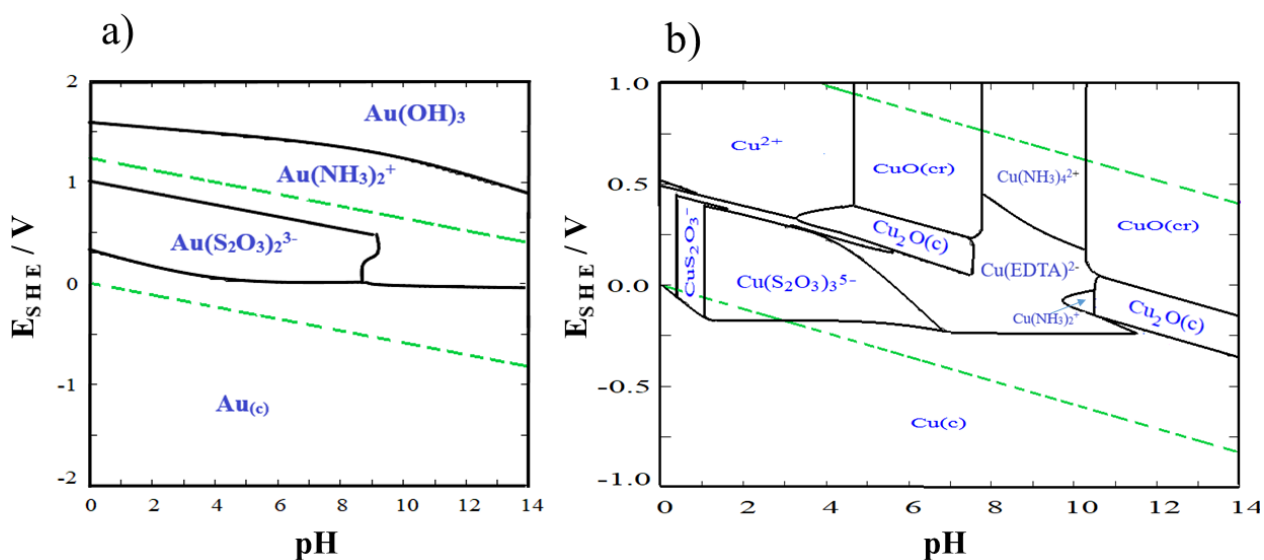


Figura 8. Diagramas E_{SHE} – pH para el predominio de a) especies de oro y b) especies cobre, en solución de $0.001 \text{ mol L}^{-1} \text{ Au(I)}$, $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ a 25°C .

Teniendo en cuenta estos resultados, la formación de los complejos de oro $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ y $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, aunque dependen de la concentración de tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) y de amoníaco; están influenciados principalmente por el pH y el potencial. Como se ha establecido en los mecanismo de reacción de oxidación de oro en soluciones de tiosulfato (Reacción 1 y Reacción 2), se requiere la presencia del complejo tetramina de cobre $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y/o la estabilidad de ion Cu^{2+} para catalizar la reacción de oxidación del oro. Como se mostró en los diagramas termodinámicos, esta condición se logra en un rango de pH entre 9.0 y 10.3 y potenciales mayores a 0.0 V.

6.1.2 Caracterización electroquímica de la solución de tiosulfato.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la sección 6.1.1, se estudió el efecto del pH y la concentración, evaluando el comportamiento electroquímico de soluciones de tiosulfato de sodio y amonio.

6.1.2.1 Efecto del pH de soluciones de tiosulfato por voltamperometría.

Por medio de la técnica de voltametría cíclica se evaluó el comportamiento electroquímico de soluciones de tiosulfato de sodio y amonio a valores de pH de 9.5, 10.0 y 10.5. Inicialmente se realizaron voltamogramas a electrolitos con iones de $S_2O_3^{2-}$; luego en electrolitos con iones de $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y finalmente en electrolitos con iones de $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y EDTA. La composición de cada uno según la **Tabla 4**. En estas condiciones, se exploraron las posibles reacciones que se puedan llevar a cabo en los barridos de potencial realizados. Se utilizó un electrodo de trabajo de Pt y referencia de Ag/AgCl.

En la **Figura 9** se muestran los voltamogramas obtenidos utilizando como electrolito soluciones de tiosulfato amonio (a, b y c) y con soluciones de tiosulfato de sodio (d, e y f).

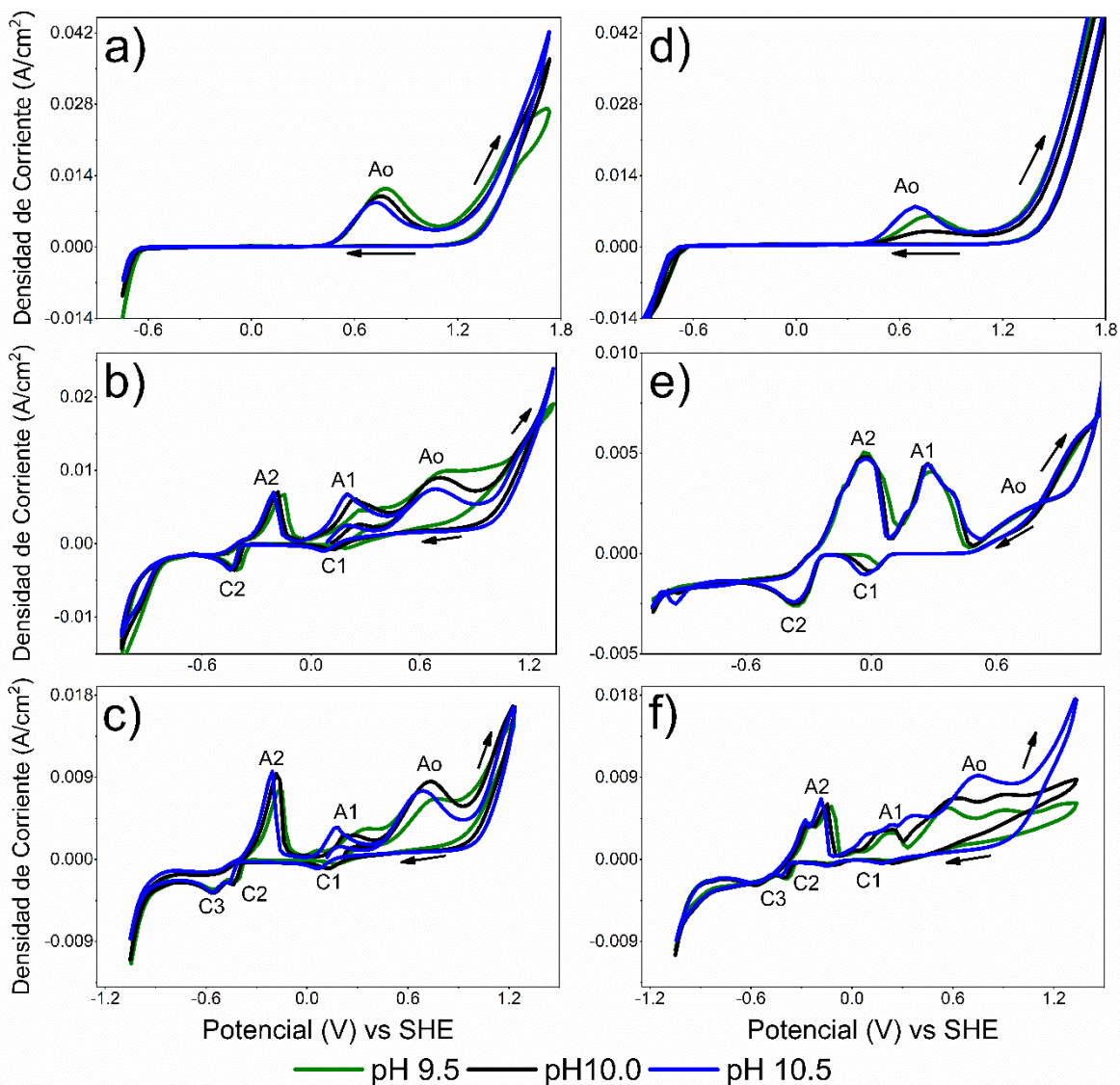


Figura 9. Voltamogramas cíclicos a diferente pH sobre electrodo de platino en soluciones de tiosulfato de amonio (a, b y c) y tiosulfato de sodio (d, e y f), con a) $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$; b) $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ y c) $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ y $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$, velocidad de barrido 10 mV/s y a 24°C

En los voltamogramas obtenidos (**Figura 9**), se encuentran respuestas o picos de oxidación y reducción de las especies alrededor de los mismos posición valores de potencial para los electrolitos con tiosulfato de amonio como para los electrolitos con tiosulfato de sodio. Sin

embargo, a lo largo de los diferentes ensayos los electrolitos con tiosulfato de sodio se desestabilizaban, dificultando el control de pH y se obtuvo mayores variaciones en las posiciones de las respuestas obtenidas para los diferentes valores de pH (*Figura 9 f*). Las diferencias en la estabilidad de las soluciones, observadas en la variación de las respuestas de los picos obtenidos en la soluciones de tiosulfato de sodio (*Figura 9 d, e y f*) respecto a las de las soluciones de tiosulfato amonio (*Figura 9 a, b y c*); pueden estar influenciadas por el tipo catión asociado a la sal de tiosulfato. Según estudios de Chandra y Wang [103], [104], la reacción electroquímica de una solución puede variar según el catión asociado al tiosulfato debido a las constantes de disociación de los iones alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+) o el ion amonio (NH_4^+). Feng y Deventer, demostraron una mayor probabilidad de formación de pares iónicos al utilizar soluciones con tiosulfato amonio que con tiosulfato de sodio, lo anterior facilitando la oxidación de oro con mejor estabilidad en las reacciones de la solución [37].

De manera similar, Senanayake presentó la importancia y rol de cada una de los cationes asociados a la sal de tiosulfato (NH_4^+ , K^+ , Na^+) en la estabilización de productos de oxidación intermedia durante la oxidación anódica del oro; encontrado que la formación de intermedios de oro más estables según el tipo de tiosulfato en el siguiente orden: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 \gg \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [30], [105]. Donde la estabilidad de las reacciones es dependiente de la concentración de ligandos libres en la solución de tiosulfato, las constantes de equilibrio, basicidad y acidez de Lewis de los cationes. Dependiendo de la acidez de Lewis o duro o blando (Softness, *Tabla 8*), el catión (M^{z+}) favorece la reacción anódica del oro debido a la adsorción del par iónico $\text{AuS}_2\text{O}_3\text{M}^{-2+z}_{(\text{ads})}$; como resultado se minimiza la oxidación o degradación del tiosulfato y el oro se disolviendo como $\text{AuS}_2\text{O}_3\text{M}^{-1+z}_{(\text{ads/aq})}$ para luego formarse en $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ en solución [32]. En este caso, el catión NH_4^+ presenta una mayor acidez de Lewis que el catión Na^+ . Lo anterior está en concordancia con el rango de pH establecido en la sección 6.1.1, donde se evidenció por medio de los diagramas termodinámicos la zona de estabilidad requerida para favorecer la formación de especies e intermedios involucrados en la disolución de oro, establecida en un rango de pH entre 9.5 a 10.5 y la cual está afectada por la variación de la proporción $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Tabla 8. Constantes de equilibrio de sales de tiosulfato [31].

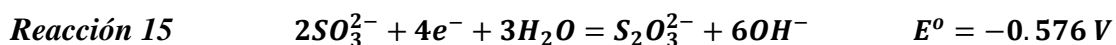
Equilibrio	Log $K_{n=1,2}$ a 25 C°	Softness del catión	Acidez de Lewis del catión
$Na^+ + S_2O_3^{2-} = NaS_2O_3^-$	0.68	- 0.60	0.89
$NH_4^+ + S_2O_3^{2-} = NH_4S_2O_3^-$	0.93	- 0.60	0.98
$K^+ + S_2O_3^{2-} = KS_2O_3^-$	1.0	- 0.58	0.85
$Ca^{2+} + S_2O_3^{2-} = CaS_2O_3^0$	1.90	- 0.66	3.54

Así mismo, la estabilidad del pH de la solución por el tipo de sal de tiosulfato utilizada; ha sido respaldada por el fuerte equilibrio formado entre el amonio y el amoniaco ($NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$, $pK_a = 9.25$) debido al efecto amortiguador del sistema NH_4^+/NH_3 al utilizar tiosulfato de amonio [37], [106]. Este efecto buffer es favorecido en un pH entre 9.5 a 10.5 ([31]). Otro beneficio derivado del efecto amortiguador del sistema NH_4^+/NH_3 , es la estabilidad en el tiempo del potencial mixto en las soluciones de tiosulfato de amonio. El potencial mixto de la solución es determinado por el par redox Cu(II)/Cu(I), así como por la concentración constante de amonio [37]. Cuando se utiliza tiosulfato de amonio, se tiene una concentración constante en el tiempo de amoníaco libre (efecto buffer); garantizando la permanencia o formación del complejo oxidante $Cu(NH_3)_4^{2+}$ en la solución de lixiviación. En el caso del tiosulfato de sodio y calcio, la concentración de amoníaco libre se reduce por evaporación después de un largo período de lixiviación y por tanto afecta la estabilidad del tetramina de cobre ($Cu(NH_3)_4^{2+}$) [37].

De acuerdo a lo anterior y lo observado la **Figura 9**, las soluciones con tiosulfato de amonio presentan una mejor respuesta electroquímica y por tanto un efecto beneficioso comparado con el tiosulfato de sodio. Esto soportado en una mayor acidez de Lewis de los cationes $NH_4^+ > Na^+$, una mayor estabilidad en el potencial de solución, favoreciendo la formación de $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ que mejora la disolución de oro y una mayor estabilidad del pH

por el efecto buffer del sistema $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Con estas premisas, se estableció el electrolito con tiosulfato de amonio a pH :10.0 para hacer el análisis de las respuestas obtenidas (**Figura 10**). Además, es un valor de pH intermedio a el rango definido en el estudio termodinámico (sección 6.1.1), para evitar formación de óxidos de cobre a $\text{pH} < 9.5$ o $\text{pH} > 10.5$ (**Figura 8 c**).

La **Figura 10**, muestra los voltamogramas obtenidos en solución de tiosulfato de amonio a pH 10 y diferente composiciones de electrolito (**Tabla 4**). La caracterización electroquímica de los procesos de oxidación-reducción, se logró variando los componentes del electrolito para cada voltametría cíclica para individualizar las respuestas (picos) e identificar los procesos electroquímicos correspondientes a los que están asociados [3]. Con un electrolito compuesto por iones $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (**Figura 10 a**), se observa la aparición de un solo pico de oxidación (A0); el cual se relacionó a la degradación de tiosulfato a otros compuestos de azufre. La ubicación del pico A0 alrededor del $E_{\text{SHE}} = 0.71 \text{ V}$ sugiere que el proceso de oxidación predominante en este sistema, se asocia a la conversión de tiosulfato a sulfito según la Reacción 15 [107].



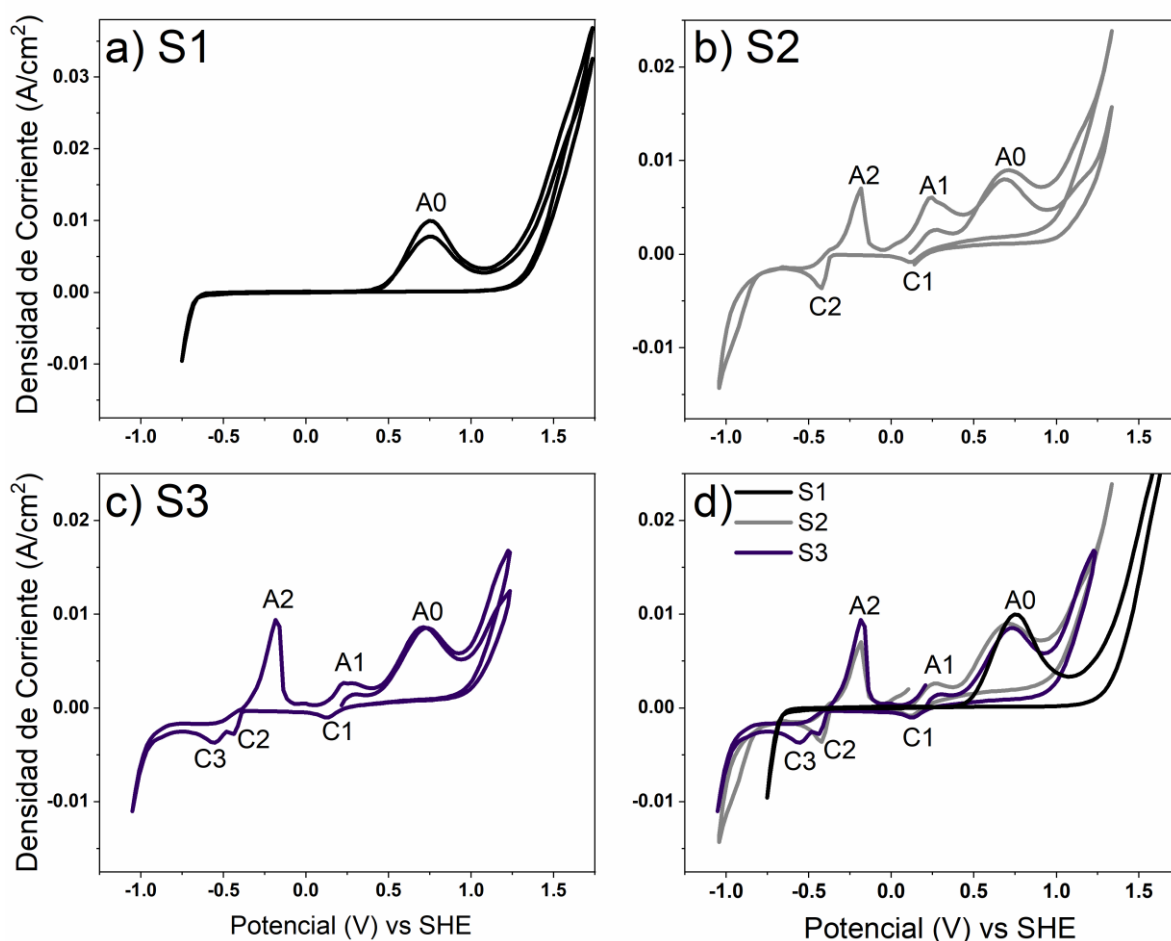
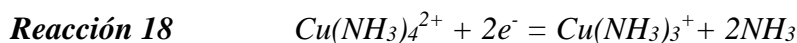
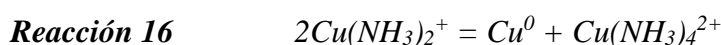


Figura 10. Voltamogramas cíclicos a pH 10.0 sobre electrodo de platino en soluciones de tiosulfato de amonio con a) S1: $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$; b) S2: $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ y c) S3: $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ y $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$, velocidad de barrido 10 mV/s y a 24° C .

Cuando se tiene un electrolito con iones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 **Figura 10 b)**, se observan la aparición de cuatro nuevos picos adicionales al A0; dos picos de oxidación denominadas como A1 ($E_{\text{SHE}} = 0.249$) y A2 ($E_{\text{SHE}} = -0.184$), y dos de reducción C1 ($E_{\text{SHE}} = 0.136$) y C2 ($E_{\text{SHE}} = -0.422$). El pico A2 fue asociado a la oxidación de Cu(0) a Cu(I) y el pico y A1 a la oxidación de Cu(I) a Cu(II) según la Reacción 16, Reacción 17 y Reacción 18 respectivamente [3]. Debido a que el escaneo comienza en dirección positiva, la presencia

del pico A1 indica que se presentó una reducción parcial de Cu(II) a Cu(I), posiblemente causada por la reacción con el tiosulfato (Reacción 3), lo cual fue identificado en otros estudios [29][106]. A partir del diagrama E_{SHE} vs pH para especies de Cu (**Figura 8 b**), es posible vincular el pico A2 ($E_{SHE} = -0.184$) con el proceso de oxidación del cobre metálico a Cu(I) y el pico A1 ($E_{SHE} = 0.249$) a la oxidación de Cu(I) a Cu(II). Como se muestra en la **Figura 10 b**), la intensidad máxima de A1 aumenta en el segundo ciclo del barrido de potencial, debido a una mayor concentración de iones de Cu(I) provenientes de la oxidación previa en el pico A2 del cobre metálico reducido anterior en los picos C1 y C2 [3].



Ahora, cuando se adiciona EDTA a la solución (**Figura 10 c**) se presenta un nuevo proceso de reducción C3 ($E_{SHE} = -0.552$). En la **Figura 10 c**), se observa una disminución de tamaño del pico C2 por la aparición del pico de reducción C3; así como un aumento de tamaño del pico A2 y disminución del picos A1. El EDTA se adiciona como estabilizador del Cu(II), su presencia en la solución favorece la formación de los complejos Cu(II)-EDTA que son más estables que los complejos de Cu(II)-amoníaco[36], [108]; y por lo tanto se reducen a un potencial más negativo. Según estas consideraciones, los picos de reducción se pueden asociar con los siguientes procesos de reducción: C1 a la reducción de Cu(II) a Cu(I), C2 a la reducción de los complejos Cu(II)-amoníaco a Cu metálico y C3 a la reducción de los complejos Cu-EDTA a Cu metálico. En la **Figura 10 d**), se evidencia que los picos anódico y catódicos se presentan en los mismos potenciales mostrados en las figuras precedentes (como se indican en la **Tabla 9**), donde se observa que el pico C3 solo aparece cuando se tiene EDTA en el electrolito.

Tabla 9. Procesos de oxidación y reducción identificados en los voltamogramas de la **Figura 10** .

Pico	A0	A1	A2	C1	C2	C3
Proceso	$S_2O_3^{2-}/SO_3^{2-}$	Cu^{2+}/Cu^+	Cu^0/Cu^{2+}	Cu^{2+}/Cu^+	Cu^+/Cu^0	Cu^+/Cu^0
E_{SHE} (V)	0.71	0.249	-0.184	0.136	-0.437	-0.552
Densidad de corriente $\left(\frac{mA}{cm^2}\right)$	8.52	2.69	9.41	-0.98	-2.78	-3.70

6.1.2.2 Efecto de la relación Cu/EDTA en solución de tiosulfato por voltamperometría.

Con el fin de validar con certeza los procesos definidos en la **Figura 10**, se realizó un estudio más detallado mediante la realización de voltametría cíclicas a rangos de potencial de barrido ajustados, como se muestra en la **Figura 11**. Inicialmente se consideró un rango 1 de potencial entre -0.141V y 0.330V vs. E_{SHE} que cubre los picos A1 y C1 y un segundo rango de potencial entre -0.691V a -0.141V vs. E_{SHE} donde dan los picos A2, C2 y C3. Adicionalmente, se realizaron curvas de voltamperometría (**Figura 12**) variando la relación de concentración Cu:EDTA en la solución de la siguiente manera: a) sin EDTA; b) 2:1; c) 1:1 y d) 1:2. La separación en dos rangos permite asignar de forma sencilla la correspondencia entre los procesos de oxidación/reducción. Después de realizar cada voltamograma en el rango indicado, el electrodo de trabajo (Pt), se inspeccionó visualmente para detectar si se había presentado algún depósito en la superficie.

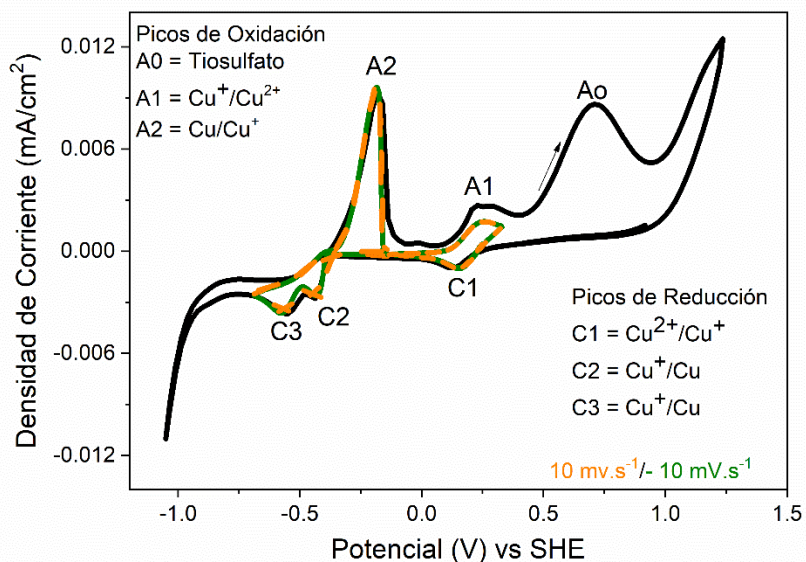


Figura 11. Voltamogramas cíclicos sobre electrodo de platino en solución de tiosulfato de amonio a pH 10.0 con $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, 0.025 mol L^{-1} , a 24° C y exploración de potencial entre: rango 1 de 0.141V a 0.330V y rango 2 de -0.691V a -0.141V.

Cuando no se tiene EDTA en la solución de tiosulfato-cobre-amoniaco (**Figura 12 a**), al finalizar la voltamperometría en el rango 1 (recuadro-**Figura 12 a**), no se observó formación de alguna capa sobre la superficie del electrodo de platino; por lo tanto A1 y C1, corresponden al proceso de oxidación de Cu(I)/Cu(II) y de reducción del complejo de cobre-amoniaco Cu(II)/Cu(I) respectivamente. En ese rango potencial. Por otro lado, al realizar la voltamperometría en el rango 2 (**Figura 12 a**), se encontró la formación de una capa café sobre el electrodo de platino después del potencial del pico C2; por lo tanto este pico se atribuye a la reducción del Cu(I) a Cu(0) y el pico A2 se relaciona con la oxidación de Cu(0) previamente formado en la superficie del electrodo a Cu(I) [3].

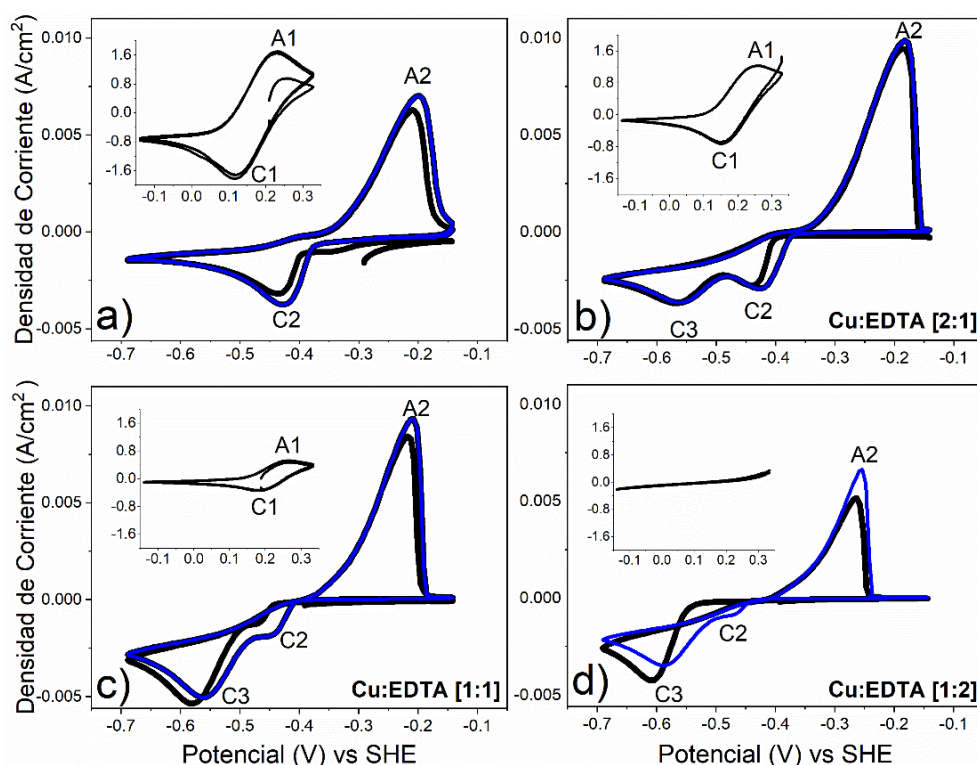


Figura 12. Voltamogramas cíclicos sobre electrodo de platino en soluciones de tiosulfato de amonio a pH 10.0 para a) $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$; b) $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$; c) $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ y d) $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$, $0.03 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$, velocidad de barrido 10 mV/s y a 24° C .

Los voltamogramas b), c) y d) de la **Figura 12**, muestran la influencia del EDTA en los procesos de oxidación y reducción asociados a las especies de cobre. Cuando se adiciona EDTA en la solución (relación Cu:EDTA – 2:1), se encuentra una disminución en el área bajo la curva que se forma en el rango 1 para los picos A1 y C1 (recuadro-**Figura 12** b); esta reducción es cada vez mayor a medida que aumenta la relación Cu/EDTA (recuadros-**Figura 12** c y d). El poder complejante del EDTA al Cu(II) ($[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ $\text{Log } K_{(f)} = 18.18$) manteniendo estable el Cu(II) y no favorece la reducción de Cu(II) a Cu(I) por la interacción temprana con el tiosulfato. Este comportamiento se va claramente en la disminución del pico A1, ya que el barrido de potencial inicia sentido positivo y se tiene menos Cu(I) inicial para

oxidar a Cu(II) a medida que se aumenta la relación Cu/EDTA. Del mismo modo, la intensidad del pico C2 disminuye debido a la alta estabilidad del complejo $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ que mantiene el Cu(II) en solución y evita en gran medida la reducción a Cu(I)[3].

Para el barrido en el segundo rango de potencial con la adición de EDTA (**Figura 12** b, c y d), se presenta un nuevo el proceso de reducción en el pico C3. Cuando el EDTA no está presente en el electrolito, no se observa el proceso de reducción de especies de cobre en el pico C3 (**Figura 12** a); lo que implica que el pico C2 está asociado a la reducción de especies de cobre ligadas al tiosulfato y/o al amoníaco y el pico C3 está relacionado con la reducción de especies de Cu-EDTA. Los voltamogramas obtenidos en el rango 2, se realizaron en dos ciclos, el primero se grafica en línea negra y el segundo ciclo en línea azul (**Figura 12** b, c y d). Para la relación Cu/EDTA [2:1] (**Figura 12** b), los picos C3 y A2 aparecen centrados en la misma posición en ambos ciclos; mientras que en pico C2 se desplaza un poco a la derecha y se hace más amplio en el segundo ciclo del barrido de potencial (curva azul). Este comportamiento se puede presentar debido a que en el segundo ciclo del barrido de potencial se ha reducido parte del Cu(II) que inicialmente había sido estabilizado por el complejo $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$.

Cuando se aumenta la relación Cu/EDTA, la intensidad del pico de reducción C2 disminuye hasta desaparecer con la mayor relación Cu/EDTA[1:2] en el primer ciclo del barrido de potencial (línea negra -**Figura 12** d). Con una relación Cu/EDTA de 1:1(**Figura 12**), en el primer ciclo del barrido de potencial (línea negra) aparece un pequeño hombro en la posición correspondiente al pico de reducción C2 y el pico C3 aumenta en amplitud-intensidad respecto a la relación Cu/EDTA de 2:1. Luego en el segundo ciclo de barrido de potencial (línea azul), el pico C2 aparece más definido y se desplaza hacia la derecha. Por otro lado, el pico C3 también se desplaza hacia la derecha, disminuyendo un poco en intensidad.

Ahora, cuando se tiene una relación de Cu/EDTA de 1:2 el pico de reducción C2 no aparece en el primer ciclo del barrido de potencial (línea negra- *Figura 12* a). Con el segundo ciclo del barrido de potencial, aparece un pequeño hombro en el potencial donde sale el pico C2 y nuevamente el pico de reducción en C3 se desplaza hacia la derecha disminuyendo su intensidad (línea azul- *Figura 12* d). Durante el segundo ciclo del barrido de potencial, el pico C2 aparece en todas las relaciones evaluadas. Además, la tendencia de su reducción a favor del aumento del pico C3 se mantiene cuando aumenta la cantidad de EDTA [3]. De otro lado, los picos de oxidación A2 aumentan en intensidad en el segundo ciclo del barrido de potencial (línea azul- *Figura 12*) para todas las relaciones de Cu/EDTA.

6.1.2.3 Efecto de la variación de la concentración de la solución de tiosulfato

Con el fin de analizar el comportamiento electroquímico que tiene la composición de la solución lixivante, se realizaron ensayos de polarización anódica y catódica a diferentes concentraciones de tiosulfato, amoníaco y cobre en solución y se evaluó la respuesta de los voltamperogramas obtenidos. Los ensayos de polarización se realizaron sobre un electrodo de disco rotatorio de oro (RDE). Así mismo, se implementaron ensayos de disolución con lámina de oro haciendo seguimiento en la degradación de tiosulfato y variación del potencial de la solución. Partiendo de la composición de la solución definida en el apartado anterior, compuesta por $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ a pH entre 10.1 y 10.3 (ajustado con NH_3), se realizó una aleatorización de ensayos mediante el programa R, para dos concentraciones en cada componente según se lista en la **Tabla 10**. La relación $\text{Cu}^{2+}/\text{EDTA}$ (C:E), siempre se mantiene 2:1 para todas las composiciones.

Tabla 10. Composición de soluciones de tiosulfato para estudio del efecto de variación de la concentración.

Ensayo	T (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ [mol L ⁻¹]	A NH ₃ [mol L ⁻¹]	C Cu ²⁺ [mol L ⁻¹]	E EDTA [mol L ⁻¹]	T:A	T:C	T:E	A:C
E1	0.2	0.6	0.05	0.025	1:3	4:1	8:1	12:1
E2	0.1	0.6	0.05	0.025	1:6	2:1	4:1	12:1
E3	0.2	0.4	0.05	0.025	1:2	4:1	8:1	8:1
E4	0.1	0.4	0.05	0.025	1:4	2:1	4:1	8:1
E5	0.2	0.6	0.025	0.0125	1:3	8:1	16:1	24:1
E6	0.1	0.6	0.025	0.0125	1:6	4:1	8:1	24:1
E7	0.2	0.4	0.025	0.0125	1:2	8:1	16:1	16:1
E8	0.1	0.4	0.025	0.0125	1:4	4:1	8:1	16:1

T = Tiosulfato A = Amoniacó C = Cobre E = EDTA

6.1.2.4 Efecto del tiosulfato

La **Figura 13**, muestra las curvas de polarización para soluciones con concentraciones de tiosulfato de 0.2 y 0.1 mol L⁻¹ y relaciones tiosulfato/Cu²⁺ (T:C) de 4:1 (E1), 8:1 (E5), 2:1 (E2) y 4:1 (E6). Con una relación de T:C de 4:1 (E1) (**Figura 13 a**), los valores de corrientes de la rama anódicas son mayores que las corrientes de la rama catódica. Por el contrario, cuando se tiene una relación de T:C de 2:1 (E2) (**Figura 13 b**), las corrientes de la rama anódica son menores que las corrientes la rama catódica. Esto implica una mayor actividad en los procesos de oxidación de oro para soluciones con relación de tiosulfato /Cu²⁺ más alta y a 0.2 mol L⁻¹ de [(NH₄)₂S₂O₃].

A bajos sobrepotenciales, entre 0.1 V a 0.25 V de la rama anódica de la **Figura 13 a**), la intensidad de la corriente aumenta gradualmente. Chandra y Jeffrey [103], identificaron el proceso de oxidación de oro en soluciones de tiosulfato en un rango de potencial entre 0.1 V y 0.3 V según la Reacción 19. Igualmente, mostraron que a potenciales mayores de 0.3 V se inician procesos de oxidación del tiosulfato con un mayor incremento en las intensidades de corriente a partir de estos potenciales. El anterior comportamiento concuerda con lo obtenido en las ramas anódicas de la **Figura 13 a**), donde se observa aumento de las corrientes a sobrepotenciales mayores de 0.3 V.

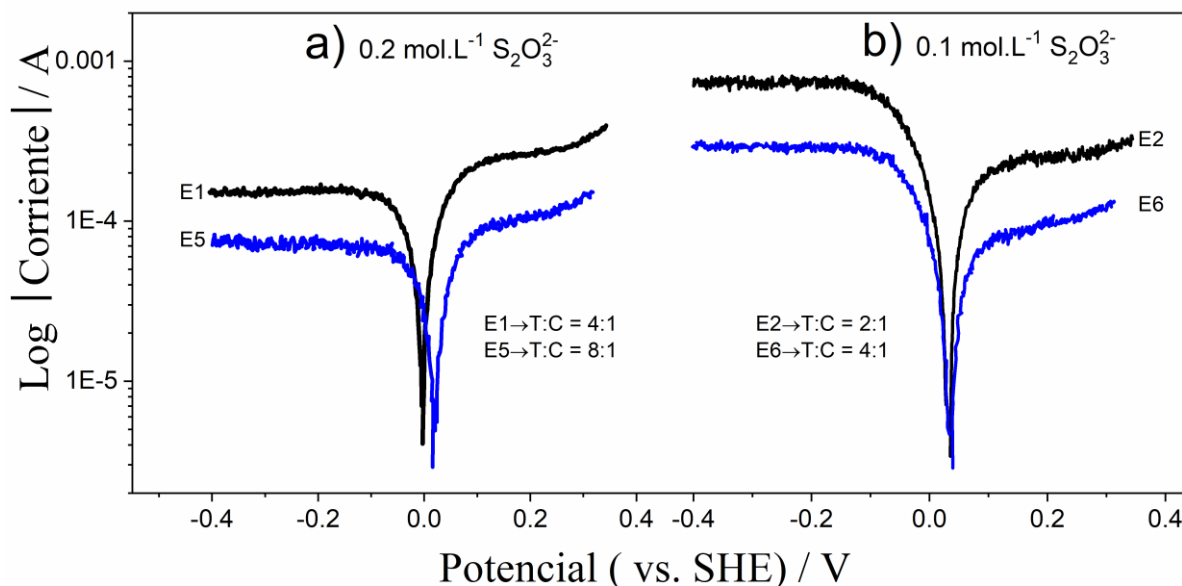
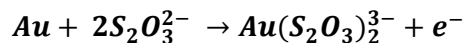
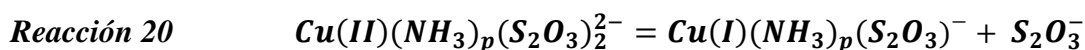
Reacción 19

Figura 13. Curvas de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333 \text{ mV s}^{-1}$) sobre electrodo de disco rotatorio de oro en soluciones de a) $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ y b) $0.1 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; y: (—) $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ y (—) $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.0125 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ pH entre 10.1-10.3 y $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ahora, con soluciones con una relación de T:C de 2:1 (E2) (**Figura 13** b) donde las corrientes catódicas son mayores que las anódicas; podrían estar favoreciendo reacciones de reducción de Cobre (II) a Cobre (I) debido a una mayor cantidad de Cobre (II) en relación a del tiosulfato en la solución [58]. Este comportamiento limita los procesos de oxidación como la cinética de disolución de oro.

Por otro lado, cuando se tienen concentraciones más bajas en los reactivos (curvas azul *Figura 13*), se obtienen menores valores de corriente, indicando menores tasas de reacción en los procesos anódico y catódicos. Según el análisis realizado por Aylmore y Muir [14], menores concentraciones en los reactivos requieren mayores potenciales de oxidación de oro.

Senanayake también plantea que un aumento en la concentración de tiosulfato y la presencia de amoníaco para estabilizar el cobre(II), retardan ligeramente la degradación del tiosulfato al reaccionar con cobre (II) según la Reacción 23 [30]. Este comportamiento, se observó en la *Figura 13* donde se encontraron mayores corrientes catódicas en la solución con menor concentración de tiosulfato ($0.1 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$).



6.1.2.5 Efecto del amoníaco

En soluciones donde se tiene una relación de tiosulfato/amoniaco (T:A) de 1:3 (*Figura 14 a*), las corrientes anódicas son mayores que las corrientes catódicas. Sin embargo, cuando la relación T:A es de 1:6; el comportamiento cambia siendo predominantes las corrientes catódicas (*Figura 14 a*). Se observa que cuando la relación tiosulfato/amoniaco es más grande no hay mayores variaciones en las corrientes anódicas; mientras que cuando la relación es menor si existe una variación de las corrientes de disolución anódicas. Obteniéndose mayor corriente anódica en la relación tiosulfato/amoniaco más baja (E3) que en E4.

Por otro lado, con una relación tiosulfato/amoniaco de 1:2 con amoniaco/cobre de 8:1 (E3 *Figura 14 b*), las corrientes anódicas son mayores que las corrientes catódicas, presentando una mayor diferencia entre la rama anódica y catódica. Ahora, con una relación

tiosulfato/amoniaco de 1:4 (E4-*Figura 14* b), las curvas anódicas y catódicas presentan valores similares en las intensidades de corrientes.

La concentración de amoniaco presenta un mayor efecto en relación a la concentración de tiosulfato y cobre en la solución. Como se mencionó anteriormente, el papel del amoniaco es estabilizar el cobre (II) [26]. Según lo anterior, si se tiene baja concentración de tiosulfato con alta concentración de cobre y amoniaco (relaciones T:C de 2:1), se favorecen los procesos de catódicos (E2-*Figura 14* a). Por el contrario, con relaciones de T:C de 8:1 prevalecen las reacciones anódicas (E1-*Figura 14* a).

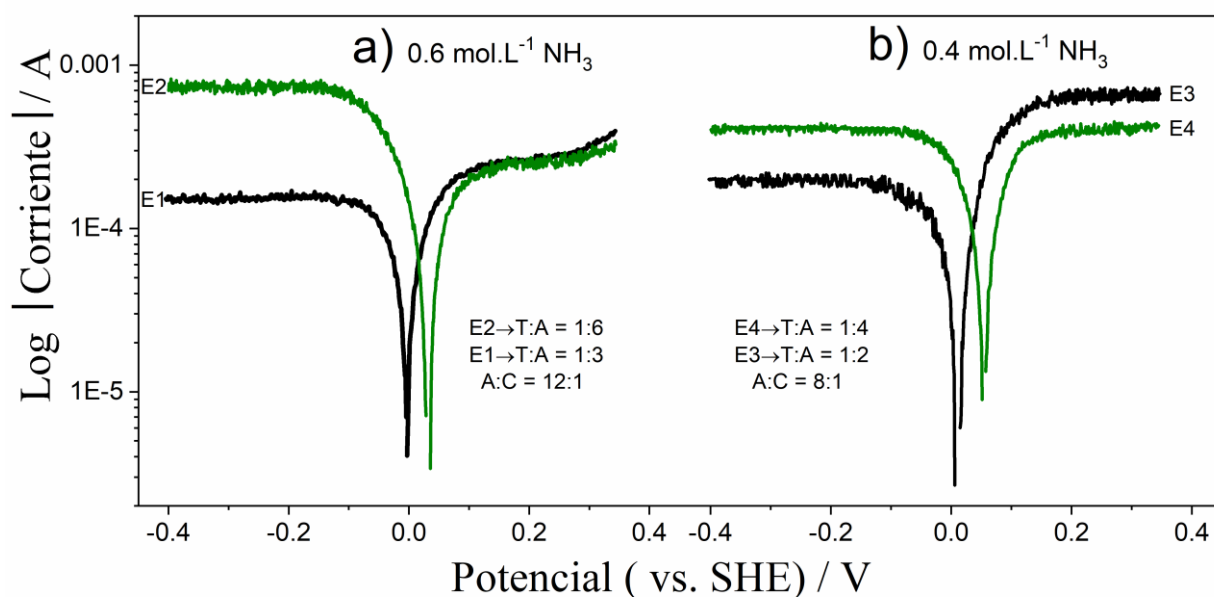


Figura 14. Curvas de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333 \text{ mV s}^{-1}$) sobre electrodo de disco rotatorio de oro en soluciones de a) $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ y b) $0.4 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, y con: (—) $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ y (—) $0.1 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ pH entre 10.1-10.3 y $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.1.2.6 Efecto del cobre(II)

Cuando la concentración de Cu^{2+} es constante (0.05 o 0.025 mol L^{-1}), no se observa efecto en la corriente de disolución anódica al variar las concentraciones de tiosulfato (**Figura 15**); sin embargo, en las corrientes catódicas si se presentan diferencias (**Tabla 11**). Cuando se tiene relación T:C de 2:1 y 4:1 (baja concentración de tiosulfato), las corrientes catódicas son mayores. Este comportamiento, se puede presentar por el hecho de tener mayor cantidad de especies de cobre, aumentando la posibilidad que lo iones de Cu (II) se reduzca a Cu (I) por la interacción con el tiosulfato en solución [26]. Se ha establecido que el Cu^{2+} reacciona rápidamente con los iones tiosulfato para formar el complejo $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ (Reacción 3); por lo tanto la concentración de cobre(II) en solución es un factor importante para para mantener la estabilidad de la solución[14].

Por otro lado, con concentraciones T:C de 8:1 y 4:1 (alta concentración de tiosulfato, E1 y E5, **Figura 15**), las corrientes catódicas son menores que las corrientes anódicas y con corrientes de disolución anódicas mayores cuando se tiene mayor cantidad de Cu^{2+} .(E1)

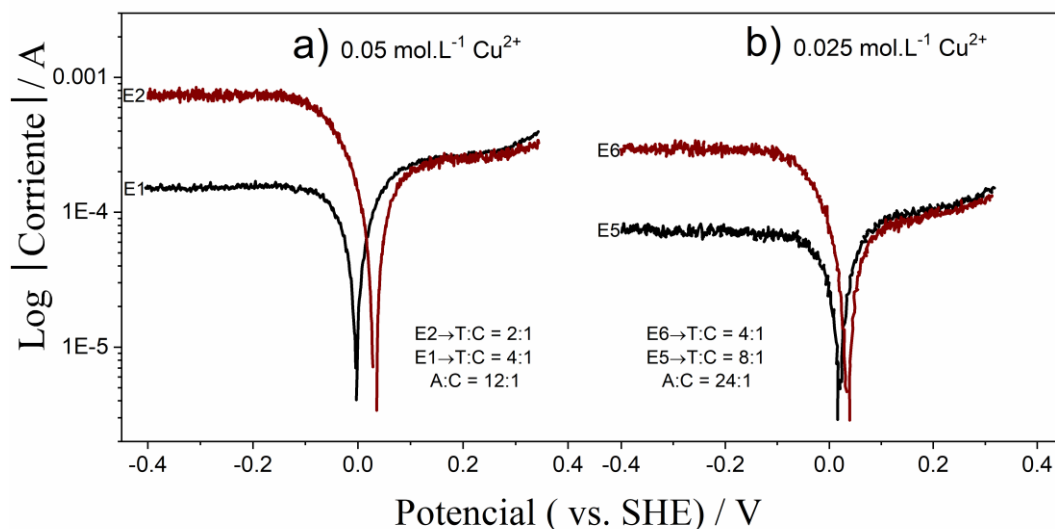


Figura 15. Curvas de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333 \text{ mV s}^{-1}$) sobre electrodo de disco rotatorio de oro en soluciones de a) $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, y b) $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, y con: (—) $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ y (—) $0.1 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.0125 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ pH entre 10.1-10.3 y $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 11. Valores de corrientes límites anódicas y catódicas y potenciales de corrosión obtenidos de las curvas de polarización para las diferentes composiciones de solución (Figuras 13 a 15).

Ensayo	I_L anódica (A)	I_L catódica (A)	E_{corr} (V)
E1	2.5964E-4	1.5512E-4	-0.003
E2	2.4524E-4	7.5504E-4	0.043
E3	6.3018E-4	1.7898E-4	0.005
E4	3.6187E-4	3.8482E-4	0.057
E5	9.7961E-5	7.4493E-5	0.015
E6	8.2244E-5	3.02155E-4	0.034

Como se ha podido evidenciar en curvas presentadas en la **Figura 15**, las reacciones catódicas están influenciadas por las reacciones de reducción del cobre y/o reducción de oxígeno [32]. Para clarificar este efecto, se realizaron nuevas curvas de polarización a tres concentraciones de cobre y en condiciones hidrodinámicas (**Figura 16**), evaluando las corrientes en la región catódica.

En la **Figura 16**, se muestran las curvas de polarización en condiciones hidrodinámicas revelan donde se evidencia un incremento en las corrientes catódicas: $I_{\text{catódicas}} = A [\text{Cu}^{2+} = 0.03 \text{ mol L}^{-1}] < B [\text{Cu}^{2+} = 0.05 \text{ mol L}^{-1}] < C [\text{Cu}^{2+} = 0.07 \text{ mol L}^{-1}]$ con el aumento de la concentración de cobre. Así mismo, se observa el efecto de la hidrodinámica con el cambio en las diferentes concentraciones. Aunque el aumento de la concentración del cobre (II) mejora la cinética de oxidación del oro, un aumento en la concentración de cobre(II) aumenta la tasa deposición de cobre sobre el sustrato y además aumenta la oxidación de tiosulfato [30].

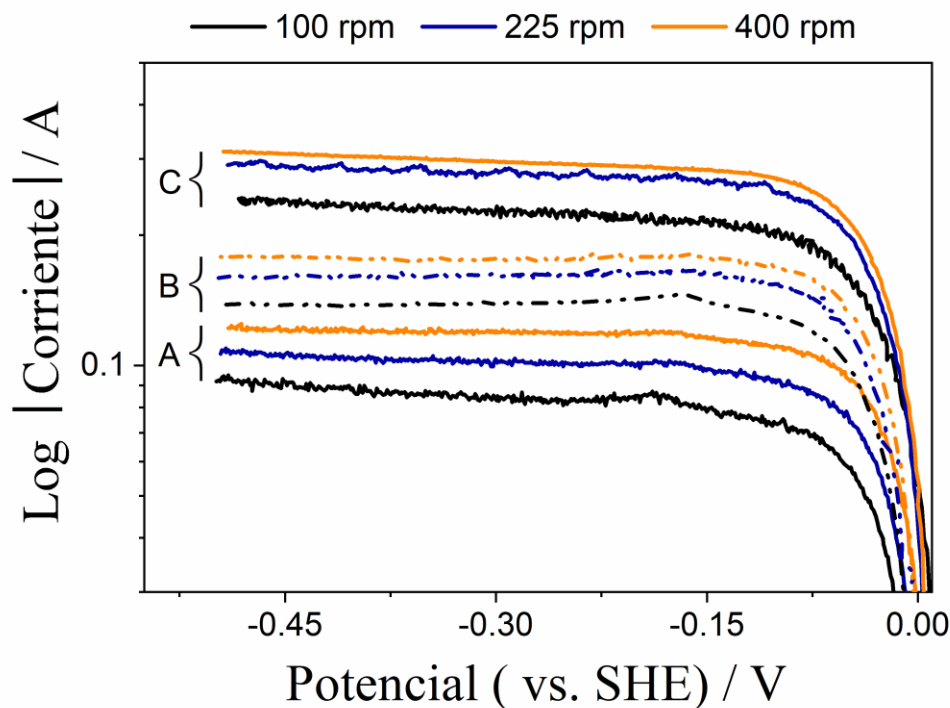


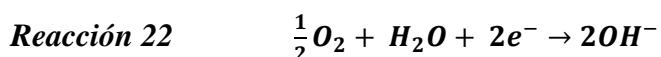
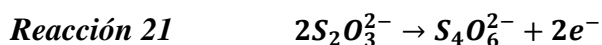
Figura 16. Curvas de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333 \text{ mV s}^{-1}$) sobre electrodo de disco rotatorio de oro a diferente concentración de Cu^{2+} : [A = 0.03 mol L^{-1} ; B = 0.05 mol L^{-1} y C = 0.07 mol L^{-1}], con $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$ pH entre 10.1-10.3 a $24 \text{ }^\circ\text{C}$, para (—) 100 rpm, (—) 225 rpm y (—) 400 rpm.

Otro parámetro importante a tener en cuenta, que también puede influenciar para el incremento de las corrientes catódicas es el oxígeno disuelto en solución; ya que los ensayos se realizan en condiciones: abierto al aire. Por lo tanto, se evaluó el efecto del oxígeno en condiciones hidrodinámicas a una concentración intermedio de cobre [0.05 mol L^{-1}].

6.1.2.7 Efecto del oxígeno

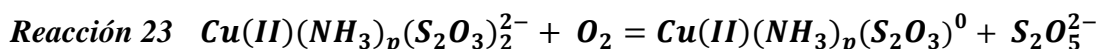
El oxígeno disuelto juega un papel importante en el mecanismo de oxidación y disolución de oro con soluciones de tiosulfato; por un lado, ayuda a la regeneración del ion cúprico ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$), lo cual es conveniente; pero por otro promueve la degradación del

tiosulfato a tetracionatos (Reacción 21 y Reacción 22) [38], [109]. De acuerdo a estas reacciones, se establece un par redox, donde el oxígeno se reduce y el tiosulfato se oxida a especies de azufre de mayor número de oxidación como los politionatos hasta llegar al ion sulfato.



De acuerdo a lo anterior y para evaluar el efecto de la concentración de oxígeno en las corrientes catódicas y anódicas de las curvas de polarización, se realizaron ensayos en condiciones hidrodinámicas con soluciones de tiosulfato en condiciones de saturación de oxígeno ($\text{CO}_2 = 1.1\text{E}-6$) y soluciones con burbujeo de nitrógeno para retirar la mayor cantidad de oxígeno disuelto (*Figura 17*).

Cuando se realizan curvas de polarización en solución de tiosulfato con saturación de oxígeno (*Figura 17 a*) se observa un aumento en los valores de las corrientes en la región catódica cuando se incrementa la velocidad de rotación en el electrodo. Este comportamiento se presenta por un mayor transporte de masa debido a que difunde más oxígeno a la superficie del electrodo y por ende una mayor reducción de oxígeno [110]. Senanayake planteo que un aumento en el porcentaje de oxígeno o aire, incrementa la velocidad de oxidación de tiosulfato [30]. Aunque el oxígeno es necesario para regeneración de Cu(I) a Cu(II), un exceso de oxígeno disuelto en la solución acelera la reacción del cobre (II) con el tiosulfato promoviendo la oxidación del tiosulfato y la reducción de Cu(II) según la Reacción 23.



Ahora, cuando se burbujea nitrógeno a la solución (ausencia de oxígeno); no se encuentra un cambio apreciable en las corrientes catódicas a medida que se incrementa la velocidad de rotación (*Figura 17 b*). Las corrientes catódicas en las soluciones con nitrógeno (*Figura 17 b*), son menores a las corrientes catódicas de las soluciones con oxígeno (*Figura 17 a*).

En las corrientes anódicas no se observa un efecto marcado por la presencia o ausencia oxígeno disuelto (*Figura 17 a*); ya que las corrientes son del mismo orden a las obtenidas en las soluciones con nitrógeno (*Figura 17 b*). Sin embargo, si se encuentra un aumento en las corrientes anódicas a medida que se incrementa la velocidad de rotación en el electrodo por efecto del transporte de masa durante la disolución de oro.

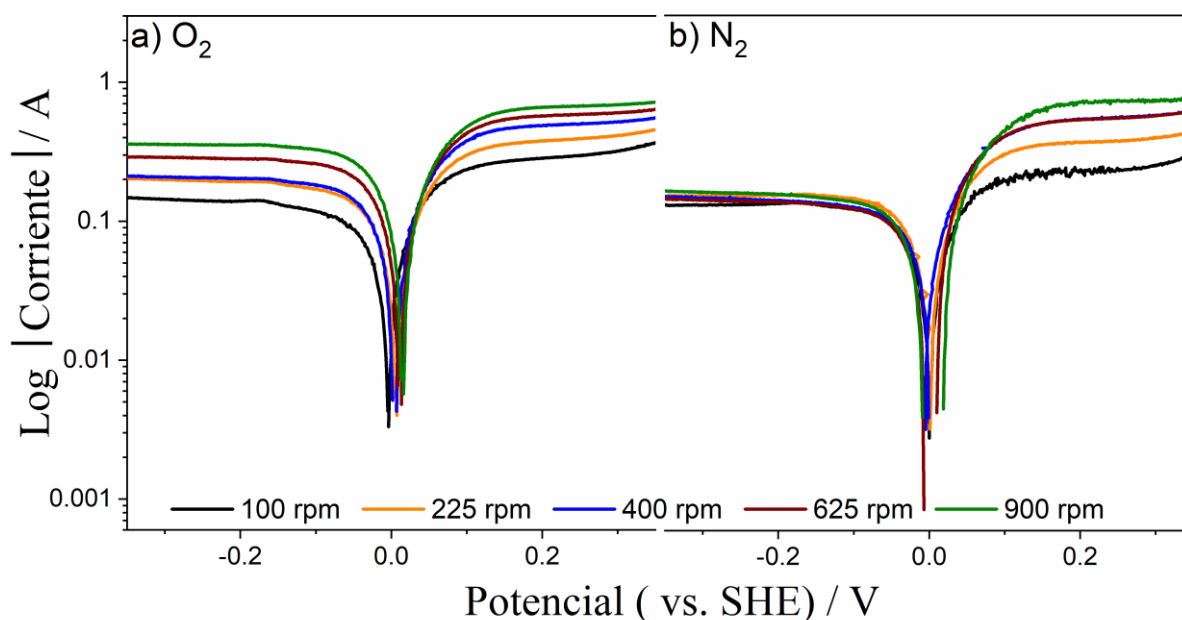


Figura 17. Curvas de polarización potenciodinámicas ($v = 0.333 \text{ mV s}^{-1}$) sobre electrodo de disco rotatorio de oro a en solución de tiosulfato a) aireada (burbujeo de O_2) y b) desaireada (burbujeo de N_2) a concentración de $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$, pH entre 10.1-10.3 a $24 \text{ }^\circ\text{C}$ y diferentes velocidades de rotación.

Como se puede observar en la **Figura 17** a y **Figura 16**, la intensidad de las corrientes en la región catódica está influenciada por las reacciones de reducción de cobre y oxígeno. Sin embargo, en ausencia de oxígeno en solución (**Figura 17 b**) la reducción de cobre y la influencia de las condiciones hidrodinámicas en dicha reacción sólo son significativas a altos sobrepotenciales catódicos. Cuando en el sistema coexisten reacciones en la región catódica como la reducción de oxígeno y reducción de cobre; y asumiendo reacciones irreversibles, se puede utilizar la ecuación de Koutecky-Levich para obtener una gráfica de $1/I$ vs. $1/\omega^{1/2}$. A partir de esta relación, podemos establecer datos como la constante directa del proceso catódico (\vec{k}) y/o el número global de electrones transferidos asociado a la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

En la zona de control mixto (a bajos sobrepotenciales) de la rama catódica de la **Figura 17** a, para un proceso irreversible y asumiendo la difusión de las especies de cobre cercano a cero, dado que a bajos sobrepotenciales catódicos la reacción de reducción de cobre es depreciable, se puede obtener un gráfico para $|I|^{-1}$ vs $\omega^{1/2}$ a partir de la **Ecuación 1** y se puede calcular \vec{k} con los interceptos de las curvas. Con la relación $\log \vec{k}$ vs potencial, se puede obtener una curva tipo Tafel para la reducción de oxígeno[111].

Ecuación 1

$$-\frac{1}{I} = \frac{1}{nF\vec{k}C_0^\infty} + \frac{1.61\nu^{\frac{1}{6}}}{nFC_0^\infty D^{\frac{2}{3}}} \frac{1}{\omega^{1/2}}$$

Donde:

F: Constante de Faraday (96500 C/mol)

n: Número de electrones transferidos e

\vec{k} : constante directa del proceso catódico.

ν : Viscosidad cinemática ($8.9 \text{ E}^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)

$\omega^{1/2}$ =velocidad de rotación (radianes/s)
cm²/s)

D= Difusividad de oxígeno en solución (0.5 E^{-5}

A= Área del electrodo RDE, 0.071 cm^2
la solución.

C_0^∞ : Concentración de oxígeno en el seno de

En **Figura 18** a) se muestran las rectas obtenidas para $|I|^{-1}$ vs $\omega^{1/2}$, donde se observan un cambio en las pendientes a medida que cambia el potencial; por lo tanto la reacción de reducción de oxígeno no se comporta de acuerdo a un sistema reversible. Al graficar los valores de \vec{k} y obtener el ajuste lineal a una curva tipo Tafel, se obtiene un pendiente de 59.62 mV/década (**Figura 18** b). La cinética y mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno, depende de factores como el material del cátodo utilizado y las condiciones del medio en que da la reacción. Igualmente, la reducción de oxígeno se puede presentar por dos vías, una que involucra 4 electrones y la vía del peróxido que involucra la transferencia de 2 electrones. La reacción de reducción de 4 electrones se favorece sobre metales nobles (Pt, Ir, Rh, Ru, Pd, Cu), óxidos metálicos, y sobre algunos metales de transición (Fe, Co, grafito). Por otro lado, la vía del peróxido se favorece en la mayoría de carbones, oro, mercurio, y algunos óxidos de metales de transición [112][113].

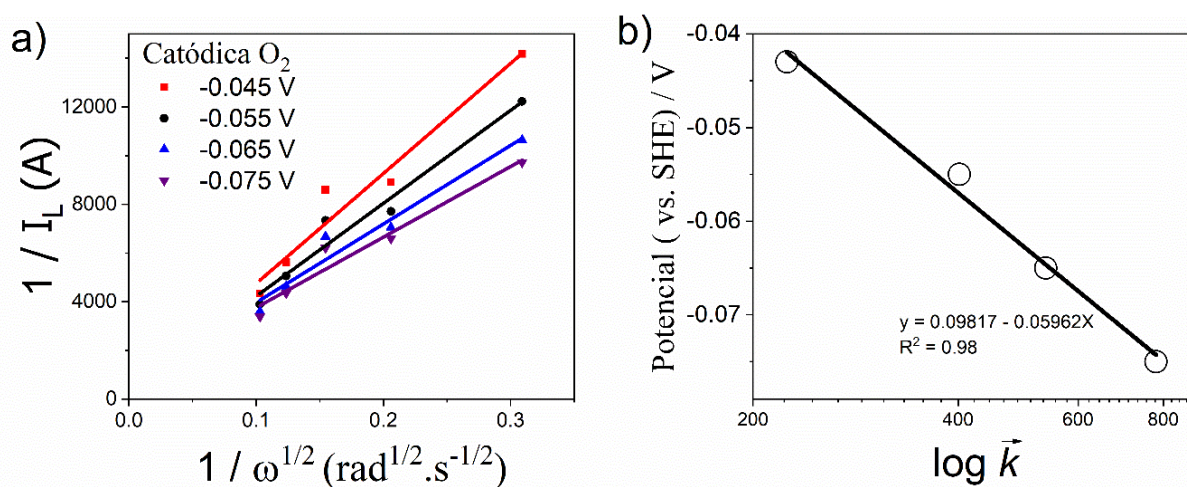
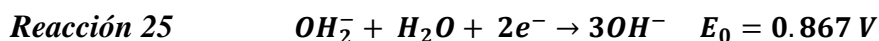
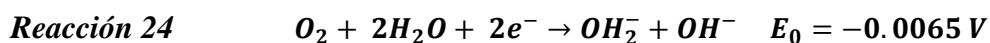


Figura 18. (a) Gráfica para la ecuación de Koutecky – Levich para los tramos catódica de la **Figura 17a** obtenidas a diferentes potenciales como se indica en la figura y b) $\log \vec{k}$ vs E obtenida a partir de los interceptos de la gráfica a).

De acuerdo al mecanismo que se presenta en la reducción de oxígeno, se pueden obtener dos pendientes de Tafel diferentes: 120 mV/década (transferencia de 4 electrones) y 60

mV/década (transferencia de 2 electrones). En metales nobles y a bajos sobre potenciales se obtiene una pendiente de 60 mV/década. Así, según la pendiente de 59.60 mV/década encontrada con un RDE de oro en un electrolito alcalino (**Figura 18 b**); la reducción de oxígeno se da vía del peróxido, según la Reacción 24 y Reacción 25:



6.1.2.8 Efecto de la variación de la concentración de los componentes de la solución de tiosulfato en la disolución de oro

La **Figura 19**, muestra los resultados de disolución de oro, degradación de tiosulfato y potencial de oro en la solución durante lixiviación de lámina de oro con soluciones de tiosulfato de amonio a diferentes composiciones según la **Tabla 10** y a pH 10.0. Las gráficas en la columna izquierda (**Figura 19 a**) E1, c) E3, e) E5 y g) E7), corresponden a soluciones con 0.2 mol L⁻¹ de (NH₄)₂S₂O₃ y las gráficas de la columna derecha (**Figura 19 b**) E2, d) E4, f) E6 y h) E8) a soluciones con 0.1 mol L⁻¹ de (NH₄)₂S₂O₃.

En las primeras 6 horas de lixiviación (**Figura 19**), se observa una alta disolución de oro en todas las soluciones. Entre 6 y 21 horas la disolución permanece constante para E1 y E5; y con un leve aumento en el tiempo para E2, E3, E4, E6 y E7. De 21 a 24 horas de lixiviación, se encontró un fuerte incremento en E1, E3, E5 y E4 y una disminución para E6, E7 y E8 la cual venía disminuyendo desde las 6 horas.

Comparando los resultados para E1 (**Figura 19 a**: 0.2 mol L⁻¹ de S₂O₃²⁻) y E2 (**Figura 19 b** 0.1 mol L⁻¹ de S₂O₃²⁻), el potencial de la solución para E2 disminuye y se mantiene en valores donde predomina especies de Cu⁺ (menores a -0.02 V); mientras que para E1 hay un cambio después de las 21 horas a valores cercanos a 0.0 V donde predominan las especies de Cu²⁺ (**Figura 8 b**). Potenciales donde se promueva la reducción de Cu(II), que no es beneficioso para la disolución de oro, ya que se requiere el Cu²⁺ para catalizar la oxidación de oro[39].

Este comportamiento también se observó en los ensayos E2, E4, E5, E6, E7 y E8, donde los potenciales de solución caían a valores negativos (< 0.01 V) afectando la disolución de oro.

En términos generales se observa que el aumento de la disolución de oro está acompañado con el aumento de la degradación de tiosulfato en solución y la disminución del potencial del oro en solución.

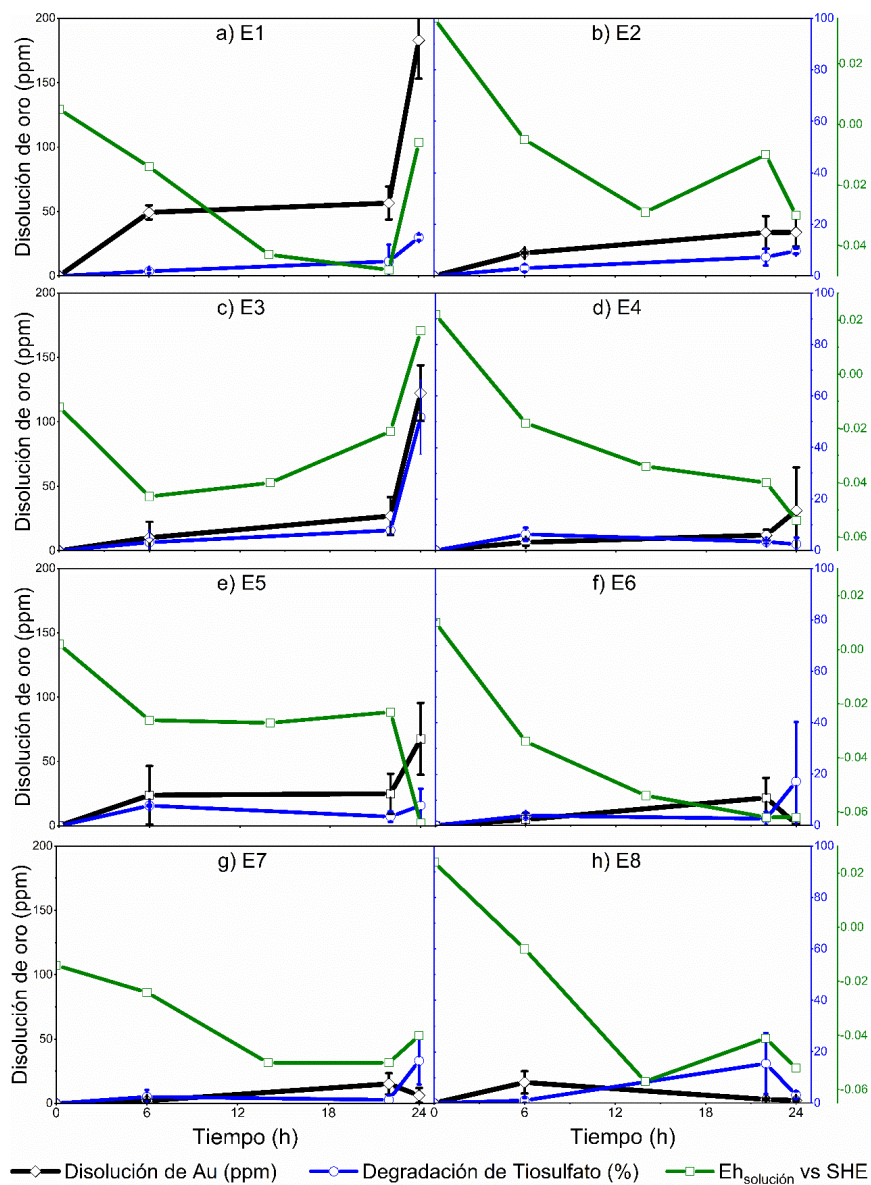


Figura 19. Disolución de oro (-◇-), degradación de tiosulfato (-○-) y potencial de solución (-□-) durante lixiviación de lámina de oro con soluciones de tiosulfato de amonio a pH 10.0 y composiciones E# según la *Tabla 10*.

Los resultados de disolución de oro obtenidos para E1 = 183 ppm (**Figura 19 a**) versus E3 = 123 ppm (**Figura 19 c**) y E5 = 68 ppm (**Figura 19 e**) versus E7 = 6.3 ppm (**Figura 19 g**), donde se tiene concentraciones de 0.2 mol L^{-1} de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ con Cu(II)/EDTA [0.05:0.025] para E1, E3 y Cu(II)/EDTA [0.025:0.0125] para E5 y E7; muestran que el aumento de la concentración de tiosulfato y amoníaco tiene un efecto beneficioso en la disolución de oro. Con una concentración de tiosulfato de 0.2 mol L^{-1} y amoníaco de 0.6 mol L^{-1} , se obtienen mayores disoluciones de oro que a concentración de 0.2 mol L^{-1} de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y 0.4 mol L^{-1} de NH_3 . Todo esto es coherente con los resultados de polarización potenciodinámica mostrados en las Figuras 13 a 15 y en la **Tabla 11** donde las corrientes disolución anódica de oro más altas de se obtienen en los ensayos E1 y E3: $I_{La} \text{ E1 } (2.5964\text{E-4 A}) > I_{Lc} \text{ E1 } (1.5512\text{E-4 A})$ y $I_{La} \text{ E3 } (6.3018\text{E-4 A}) > I_{Lc} \text{ E3 } (1.7898\text{E-4 A})$ comparado con las corrientes obtenidos en los ensayos E2 y E4: $I_{La} \text{ E2 } (62.4524\text{E-4A}) < I_{Lc} \text{ E2 } (7.5504\text{E-4 A})$ y $I_{La} \text{ E4 } (3.6187\text{E-4 A}) < I_{Lc} \text{ E3 } (3.8482\text{E-4A})$.

Las tasas más altas en disolución de oro a las 24 horas lixiviación (**Figura 20 a**) se obtuvieron en las soluciones con concentraciones de 0.2 mol L^{-1} de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. La mayor disolución de oro de 183 ppm, se obtuvo en la solución E1 compuesta por 0.2 mol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 mol L^{-1} Cu^{2+} , 0.6 mol L^{-1} NH_3 , 0.025 mol L^{-1} EDTA a un pH 10.0 y un tiempo de lixiviación de 24 h (**Figura 20 a**). En esta misma solución (E1) la degradación final de tiosulfato alcanzó un 14.92 %. Según los resultados a las 24 horas de lixiviación (**Figura 20**), se encontró el siguiente comportamiento:

Disolución de lámina de oro (ppm): $\text{E1} > \text{E3} > \text{E5} > \text{E2} > \text{E4} > \text{E7} > \text{E8} > \text{E6}$

Degradación de tiosulfato (%): $\text{E3} > \text{E6} > \text{E7} > \text{E1} > \text{E2} > \text{E5} > \text{E8} > \text{E4}$

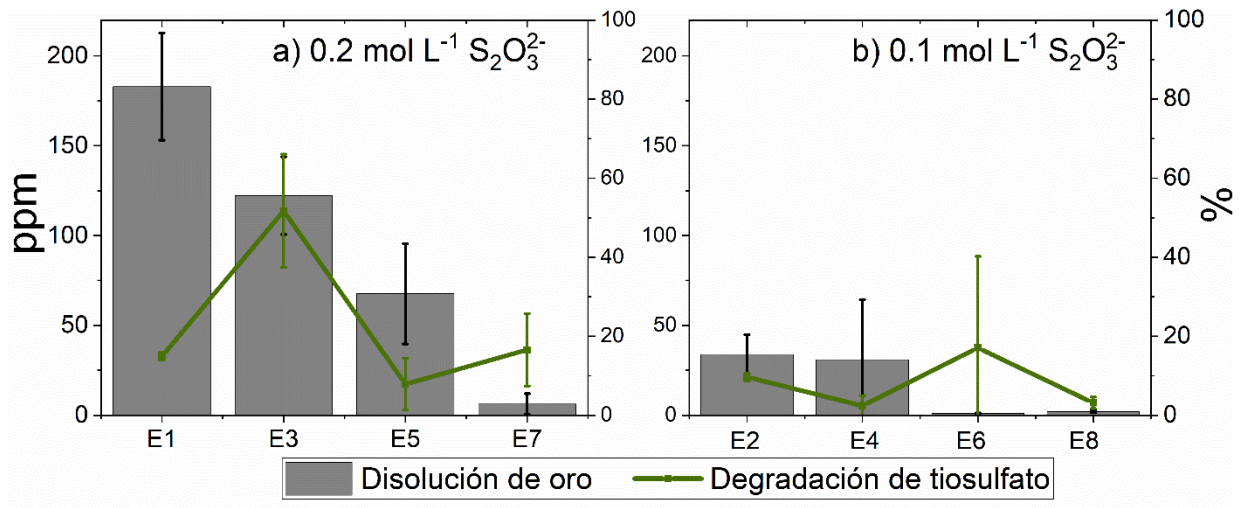


Figura 20. Disolución de oro (ppm) y degradación de tiosulfato (%) a las 24 horas durante lixiviación de lámina de oro con soluciones de tiosulfato de amonio: a) 0.2 mol L⁻¹ S₂O₃²⁻ [soluciones E1, E3, E5 y E7] y b) 0.1 mol L⁻¹ S₂O₃²⁻ [soluciones E2, E4, E6 y E8].

6.1.3 Conclusiones parciales de la caracterización electroquímica

En los ensayos de microelectrólisis, se utilizaron tiosulfato de amonio, (NH₄)₂S₂O₃ y tiosulfato de sodio Na₂S₂O₃. Aunque con ambas sales se presentan respuestas similares en los ensayos electroquímicos, se encontró una mayor estabilidad y mayor velocidad en la lixiviación de oro con la solución de tiosulfato amoniacal, con una concentración de 0.2 mol L⁻¹ (NH₄)₂S₂O₃, 0.05 mol L⁻¹ Cu²⁺, 0.6 mol L⁻¹ NH₃, 0.025 mol L⁻¹ EDTA y pH entre 10.1 y 10.3.

En los diferentes ensayos electroquímicos realizados con la solución de tiosulfato, cobre amoniacal y EDTA, se estableció claramente el potencial de oxidación del tiosulfato (E_{SHE} = +0.71 V), los potenciales de oxidación y reducción para el cobre (E_{SHE} = -0.422 y E_{SHE} = -0.552).). Estos valores son importantes para definir potenciales de trabajo donde no se

desestabilice la solución de lixiviación (potenciales entre $E_{vs\ SHE} = -0.141\ V$ a $0.330\ V$) y el potencial donde se presenta la degradación del tiosulfato ($E_{vs\ SHE} = +0.71\ V$).

Se logró establecer los potenciales donde se dan los procesos de reducción de Cu(II/I) a cobre metálico influenciados por la formación de complejos de cobre con amoníaco y EDTA; donde la formación del complejo de $Cu(EDTA)^{2-}$, favorece los procesos de reducción de cobre a potenciales catódicos más negativos que los obtenidos con el complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Lo anterior debido al mayor poder ligante que tiene el EDTA para formar complejos con el Cu(II), superior al del amoníaco.

Con la variación en la relación de la concentración entre Cu(II)/EDTA, fue posible llegar a distinguir con mayor claridad los procesos de reducción asociados a los complejos entre el cobre-amoníaco y entre el cobre-EDTA. La estabilidad en solución del Cu(II) dada por el EDTA es importante para mantener el ion Cu(II) en solución, este actúa como catalizador para la oxidación de oro en el proceso de oxidación en el mineral refractario y su estabilidad se debe garantizar en todo el proceso. Es por esto que se recomienda que la relación CuII/EDTA se mantenga en un valor de 2:1.

Soluciones de tiosulfato amoniacal con concentración de $0.2\ mol\ L^{-1}$ de tiosulfato, favorecen una mayor disolución de oro, el cual favorece la oxidación de oro a potenciales entre $0.1\ V$ y $0.25\ V\ vs\ SHE$. Igualmente, es importante mantener una adecuada relación entre el tiosulfato/amoníaco (T:A de 1:3) o tiosulfato/cobre (T:C de 4:1) para mantener esta condición.

La concentración de cobre tiene un efecto importante en las corrientes catódicas en ensayos de polarización con soluciones de tiosulfato. La reacción de reducción de cobre coexiste con la reducción de oxígeno durante la disolución de oro en las soluciones de tiosulfato. Altas

concentraciones de cobre ($> 0.3 \text{ mol. L}^{-1}$) pueden acelerar la degradación del tiosulfato. Igualmente, coexistencia de reacciones de reducción oxígeno influyen en mayores corrientes catódicas.

En los ensayos de lixiviación de lámina de oro, al reducir a la mitad la concentración de tiosulfato (T:A de 1:3 a 1:6) manteniendo los otros componentes constantes; se encontró mayor disolución de oro en soluciones con relación de tiosulfato/amoniaco de 1:3 (E1) que en las soluciones con tiosulfato/amoniaco de 1:6 (E2). Se obtuvo una disolución de oro de 182.91 ppm en 24 horas para la solución con T:A de 1:3 y de 33.89 ppm la solución con T:A de 1:6. Por otro lado, al disminuir la concentración de amoniaco de 0.6 (E1, T:A - 1:3) a 0.4 (E3, T:A - 1:2) manteniendo los otros componentes constantes; la degradación final de tiosulfato paso del 14.92 % en la solución (E1) con la relación tiosulfato/amoniaco de 1:3 a una degradación de 51.73 % en la solución (E3) con la relación tiosulfato/amoniaco de 1:6: Lo anterior, evidencia la importancia de establecer la adecuada relación en la concentración tiosulfato/amoniaco permitiendo obtener una adecuada disolución de oro sin alta degradación de tiosulfato

6.2 Evaluación del efecto de los minerales asociados en la lixiviación de mineral aurífero con solución de tiosulfato.

En esta sección, se muestran los resultados de la evaluación del efecto de las interacciones galvánicas entre las fases minerales de un concentrado mineral de sulfuros intercalados presentes en un sistema de lixiviación de tiosulfato, basado en una combinación de mediciones electroquímicas. Se utilizó un concentrado de un mineral de sulfuros (CMS), así como minerales de sulfuros de alta pureza: pirita (Py: Fe_2S), arsenopirita (Apy: FeAsS), calcopirita (Cpy: CuFeS_2), esfalerita (Sph: ZnS) y galena (Ga: PbS).

Minerales asociados diferentes al oro en un concentrado pueden reaccionar con los reactivos de lixiviación y afectar la extracción y recuperación de oro de manera positiva o negativa [66]. Las interacciones galvánicas entre los minerales sulfurosos pueden acelerar o retardar su disolución en la solución de lixiviación. En procesos tradicionales como la cianuración, o procesos alternativos como la lixiviación de tiosulfatos, las interacciones galvánicas entre las fases y el oro, así como entre los propios minerales sulfurosos, generan la formación de fases secundarias que actúan como capas pasivas, disminuyendo la oxidación de los minerales y por lo tanto disminuyendo la disolución del oro [22], [56]. La probabilidad de interacción galvánica depende de las propiedades físicas de los minerales, que pueden ser identificadas mediante estudios mineralógicos (información mineralógica textural), o mediciones del potencial de circuito abierto (OCP) de los minerales individuales (valores del potencial de reposo) [67]. Por consiguiente, cuando la pirita está en contacto mutuo con la galena, la reacción redox se acopla en sus superficies [68]. La pirita se vuelve catódica, causando la disolución anódica de la galena, y la reducción del oxígeno molecular disuelto en la solución ocurre en la superficie de la pirita [69]. Por lo tanto, la pirita en contacto con la galena no reacciona tan rápidamente como en aislamiento [70].

Los electrodos estáticos de pasta de carbono (CPE) han demostrado ser útiles para caracterizar el comportamiento de lixiviación de los minerales sulfurosos [80]–[83] y para

estudiar las interacciones galvánicas entre sulfuros [84]–[87]. En este trabajo, se construyeron electrodos estáticos y electrodos de disco rotativos de pasta de carbono (electrodos de trabajo hidrodinámicos) para estudiar los efectos de la interacción galvánica en la lixiviación de un concentrado de sulfuro portador de oro. Se utilizaron sistemas de lixiviación con tiosulfato amoniacal de cobre-EDTA como electrolito debido a la complejidad química de la solución y a la composición mineralógica del concentrado.

La reactividad del CMSy de cada mineral (sulfuro) individual en una solución de tiosulfato amoniacal, se determinó mediante voltamperometría y cronoamperometría, utilizando electrodos de pasta de carbono (CPE) y electrodos de disco giratorio (RDE). La formación de las fases secundarias y la alteración de la superficie de los minerales individuales se evaluaron mediante espectroscopia Raman in situ y voltamperometría cíclica ex situ en una solución acuosa de 0.1 M NaNO₃.

Se presta especial atención a las interacciones entre los minerales sulfurosos y a la identificación de los productos intermedios sólidos formados, así como a la tasa de disolución galvánica relativa de los sulfuros como pirita (Py), arsenopirita (Apy), calcopirita (Cpy), galena (Ga) y esfalerita (Sph), estableciendo así qué fases son preferentemente disueltas en la solución de lixiviación del tiosulfato.

6.2.1 Caracterización mineralógica del concentrado de mineral sulfuroso (CMS).

El reconocimiento de las fases del mineral concentrado logró identificar que la muestra está constituida principalmente por cristales de pirita inequigranulares y subhedrales (58%), como sulfuro mayoritario, cristales individuales de galena de color gris claro con anisotropía débil y clivaje perfecto a 90° mostrando pits triangulares (15%) cristales de esfalerita (4%) , igualmente se observó trazas de calcopirita y arsenopirita (3%) como fases incluidas dentro de las fases minerales de mayor proporción y de oro libre > al 1%. El porcentaje restante está compuesto por diferentes fases de aluminosilicatos (19% aproximadamente). Estos minerales

fueron identificados en el CMS mediante microscopía de luz reflejada polarizada (**Figura 21**) [1]. La mayor parte del oro contenido en este tipo de concentrado mineral no está presente como oro libre, sino asociado a los sulfuros.

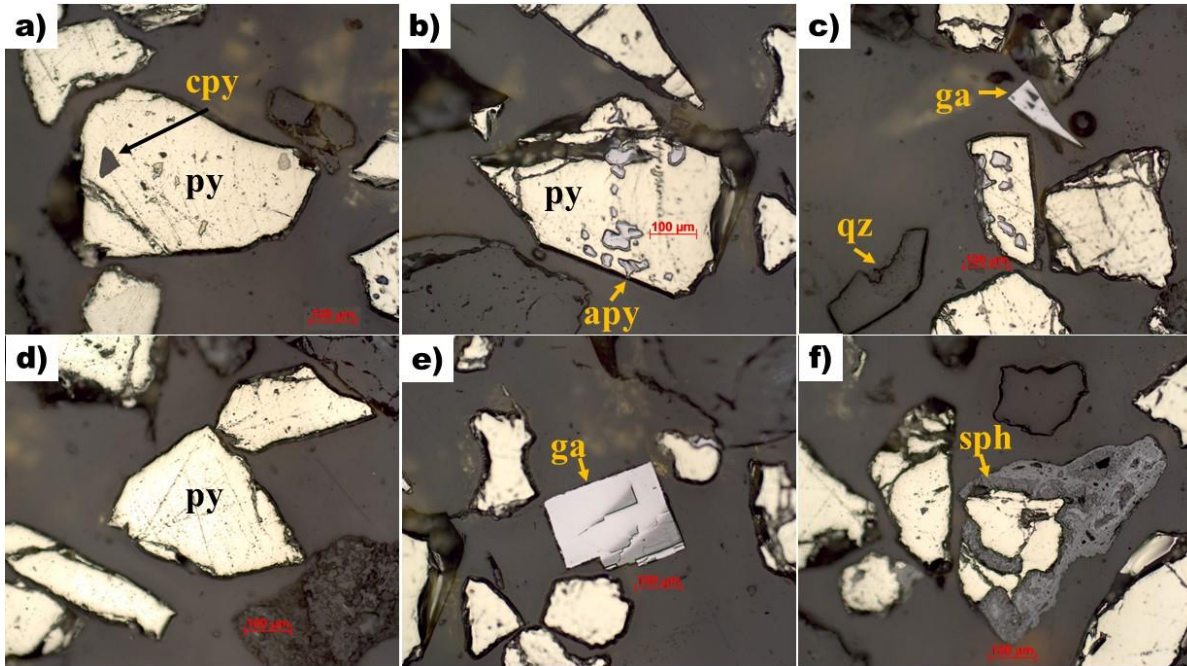


Figura 21. Morfología y asociaciones minerales del concentrado mineral de sulfuros - microfotografías en luz reflejada. Inclusiones de a) calcopirita y b) arsenopirita en piritita, c) galena con fosas triangulares, fracturas de d) piritita y e) cristales de galena, y f) esfalerita con inclusiones de cuarzo (negro) y entrecruzadas con piritita. Abreviaturas: (apy) arsenopirita, (cpy) calcopirita, (ga) galena, (py) piritita, (qz) cuarzo, (sph) esfalerita

El concentrado de mineral aurífero (**Figura 21**), presentó una mezcla de fases de sulfuros como piritita (FeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS) y cuarzo (SiO_2). Los granos de piritita se presentaron en cristales subhedrales e inequigranulares, usualmente isotrópico con dominios de calcopirita y arsenopirita incrustados aleatoriamente en su estructura (**Figura 21** a, b y c). Los granos de piritita isotrópica a veces están encerrados en cristales de esfalerita o cuarzo (qz) (**Figura 21** f). Las superficies

observadas son lisas, algunas fracturadas y con contactos netos entre cristales (**Figura 21 d**). En algunas zonas, se encuentra agregados fino-granulares con cristalización redondeada. Los granos de galena se presentan con anisotropía débil de un color pardo claro y sus planos de clivaje bien definidos con fosas triangulares característicos, exhibiendo una morfología subhedral e inequigranular (**Figura 21 c y e**). La esfalerita está presente como granos redondeados e inequigranulares que rodean a los cristales de galena y/o pirita. Escamas diseminadas de calcopirita (en una proporción inferior al 2%) están presentes en algunos granos de esfalerita que forman una textura conocida como enfermedad de la esfalerita (*esfalerita disease*)[2]. Los contactos entre las fases minerales de los sulfuros son de intercrecimiento mineral.

Igualmente, en el análisis de DRX (**Figura 22**) se confirmó la presencia de las fases de sulfuros (pirita, arsenopirita, calcopirita, galena y esfalerita) en una muestra del concentrado de mineral sulfuroso (CMS).

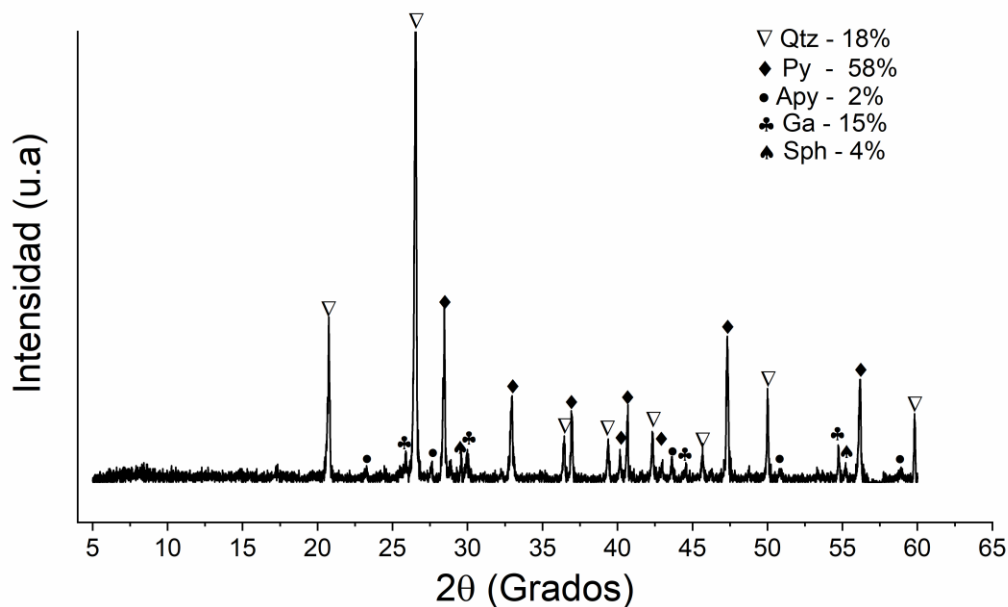


Figura 22. Espectro DRX del concentrado de mineral sulfuroso (CMS). Abreviaturas: (Apy) arsenopirita, (Ga) galena, (Py) pirita, (Qtz) cuarzo, (Sph) esfalerita

Así mismo, en la **Tabla 12** se lista el análisis de la composición química (EDS) obtenidos de la caracterización para los minerales de alta pureza utilizados en la fabricación de electrodos de pasta de carbono (CPE). Según los resultados, la composición de los minerales está constituida por sus elementos principales y sin mayores contenidos de elementos extraños o impurezas como también se puede observar en las imágenes (**Figura 23**) obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM).

Tabla 12. Composición química (% w) semicuantitativa de minerales usadas en los CPE obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS).

Mineral	Fe	Cu	As	Pb	S	Zn	Si	O
Pirita	38.03				42.02		3.22	16.73
Galena				85.22	14.78			
Esfalerita	7.77	0.60	0.12		29.35	59.36	1.03	1.77
Arsenopirita	46.19		27.39		18.08		0.49	7.85
Calcopirita	28.40	30.04			30.52		6.17	4.86

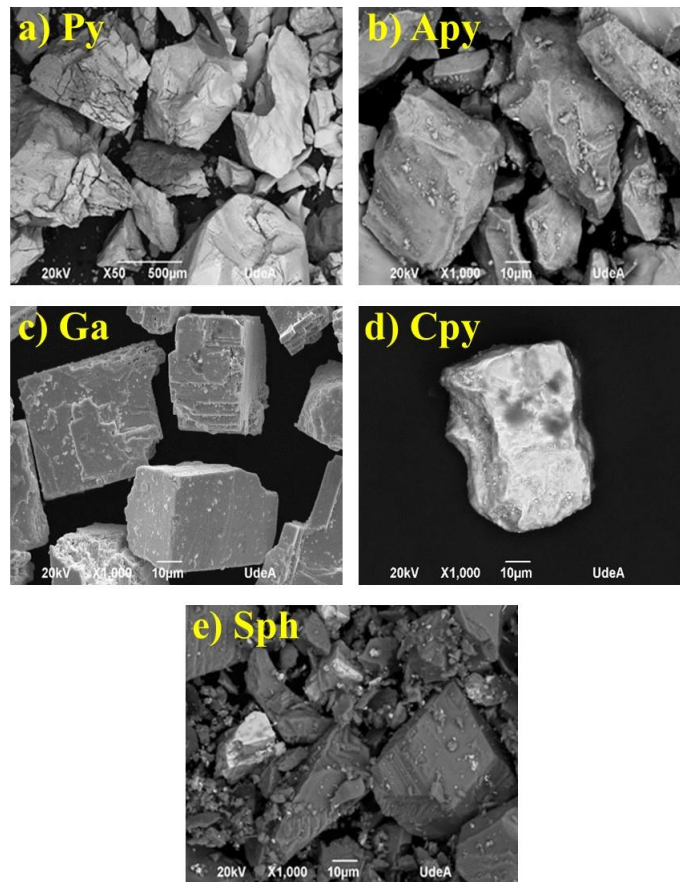


Figura 23. Imágenes SEM de minerales usados en los CPE para a) pirita (Py), b) arsenopirita (Apy), c) galena (Ga), d) calcopirita (Cpy) y e) esfalerita (Sph) .

6.2.2 Estudio electroquímico sobre electrodos de pasta de carbono (CPE) en soluciones de tiosulfato-cobre-amonio-EDTA.

Para el estudio con los electrodos de pasta de carbono (CPE), una vez construido los electrodos según la metodología consultado en la literatura, se realizaron voltamogramas cíclicos en solución de tiosulfato con los diferentes electrodos de pasta de carbono para verificar su repetibilidad y reproducibilidad. Para cada CPE con mineral disperso, se realizaron tres voltamogramas con exploración de potencial en sentido positivo y negativo.

La exploración del potencial se inicia desde OCP y para ambos sentidos con una ventada entre -0.7 V a 0.6 V vs SHE. Para efectos de ilustración, en esta sección solo se muestran todos los voltamogramas obtenidos sobre el electrodo de pasta de carbono con pirita (CPE-Py), **Figura 24**. Para el análisis de las interacciones galvánicas, se tomará un voltamograma para cada CPEs.

Las respuestas obtenidas en los voltamogramas sobre CPE-Py (**Figura 24**), presentan los picos de oxidación y de reducción característicos del sistema de lixiviación con solución de tiosulfato los cuales fueron identificados y caracterizados previamente (6.1.2).

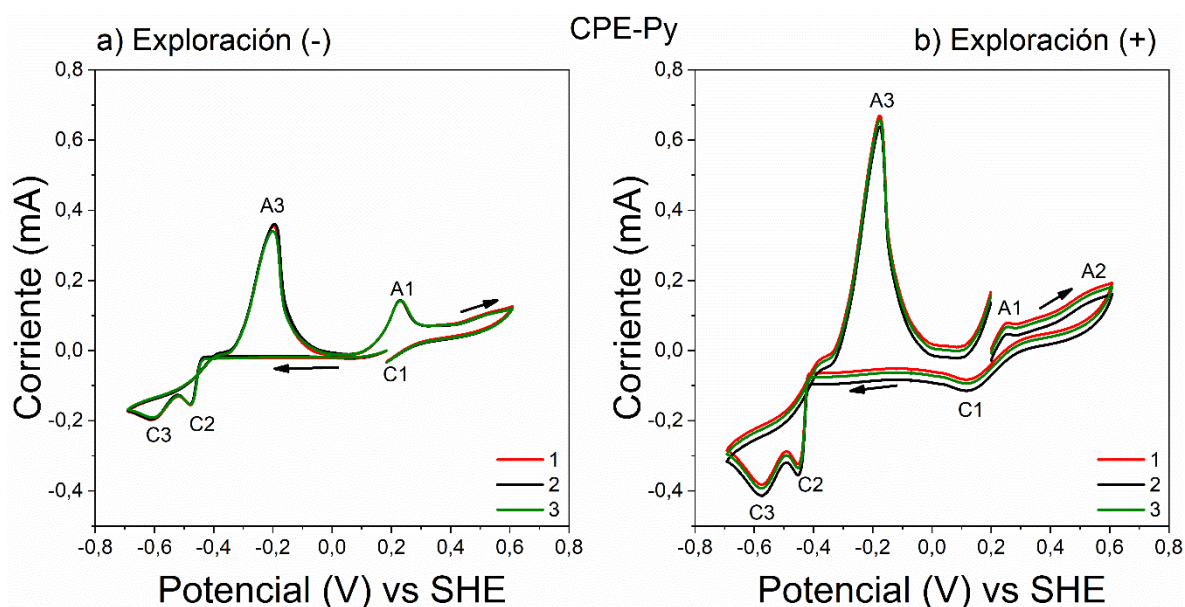


Figura 24. Voltamograma cíclico ($v = 10 \text{ mV/s}$) sobre CPE-Py obtenido en $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$ a pH entre 10.3 para a) exploración de potencial en sentido negativo y b) exploración de potencial en sentido positivo.

Como el foco de estudio es la reactividad e interacción galvánica de las fases minerales con la solución de tiosulfato; en el siguiente numeral, se realizará el análisis en los voltamogramas

con inicio de exploración de potencial en sentido positivo y se centrará en los procesos de oxidación en un rango de potenciales entre 0.2 V a 0.6 V vs SHE.

6.2.2.1 Efecto de interacciones galvánicas mediante voltamperometría cíclica en condiciones estacionarias.

En la Figura 25, se muestran los voltamogramas obtenidos en el sistema de lixiviación de tiosulfato-cobre-amonio-EDTA (solución de tiosulfato amoniacal: ATS) para los electrodos de pasta de carbono (CPE) con muestras de sulfuro dispersos (línea roja) de a) pirita, b) arsenopirita, c) calcopirita, d) galena, e) esfalerita y d) un concentrado de mineral sulfurado (CMS); además un CPE sin mineral (línea negra). Se presenta un voltamograma realizado con exploración de potencial iniciando desde el OCP hacia potenciales positivos (*Figura 24 b*).

En el primer tramo de potencial anódico (OCP a 0.6 V vs SHE) se produce un aumento de las corrientes obtenidas (*Figura 25*), para el CPE de pirita, arsenopirita, calcopirita, galena y el concentrado de mineral sulfurado-CMS, comparadas contra el CPE sin mineral (línea negra). En el CPE-esfalerita (*Figura 25 e*) las respuestas son más similares a las del CPE sin mineral al inicio del barrido de potencial, pero menor a medida que alcanza su máximo potencial anódico. De acuerdo a trabajos encontrados en la literatura [88], [114]; la esfalerita es considerada electroquímicamente inactiva (silenciosa) en este rango de potencial; por lo cual no se incluirá en la caracterización más adelante.

A modo de comparación, se analizará el voltamograma cíclico obtenido para el electrodo de pasta de carbono (CPE) con pirita. En el rango de potencial anódico desde OCP hasta 0.6 V vs SHE, dos picos anódicos A1 y A2 aparecen alrededor de 0.25 V vs SHE y 0.54 V vs SHE en el CPE-pirita (*Figura 25 a* – línea roja). Esto indica la oxidación de la pirita en este tramo de potencial. La corriente anódica en la pirita (línea roja) es mucho mayor que en CPE sin pirita (línea negra). No se observaron picos anódicos para la oxidación de tiosulfato en el electrodo de CPE sin mineral (*Figura 25 a* – línea negra). Aunque se ha informado que el inicio de la oxidación de tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) a tetratiونات ($S_4O_6^{2-}$) (Reacción 26) podría

ocurrir en este rango potencial [115], la mayor parte de la oxidación de tiosulfato ocurrirá en potenciales anódicos superiores a 0.6 V vs SHE.

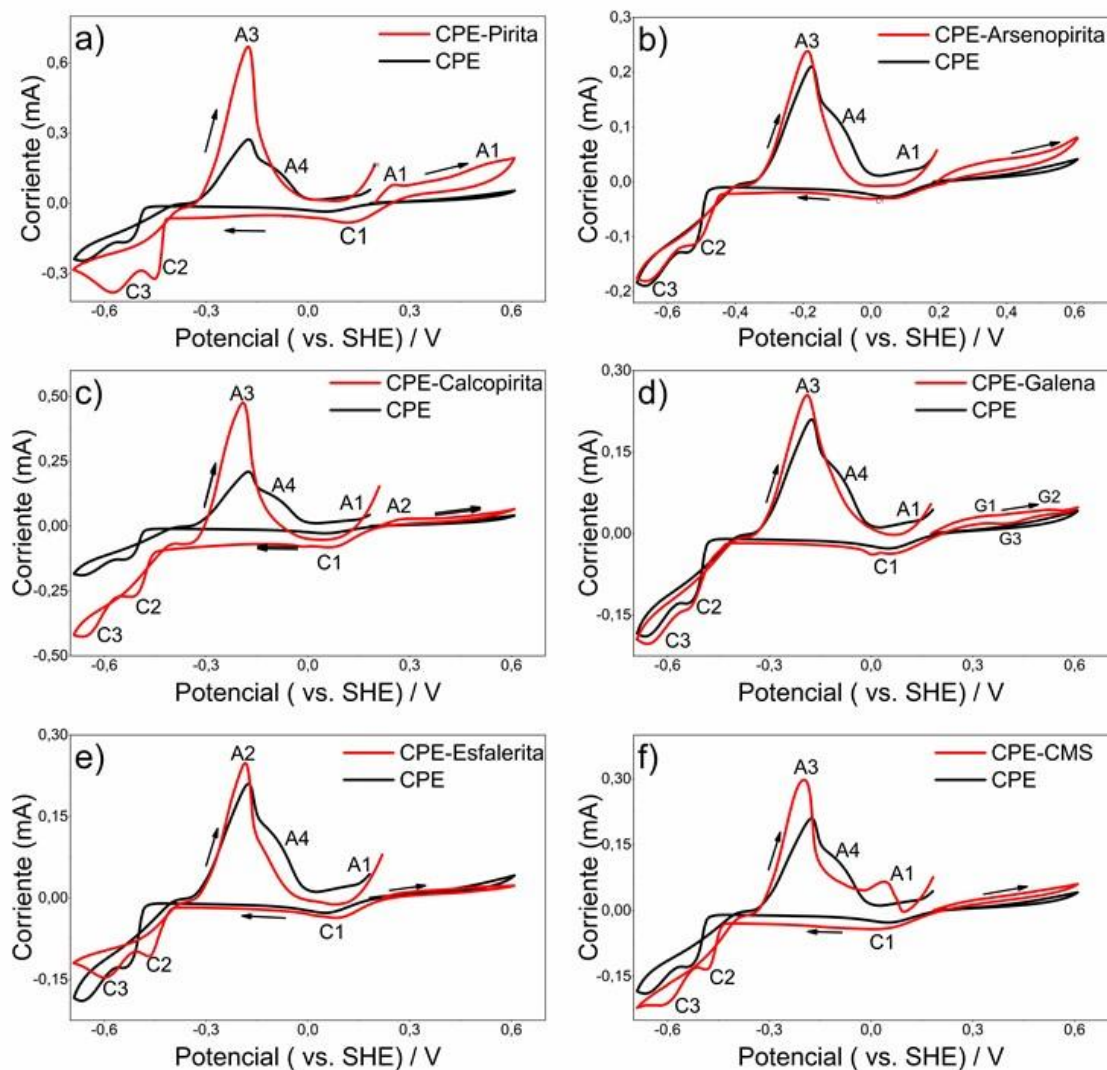
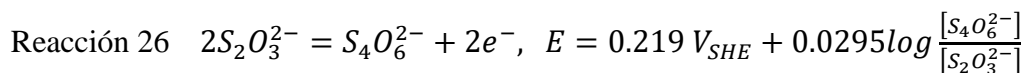


Figura 25. Voltamogramas cíclico ($v = 10 \text{ mV/s}$, exploración en dirección positiva desde OCP) obtenido en $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ a pH entre 10.3, sobre CPE blanco (línea negra) y CPE con muestras de sulfuro (línea roja) para a) pirita, b) arsenopirita, c) calcopirita, d) galena, e) esfalerita y d) concentrado de mineral sulfuroso (CMS).

De otro lado, los picos catódicos C1, C2 y C3 en el barrido inverso del voltamograma para la pirita (**Figura 25** a) están relacionados con los procesos de reducción de los complejos cobre-amoniaco (Cu(II)/Cu(I), Cu(I)/Cu(I)/Cu) y cobre-EDTA (Cu(II)/Cu(I)/Cu), como se ha descrito anteriormente en detalle [3]. Posteriormente, después del segundo potencial de conmutación, en el que la exploración de potencial se invierte una vez más, se observan los procesos anódicos A3 y A4 atribuidos a la oxidación del Cu.

Este estudio se enfoca en la oxidación de minerales sulfurosos y de tiosulfato, bajo condiciones donde la disolución de oro contenido en un concentrado de mineral sulfuroso podría ocurrir en una solución de tiosulfato amoniacal, catalizado por el efecto oxidante de los iones Cu(II). Por lo tanto, es necesario determinar el potencial de la pareja Cu(II)/Cu(I) para detectar posibles interferencias por parte del proceso redox de los iones de Cu durante los escaneos anódicos en los voltamogramas cíclicos. Suponiendo que los coeficientes de difusión de las especies de cobre oxidado y reducido son similares, el potencial de onda-media de la pareja Cu(II)/Cu(I) en solución acuoso de 0.2 mol L⁻¹ (NH₄)₂S₂O₃, 0.05 mol L⁻¹ Cu²⁺, 0.6 mol L⁻¹ NH₃, 0.025 mol L⁻¹ EDTA a pH 10,3 se determinó directamente con la voltamperometría cíclica del cobre.

En la **Figura 26**, se muestra el comportamiento electroquímico de la pareja Cu(II)/Cu(I). Los potenciales de pico anódico y catódico fueron localizados en 0.184 V vs SHE y 0.020 V vs SHE, por lo tanto $E'_{1/2} = 0.082$ V vs SHE. La separación entre los picos de potencial fue de 0.204 V y la relación de corriente pico fue $I_{pa}/I_{pc} = 0.042$, muy por encima de la relación característica de pico de potencial de separación y de corriente pico del proceso reversible de un electrón, que fueron de 0.059 V y 1.0 V, respectivamente. Para apoyar esta determinación, otra aproximación del potencial formal de la pareja Cu(II)/Cu(I) fue estimada en el punto del voltamograma donde la corriente cruza el eje potencial que corresponde a la corriente nula (E_c : potencial de cruce). El valor obtenido fue $E_c = 0.124$ V vs SHE, que es cercano al del potencial de onda-media de la pareja Cu(II)/Cu(I). Por lo tanto, el potencial formal de esta

pareja fue tomado como el promedio de estas dos determinaciones, $E_{1/2}^{\circ} = 0.100$ V vs SHE [1]. El potencial formal estimado usando la ecuación de Nernst para la pareja $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ en las condiciones aquí estudiadas es 0.147 V vs SHE. Como en el proceso convencional de lixiviación con tiosulfato amoniacal hay dos oxidantes, cobre(II) y oxígeno, se investigó el comportamiento electroquímico de los minerales sulfurosos a partir de potenciales anódicos superiores a 0.2 V vs SHE hasta 0.60 V vs SHE. En este rango de potenciales anódicos los iones Cu(II) y tiosulfato son estables, por lo que se preserva el carácter oxidante de la solución [1].

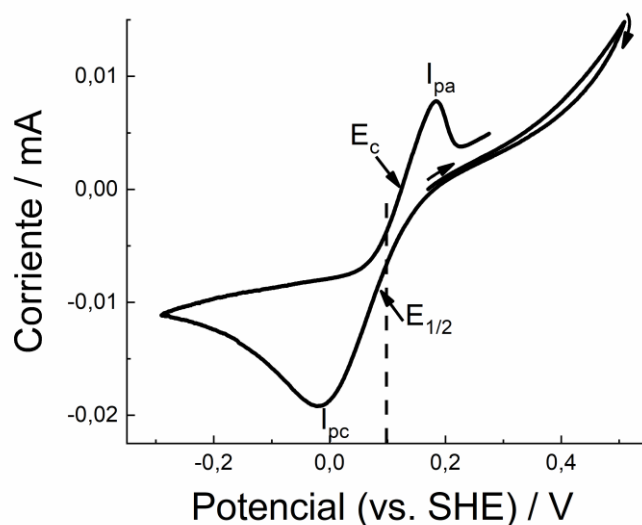


Figura 26. Voltamograma de potencial del par Cu(II)/Cu(I) ($v = 10$ mV/s), obtenido en CPE blanco con 0.2 mol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.6 mol L^{-1} NH_3 , 0.05 mol L^{-1} Cu^{2+} , 0.025 mol L^{-1} EDTA a pH entre 10.3.

Ahora, en la **Figura 27** se muestran solo los tramos de los voltamogramas en el rango de potencial entre OCP y 0.6 V obtenidos en la **Figura 25** para en la minerales sulfurosos de alta pureza dispersos en pasta de carbono. Puede observarse que la respuesta en corriente para el CPE sin mineral (línea negra) es insignificante comparada con la generada por cada uno de los minerales sulfurosos. La gran diferencia entre la respuesta de corriente anódica

del CPE sin mineral (línea negra) y los minerales de sulfuro individuales indica que los minerales de sulfuro están oxidados en el rango potencial estudiado (**Figura 27**). La pirita (Py: línea roja) es el mineral con la mayor tasa de oxidación (exhibe la mayor corriente anódica). Este resultado es consistente con el trabajo reportado por Feng y colaboradores., en el cual se utilizó un sistema de lixiviación de tiosulfato de amonio con EDTA agregado para lixiviar varios minerales de sulfuros [36]. Estos autores encontraron que la disolución de los minerales, especialmente la pirita, es mejorada por la adición de EDTA. Durante el proceso de oxidación de la pirita mostrado en la **Figura 27**, se observa un pico de oxidación con un valor máximo de corriente centrado en 0.26 VSHE, seguido de una disminución de la corriente. Esta característica está asociada con la formación de una débil capa protectora pasiva sobre la pirita. Más tarde, para potenciales de polarización más positivos, se observa un aumento continuo de la corriente anódica, lo que indica la electrodisolución transpasiva de la pirita. Según los hallazgos de Feng y colaboradores, la formación de especies de óxido de hierro e hidróxidos de hierro en la superficie de la pirita podría formar la capa pasiva [36]. Sin embargo, el EDTA elimina continuamente las capas de óxido de la superficie del mineral, lo que permitiría una mayor disolución del sulfuro y, por lo tanto, se podría observar un nuevo aumento de la corriente anódica.

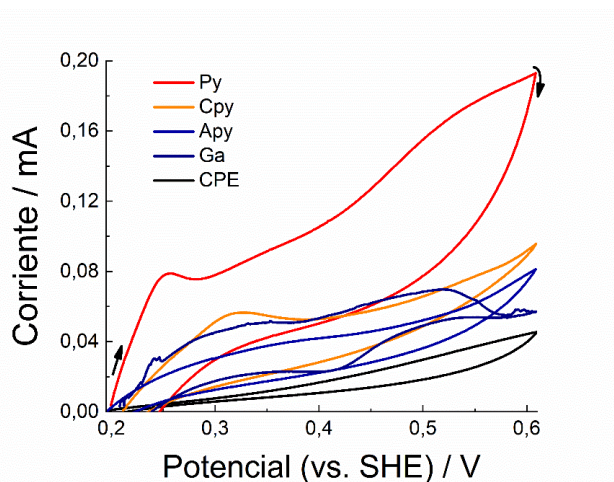


Figura 27. Voltamogramas cíclicos ($v = 10 \text{ mV/s}$, exploración positiva desde OCP) obtenido en $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ a pH entre 10.3 para pirita(Py), arsenopirita(Apy), calcopirita (Cpy) y galena (Ga).

Adicionalmente, mientras que en este rango potencial (**Figura 27**) el proceso de oxidación del tiosulfato catalizado por minerales sulfurosos puede iniciarse [63], [116], la presencia del EDTA estabiliza la solución. Como se ha mencionado, el EDTA forma un complejo estable con el ion Cu^{2+} , reduciendo el potencial de equilibrio de la pareja redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$, lo que reduce el potencial de solución mixta y minimiza la degradación del tiosulfato en este rango potencial [1]. De manera similar, se observaron picos anódicos para los CPE con calcopirita y arsenopirita alrededor de 0.33 V vs SHE y 0.37 V vs SHE respectivamente, mientras que se registraron dos picos para el CPE con galena a 0.34 V vs SHE y 0.52 V vs SHE.

Para cuantificar y diferenciar la respuesta anódica asociada a los fenómenos de oxidación propia del mineral, se han extraído de las respuestas de la voltamperometría los valores de la pendiente del voltamograma en el barrido positivo (entre 0.2 V y 0.35 V, **Figura 27**) y el valor del potencial anódico cuando la corriente anódica alcanza un valor de 20 μA , los cuales son listados en la **Tabla 13** (además se incluye el valor de la esfalerita (**Figura 25** e) para comparar los valores).

Tabla 13. Parámetros electroquímicos extraídos de las respuestas de voltamperometría cíclica de los electrodos de CPE en soluciones de tiosulfato (**Figura 27**): Potencial de circuito abierto (OCP), pendiente (I/E) y delta de potencial anódica (ΔE) necesario para alcanzar una corriente anódica de 20 μA .

CPE	OCP (V vs SHE)	I/E (mA/V)	ΔE (I=20 μA) (mV)
Pirita (Py)	0.188	4.89 E-4	32
Galena (Ga)	0.178	2.98 E-4	62
Calcopirita (Cpy)	0.212	4.39 E-4	38
Arsenopirita (Apy)	0.196	3.16 E-4	53
Esfalerita (Sph)	0.168	1.03 E-4	337
CPE (control)	0.183	7.30 E-5	277

De acuerdo con los datos presentados en la **Tabla 13**, la pirita tiene el valor más alto de pendiente anódica (4.89 E-4 mA/V), mientras que el CPE (control) tiene el más bajo (7.30 E-5 mA/V). El comportamiento de los minerales sulfurosos en orden descendente fue: **I/E = Py > Cpy > Apy > Ga > Sph**. El sobrepotencial anódico requerido para alcanzar una corriente anódica de $20 \mu\text{A}$ para la pirita CPE fue de 32 mV , seguido por la calcopirita (38 mV), arsenopirita (53 mV), galena (62 mV) y finalmente esfalerita (337 mV , confirmando la inactividad electroquímica de este mineral). Teniendo en cuenta la baja conductividad de la esfalerita, en comparación con el grafito; la cantidad de grafito añadido para fabricar el CPE de esfalerita fue menor generando menos centros activos y por lo tanto se obtiene una menor respuesta electroquímica (corrientes más bajas que el CPE-control) [2].

De acuerdo con lo anterior, la pirita exhibe la mayor reactividad ya que necesita el menor sobrepotencial para alcanzar una corriente anódica de $20 \mu\text{A}$, y se puede inferir que es más favorablemente a ser oxidada en soluciones de tiosulfato.

En un intercrecimiento de mineral de oro con cualquier sulfuro, se ha reportado una reactividad diferente entre las fases [117]. Esta situación genera una disolución preferencial del mineral menos noble. Cuando se disuelve el mineral, se generan productos de oxidación que podrían pasivar la superficie de los minerales, inhibiendo su disolución [11], [118]. Especies formadas como Fe(OH)_2 , FeOOH , Cu_2S , CuO y Pb(OH)_2 pueden reaccionar con partículas de oro expuestas por el efecto "pre-robo", dificultando la eficiencia de disolución del oro.

Con el fin de mejorar las respuestas obtenidas en los CPE en condiciones estáticas y poder caracterizar los procesos presentes, se realizaron ensayos en condiciones hidrodinámicos los cuales se presentan a continuación.

6.2.2.2 Efecto de interacciones galvánicas mediante voltamperometría cíclica en condiciones hidrodinámicas.

El control del transporte de masas por convección mediante el uso de electrodo de disco rotatorio (RDE) permite distinguir entre las reacciones que dan lugar a productos solubles y las que dan lugar a especies confinadas en superficie en estado sólido. Por lo tanto, se analizará el efecto de la rotación de los electrodos durante el barrido potencial de los diferentes sulfuros dispersos en electrodos de pasta de carbono a modo de RDE (*Figura 3 b*).

En la *Figura 28*, se muestran los voltamogramas obtenidos en condiciones hidrodinámicas utilizando partículas de sulfuros dispersas en electrodos de disco rotatorio (RDE). Se observa que, en general, la corriente anódica aumenta a medida que aumenta la velocidad de rotación. Debido a esto, el transporte de especies oxidadas formadas en la superficie del electrodo al electrolito circundante debe ser considerado en el mecanismo de disolución. Todas las curvas obtenidas en los voltamogramas cíclicos presentan al menos un pico anódico y ninguna meseta de corriente, lo que indica que la oxidación de los sulfuros ocurre bajo control de transporte de masa o control de mixto (cinética + transporte de masa). Una característica distintiva en la curva de voltamperometría para la pirita (*Figura 28 a*), es el cambio en el potencial de inicio a valores más positivos a medida que aumenta la velocidad de rotación (1200 rpm). Esto sugiere que la oxidación de la pirita procede a través de la formación de especies débilmente unidas en la superficie del electrodo, lo que podría producirse en el OCP antes de que iniciar la medición voltamperométrica [1]. Estas especies podrían ser hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ o oxihidróxido de hierro (FeOOH) (Reacción 27 y Reacción 28), como se ha propuesto en la literatura [56], [119]. Aunque el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ferrihidrita) es metaestable con respecto al FeOOH , su formación es cinéticamente favorecida [120]. Estas especies pueden convertirse en un óxido más estable termodinámicamente, por ejemplo, Fe_2O_3 (Reacción 29) [62]. Los óxidos u óxidos de hierro cubren la superficie de la pirita; sin embargo, permiten una mayor oxidación porque hay un aumento continuo de la corriente durante la voltamperometría cíclica (*Figura 28 a*). Lo anterior, se puede presentar para eliminación de

la capa pasiva por el amoniaco, la formación de especies entre los iones de metales pesados que compone la capa pasiva con el EDTA y/o el tiosulfato [36], [58].

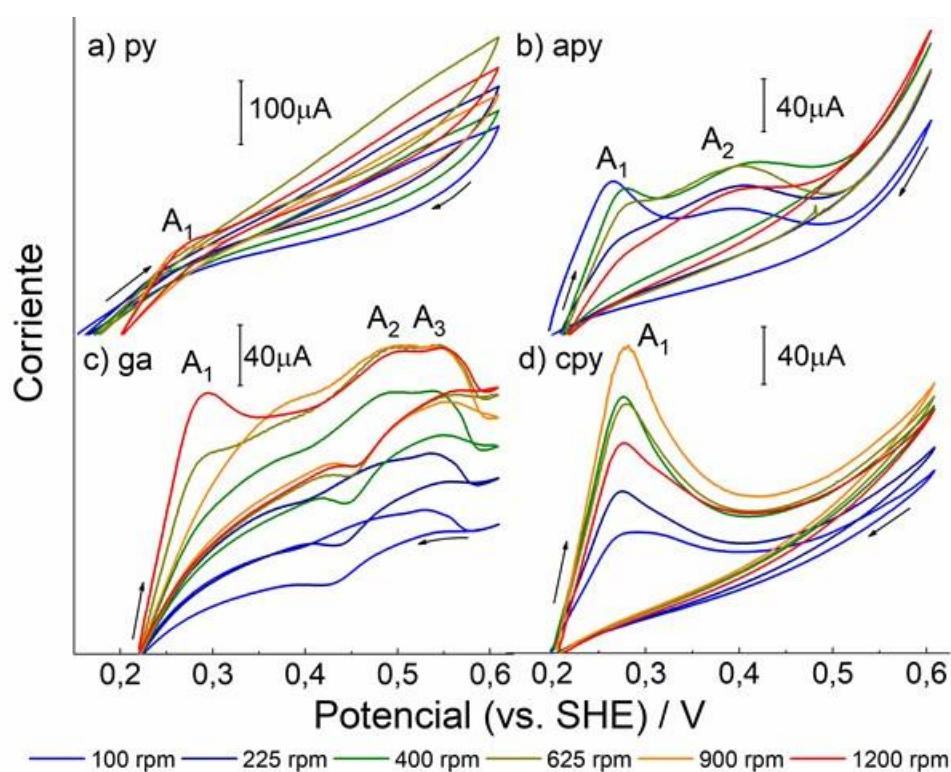
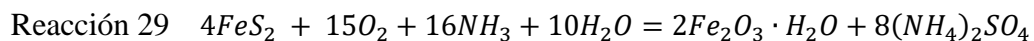
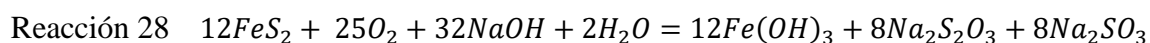
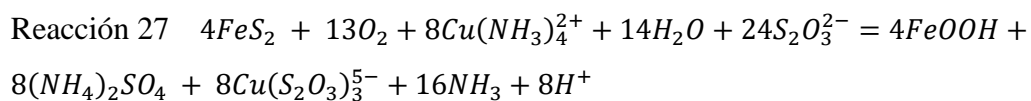
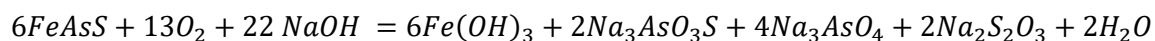


Figura 28. Voltamogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mV/s}$) de electrodos hidrodinámicos de pasta de carbono con minerales disperso de a) pirita (Py), b) arsenopirita (Apy), c) galena (Ga) y d) calcopirita (Cpy) a diferentes velocidades de rotación obtenidos en $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$ a pH entre 10.3.

De otro lado, hay un cambio considerable en el voltamperograma en condiciones hidrodinámicas del CPE-arsenopirita (**Figura 28 b**) respecto al obtenido en condiciones estáticas (**Figura 27**). El CPE de arsenopirita en condiciones hidrodinámicas (**Figura 28 b**), aparecen dos picos anódicos; A1 a bajo sobrepotencial anódico (0.25 V vs SHE) y A2 a alto sobrepotencial anódico (0.42 V vs SHE). La disminución del pico A1 con el aumento de la velocidad de rotación puede atribuirse a la formación de arseniato de hierro FeAsO_4 [62] o de una capa compacta de oxihidróxido de hierro [121], que se forman más fácilmente a medida que aumenta la hidrodinámica en la solución. Estas especies actúan como una capa pasiva en la superficie del sulfuro a bajos sobrepotenciales anódicos. Contrariamente a lo que se observó para el pico A1, el pico A2 aumenta a medida que aumenta la velocidad de rotación. Este comportamiento podría estar relacionado con la formación de especies solubles a partir de la capa compacta previamente formada en A1, que se oxida a los potenciales anódicos más altos. Se ha demostrado que los tioarsenatos son la especie predominante formada durante la lixiviación de arsenopirita en medios alcalinos [121], por lo que la formación de monoarsenato soluble ($\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$) podría ocurrir en el pico A2. Como consecuencia, la disminución de la corriente anódica después del pico A2 ocurre debido a la limitación por transporte de masa de las especies solubles que se alejan del electrodo. Zhang ha propuesto la reacción global para la disolución del arsenopirita [56] de acuerdo con la Reacción 30.

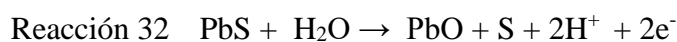
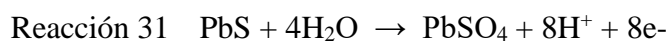
De acuerdo con esto, las especies solubles como los tioarsenatos, tiosulfatos y arsenatos, junto con los hidróxidos de hierro, son las especies finales formadas durante la lixiviación del arsenopirita en medios alcalinos. Mientras tanto, el arseniato de hierro (FeAsO_4) y el oxihidróxido de hierro (FeOOH) aparecen sólo como especies intermedias.

Reacción 30

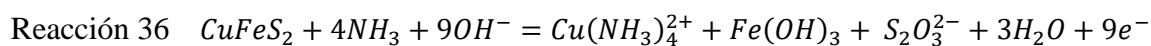


Tres picos de oxidación A1, A2 y A3, centrados en potenciales de 0.30 V vs SHE, 0.50 V vs SHE y 0.54 V vs SHE, se observan en el voltamograma de la galena, como se muestra en la **Figura 28 c**. Este mineral es termodinámicamente inestable en el proceso de lixiviación del

tiosulfato amoniacal y se disuelve, formando hidróxidos y óxidos (por ejemplo, Pb(OH)_2 y PbO) [56], [122]. Aunque la asignación de cada pico a una especie específica no es sencilla, se han encontrado varios trabajos que presentan reacciones para los productos de oxidación de la galena. De acuerdo con Urbano y colaboradores [86], varios productos de disolución pueden ocurrir durante la oxidación de la galena, especies como PbSO_4 , Pb(OH)_2 y PbO podrían formarse (Reacción 31, Reacción 32 y Reacción 33). Asimismo, Alonso y colaboradores [48] mostraron la formación de Pb(EDTA)_2 y especies insolubles como CuS y Cu_2S , que forman una película pasiva durante la disolución de la galena en solución de tiosulfato (Reacción 34 y Reacción 35). En este caso, los picos de oxidación podrían estar asociados con la formación de especies insolubles de Pb (II).



Finalmente, en el CPE con calcopirita (**Figura 28 c**) se encontró un pico en A2 (0.26 V vs SHE) asociado a la formación de la ferrihidrita durante la lixiviación de la calcopirita en una solución de tiosulfato amoniacal [123]. Por lo tanto, la respuesta pico bien definida observada a 0.26 V puede atribuirse a la formación del oxihidróxido según la Reacción 36.



Como se describió anteriormente, los productos de oxidación de los sulfuros férricos en solución de tiosulfato amoniacal son oxihidróxidos y óxidos de hierro, además de algunos compuestos de azufre. Debido a su similitud de estructura cristalina, el reordenamiento de los cationes y la pérdida de OH^- puede facilitar la conversión de oxihidróxidos en óxidos por dihidroxilación, una inter-conversión que puede requerir la disolución seguida de la reprecipitación de la nueva especie [124]. Por lo tanto, un gran desafío para la caracterización de los oxihidróxidos y óxidos de hierro es su rápida transformación, especialmente si el sólido

está pobremente cristalizado (por ejemplo, ferrihidrita) [120]. Además, es importante investigar las especies de oxígeno y azufre que se forman en la solución. Por lo tanto, a continuación, se presenta una detección espectro-electroquímica in situ de los productos de reacción de la oxidación para pirita, como mineral de sulfuro modelo y que se encuentra en mayor proporción en el concentrado mineral de sulfuros (CMS).

6.2.3 Espectroscopia Raman in situ de la oxidación superficial de pirita en solución de tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA.

Se realizaron mediciones de espectroscopia Raman in situ durante la electrooxidación anódica en la solución de tiosulfato amoniacal de granos de pirita dispersos en un CPE. Se evaluaron dos sobrepotenciales anódicos: 0.100 V vs SHE y 0.400 V vs SHE, en los siguientes tiempos de polarización de retención: 0, 20, 30, 40, 60 y 180 min (**Figura 29**). Inicialmente, en el espectro Raman medido sin polarización anódica (0 min) muestra sólo las vibraciones características de la pirita FeS₂ a (344, 381 y 431) cm⁻¹[125]. Después de aplicar en el CPE con pirita 0,100 VSHE durante 20 minutos, la medición Raman muestra las bandas de tiosulfato (S₂O₃²⁻) asociadas con las vibraciones de estiramiento simétrico S-S a 443 cm⁻¹ y SO₃ a 1000 cm⁻¹(**Figura 29 a, Tabla 14**). Además, se observaron algunas bandas asociadas con productos de oxidación de tiosulfato, como las vibraciones simétricas SO₃ de sulfato (SO₄²⁻) a 982 cm⁻¹ [126]. A partir de los 30 minutos, aparecen bandas de 260 cm⁻¹, 470 cm⁻¹, 1040 cm⁻¹ y 1050 cm⁻¹(**Tabla 14**), asociadas a la vibración de flexión S-S de tetratonatos, a la vibración de flexión asimétrica O-S-O del sulfito (SO₃²⁻) y a las vibraciones de estiramiento simétrico SO₃ del tetratonatos (S₄O₆²⁻) y del tritonato (S₃O₆²⁻) [127], [128]. La última de estas especies es producida por la desproporcionalización del tetratonato, probablemente catalizado por el cobre(II), mientras que el sulfato es un producto de la descomposición del tiosulfato. A medida que pasa el tiempo, se observa un aumento en la intensidad de las bandas de tetratonatos y tritonatos, lo que muestra la metaestabilidad del tiosulfato propenso a la oxidación durante la disolución anódica de la pirita.

Cuando la polarización anódica se mantiene durante 180 minutos (**Figura 29 a, Tabla 14**), se puede observar una pequeña banda a 443 cm^{-1} asociada a la vibración del hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [129], [130]. La ausencia de otras bandas relacionadas con especies de hierro en los espectros podría sugerir la formación de productos de hierro solubles o de cantidades muy pequeñas de oxihidróxidos de hierro cristalino como la ferrihidrita, debido a que sus bandas débiles y anchas son difíciles de detectar [131]. Pero lo anterior, prueba la formación de hidróxido ferroso como producto intermedio de la oxidación de pirita en la fase inicial de la oxidación gracias a las mediciones de espectroscopia Raman in situ en soluciones de tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA [1].

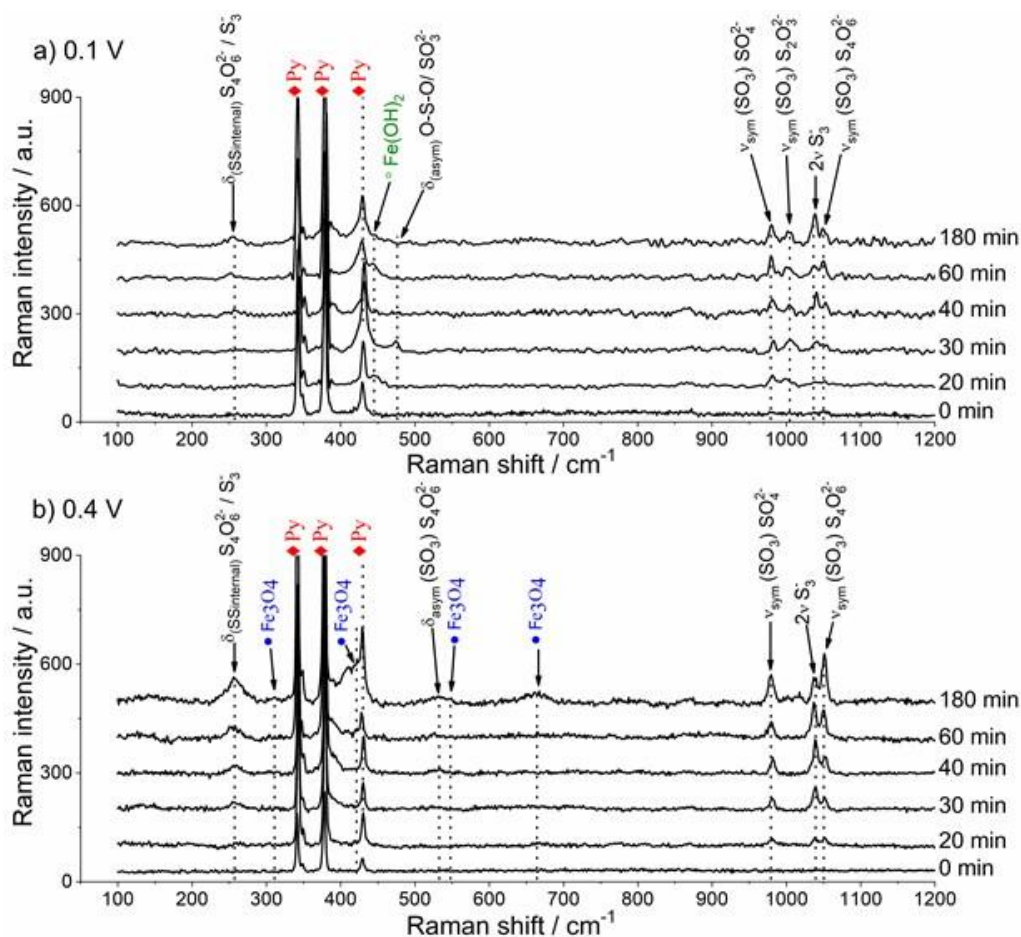


Figura 29. Espectros Raman in Situ de CPE- pirita (Py) en $0.2\text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6\text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.05\text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, $0.025\text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$ a pH entre 10.3, tomados después de aplicar potencial a $0.1\text{ V}_{\text{SHE}}$ y $0.4\text{ V}_{\text{SHE}}$ a diferentes tiempos, como se indica en las leyendas.

El espectro a 0.4 V vs SHE en la solución de tiosulfato amoniacal es similar al obtenido a 0.1 V vs SHE, mostrando las bandas de pirita, tetratonatos, tritonatos y sulfato (**Figura 29** b). Además, en el espectro obtenido a 180 min de polarización, aparecen bandas a 310 cm^{-1} , 550 cm^{-1} y 666 cm^{-1} [130], indicando la formación de magnetita (Fe_3O_4); **Tabla 14**. Se ha propuesto que durante la lixiviación de la pirita en una solución de tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA, se forma FeOOH o Fe_2O_3 [62], [122]. Se requiere realizar otros ensayos para definir bien la formación y el mecanismo de estos productos. La existencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} en la estructura de la magnetita la hace propensa a la oxidación bajo presión atmosférica de O_2 (por ejemplo, se oxida a Fe_2O_3), lo que pone de manifiesto las ventajas de utilizar mediciones in situ. Estos resultados, también confirman los resultados encontrados por mediciones electroquímicas (6.2.2.2 - **Figura 28** a), en las que a bajos sobrepotenciales anódicos se forman óxidos de hierro o oxihidróxidos y tetratonato, mientras que a potenciales más positivos se producen especies de hierro (III) y sulfato.

Tabla 14. Asignación de vibraciones Raman características obtenidos en los espectros de la **Figura 29** para la oxidación de la pirita. Las posiciones de las bandas están dadas en cm^{-1} .

0.1 V	0.4 V	Especie asociada	Referencia
344	344	Pirita (Py)	[125]
381	381		
431	431		
260 ($\delta_{\text{SSinterna}}$)	260 ($\delta_{\text{SSinterna}}$)	Tetratonatos ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)	[126], [127]
1050 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)	532 ($\delta_{\text{asym}} \text{SO}_3$)		
470 ($\nu_{\text{asym}} - \text{SO}_3$)	1050 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)		
1040 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)	1038 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)	S_n	[126], [127]
1000 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)		Tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	
982 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)	982 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)	Sulfato (SO_4^{2-})	
444		$\text{Fe}(\text{OH})_2$	[132]
	310	Magnetita (Fe_3O_4)	[130], [133], [134]
	418		
	550		
	666		

6.2.4 Caracterización voltamperométrica de los productos de superficie formados durante la lixiviación electroquímica de los minerales sulfurosos.

La solución acuosa de nitrato en condiciones neutras es un medio conveniente para llevar a cabo la caracterización electroquímica en estado sólido de minerales sulfurosos, debido a la gran cantidad de reportes disponibles sobre la reactividad de los sulfuros individuales y los ensamblajes minerales por voltamperometría [84]–[87], [92], [135]. Otra ventaja importante en comparación con los métodos tradicionales es que permite la realización de mediciones superficiales rápidas y cuasi in situ, evitando el preprocesamiento o acondicionamiento de las muestras antes de la medición. Por lo tanto, para obtener más información sobre las especies confinadas en la superficie de los electrodos producidas a diferentes potenciales durante la lixiviación de los minerales sulfurosos, se realizó el siguiente procedimiento descrito en la sección 5.2.3.

La **Figura 30** muestra el comportamiento electroquímico típico en 0.1 M NaNO₃ de cada sulfuro de alta pureza después de reaccionar en la solución de tiosulfato amoniacal a diferentes potenciales. Como se mencionó anteriormente, la esfalerita no se caracterizó porque es electroquímicamente inerte en el rango potencial estudiado [88], [114]. La corriente de CPE sin muestra mineral (línea negra) es insignificante en todo el rango de potencial. El comportamiento electroquímico de las superficies de partículas oxidadas de pirita, arsenopirita y galena a 0.100 V vs SHE (**Figura 30** a-c) es similar al reportado en la literatura para los minerales prístinos correspondientes [84], [86], [87], pero con menor intensidad de corriente. La **Figura 30** a), muestra la evolución de la reactividad de la pirita a medida que aumenta el potencial de lixiviación. El mayor valor de corriente durante la oxidación de pirita se alcanza con un $E = 0.1$ V, el cual es un bajo sobrepotencial anódico de pre-acondicionamiento en solución de tiosulfato. Se observó que el inicio del proceso de

oxidación de la pirita ocurre a bajo sobrepotencial anódico cuando el potencial de pre-acondicionamiento en la solución de tiosulfato es bajo, siendo 0.986 V vs SHE para $E = 0.1$ V y 1.072 V vs SHE para $E = 0.3$ V. Además, la corriente anódica asociada durante el barrido hacia adelante (positivo) es menor que la corriente en el barrido inverso. Este comportamiento está asociado con un proceso de pasivación de la pirita que ocurre a un alto potencial de pre-acondicionamiento anódico en solución de tiosulfato, debido a la formación de óxidos de hierro y polisulfuros en la superficie de la pirita. La formación de estos compuestos en pirita durante la polarización anódica en solución de tiosulfato fue corroborada experimentalmente por la espectroscopia Raman in situ (6.2.3).

La reactividad de la pirita disminuye de 0.1 V a 0.3 V y luego aumenta ligeramente, lo que indica una reactividad electroquímica diferencial de los productos de oxidación formados en la superficie de la pirita en los diferentes sobrepotenciales anódicos aplicados en la solución de tiosulfato. La formación de óxidos de hierro y polisulfuros genera un retardo en la oxidación de la pirita y produce un fenómeno típico conocido como oxidación transpasiva de la pirita a mayor sobrepotencial anódico [136]. En este fenómeno, la pirita sufre una disolución y oxidación a bajos potenciales anódicos, caracterizada por la formación de óxidos de Fe (II) e intermedios de azufre que luego continúan oxidándose a mayores sobrepotenciales anódicos para formar especies de Fe (III) y azufre con mayores estados de oxidación.

La pasivación del arsenopirita a 0.3 V y 0.4 V (recuadro **Figura 30** b) en una solución de tiosulfato amoniacal se discutió anteriormente (6.2.2.2, **Figura 28** b). Este proceso de pasivación se confirma por el comportamiento resistivo de las curvas de voltamperometría en la solución de NaNO_3 mostrada en la **Figura 30** b (más claramente observada en recuadro de la **Figura 30** b). El comportamiento resistivo desaparece con un mayor potencial de lixiviación de 0.5 V, acompañado de la aparición del pico anódico A4 y promoviendo así una mayor oxidación de arsenopirita (transpasivación).

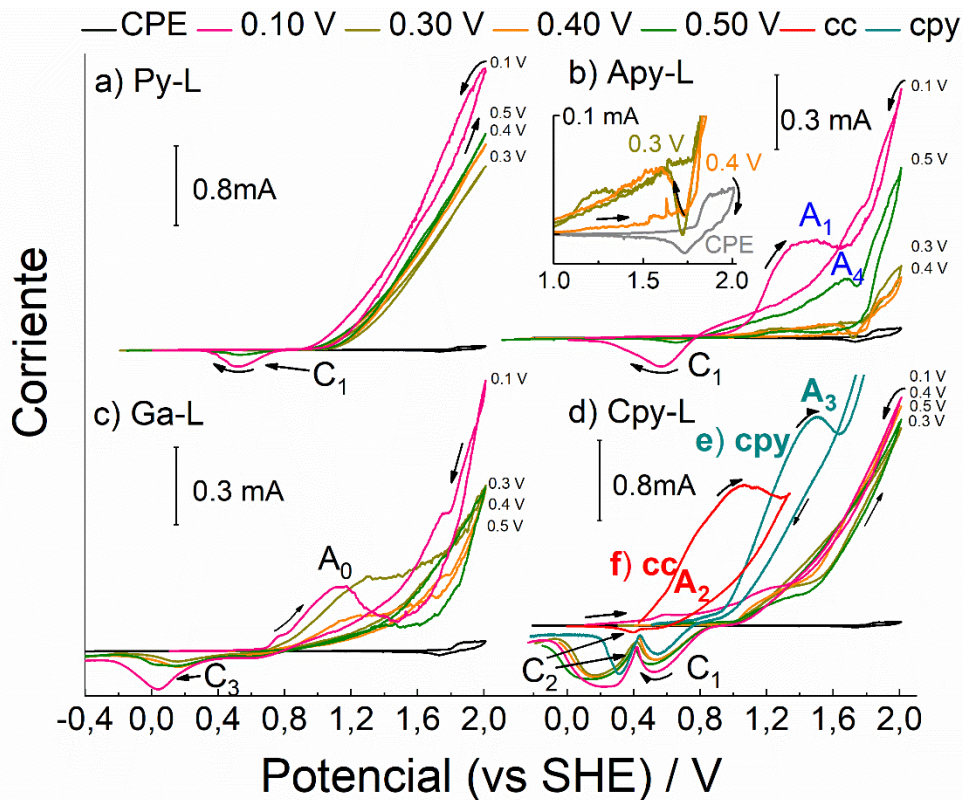
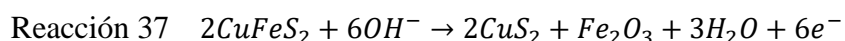


Figura 30. Voltamogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mV/s}$) obtenida en 0.1 M NaNO_3 para CPE de a) pirita (Py), b) arsenopirita (Apy), c) galena (Ga) y d) calcopirita (Cpy) previamente lixiviados (L) en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ a pH 10.3) a varios potenciales ($E = n \text{ V}$) aplicados durante 180 s, como se indica en las leyendas de la figura; y e) voltamograma obtenido solo en 0.1 M NaNO_3 para granos de calcopirita y calcosina de alta pureza dispersos en electrodos de pasta de carbono.

En el caso de la galena (**Figura 30 c**), aparece el pico catódico C3 (centrado alrededor de 0.1 V vs SHE), asociado a la reducción de una especie química formada durante el proceso de oxidación. Este, posiblemente es el mismo pico que contribuye al ensanchamiento del pico C2 para la calcopirita (**Figura 30 d**). El pico C3 no se registra ni para la calcopirita prístina ni para la galena [86], lo que indica que el producto sólido (caracterizado indirectamente por

su reducción) se formó durante la lixiviación de ambos minerales sulfurosos en la solución de tiosulfato amoniacal. Desafortunadamente, no fue posible identificar este compuesto (probablemente un precipitado de cobre).

Para calcopirita lixiviada electroquímicamente (**Figura 30** d y e), el pico A3 tiene una magnitud significativamente menor que para la calcopirita prístina. Además, se registra un nuevo pico anódico adicional A2 y un ensanchamiento del pico catódico C2, con potenciales de inicio de 0.42 V vs SHE y 0.47 V vs SHE. El pico de oxidación A3 en la disolución anódica de calcopirita se produce después de la llamada "preonda anódica" [137], asociada con su pasivación. Esta pequeña preonda anódica se vuelve imperceptible al lado del pico A3. La disminución de la magnitud de la corriente de pico A3 con respecto a la calcopirita prístina indica un grado importante de transformación. Se ha demostrado que la calcopirita se oxida a Cu_2S en un medio alcalino (Reacción 37) [138]. Por lo tanto, la formación de calcosina (Cu_2S) es factible, por lo que los picos A2 y C2 pueden corresponder a su oxidación y reducción [90]. Para confirmar esta hipótesis, se maceró un espécimen de alta pureza de calcosina y se dispersó en un CPE. En la **Figura 30** f), se muestra un voltamograma típico de calcosina en 0.1 M NaNO_3 para fines de comparación. Al igual que el voltamograma de la calcopirita lixiviada, muestra un par de picos, uno anódico y el otro catódico (llamados respectivamente A2 y C2 para facilitar la discusión). Además, los potenciales de inicio para los procesos de oxidación y reducción tanto de la muestra de calcosina de alta pureza como de la muestra de calcopirita son los mismos (**Figura 30** f). Por lo tanto, la calcosina es un producto superficial de la lixiviación de calcopirita en una solución de tiosulfato amoniacal.



En la **Figura 31** se muestra la carga asociada con la oxidación de especies previamente formadas en la solución de tiosulfato, probada durante los escaneos de avance en la solución de NaNO_3 . La carga se calcula mediante la integración del área bajo las curvas obtenidas en los voltamogramas de los CPE con mineral presentados en la **Figura 30**. Los valores de carga

más altos se encontraron en la pirita de CPE y la calcopirita, lo que indica que estos minerales son más susceptibles a la oxidación que los otros minerales evaluados (**Figura 31**). Como se puede observar, para los CPEs con Py y Apy se obtiene una forma típica en "U" de la carga asociada a la oxidación en solución de NaNO_3 , característica de las transiciones activas/pasivas/activas de los productos formados en los minerales superficiales. Esta característica es menos evidente para la galena y la calcopirita.

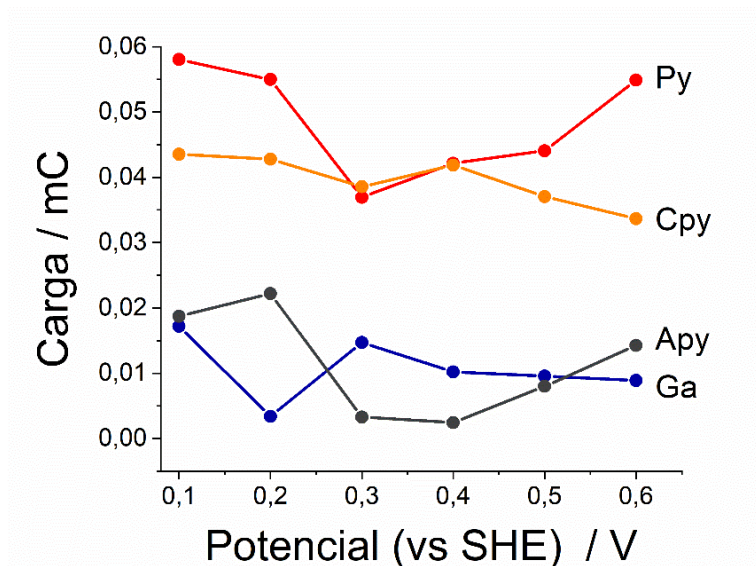


Figura 31. Variación de la carga anódica obtenida durante la polarización anódica de CPE con minerales in 0.1 M NaNO_3 (voltamogramas **Figura 30**). Los CPE de cada mineral fueron previamente polarizados a diferentes sobrepotencial anódica en solución de tiosulfato.

La carga más alta para todos los electrodos (**Figura 31**), se obtiene cuando se aplicó previamente un bajo sobrepotencial anódico ($E = 0.1 \text{ V}$) en la solución de tiosulfato y se formaron especies de Fe(II) y azufre con bajos grados de oxidación. Estas especies pueden continuar oxidándose en la solución de NaNO_3 . Por consiguiente, cuando se aplica un bajo sobrepotencial anódico, como $E = 0.1 \text{ V}$ a los electrodos en solución de tiosulfato, se forman en la superficie mineral productos intermedios como Fe(OH)_2 y azufre parcialmente

oxidado. Posteriormente, cuando se aplican potenciales anódicos más positivos en la solución de NaNO_3 , éstos continúan oxidándose y contribuyen a obtener una corriente anódica más alta. Por el contrario, se observaron bajas reactividades e intensidades de corriente cuando se aplicaron sobrepotenciales intermedios (0.3 V y 0.4 V), ya que estos potenciales no favorecen la formación de especies intermedias de estados de baja oxidación que continúan oxidándose posteriormente en el escaneado anódico (**Figura 31**). Se produce la formación de compuestos en estado de alta oxidación a sobrepotenciales anódicos intermedios, debido a la rápida oxidación de intermediarios de azufre a sulfatos y de especies de Fe(II) a Fe(III). Esto favorece el establecimiento de una capa pasiva altamente resistente en la superficie del mineral que genera un retraso en el inicio de la oxidación. En consecuencia, cuando el barrido anódico se realiza en NaNO_3 no hay muchos productos a oxidar, por lo que se observa una disminución de la corriente anódica. Cuando se aplican altos sobrepotenciales anódicos de 0.5 V y 0.6 V a los minerales (Py y Apy) en solución de tiosulfato, se observó un nuevo aumento en la carga asociada con la disolución de la capa pasiva (**Figura 31**). Esto es consecuencia de la reactivación de la disolución de los productos formados en condiciones de alta oxidación, como los politionatos y sulfatos de hierro.

Por otro lado, se observan dos zonas activas-pasivas en el electrodo de calcopirita (**Figura 31**). La primero tiene un sobrepotencial de hasta 0.3 V, y se caracteriza por un proceso de oxidación inicial que se mostró en las **Figura 27** y **Figura 28 d**), a valores potenciales donde se produce la oxidación de especies intermedias de óxidos, hidróxidos y polisulfuros, como en el caso de los electrodos Apy y Py. La segunda zona está entre 0.3 V y 0.5 V, y podría estar asociada a la combinación de una disolución de las especies formadas a bajo potencial y a la formación de productos como la calcosina y el covelita en el proceso de "preonda anódica" discutido anteriormente [137], que pasiva el electrodo a potenciales superiores a 0.4 V.

La galena también exhibe un comportamiento pasivo/activo/pasivo (*Figura 31*). Inicialmente, hay un proceso de oxidación a sobrepotenciales inferiores a 0.2 V, que pasiva la superficie entre 0.1 V y 0.2 V, seguido de una activación de la superficie a 0.3 V (pico A1, *Figura 28 c*). Finalmente, se observa una zona de transición donde se producen otros procesos de oxidación. En la zona de alto sobrepotencial, se pudo observar la formación de especies insolubles asociadas a los picos A2 y A3 (*Figura 28 c*). Las especies formadas pasivan la superficie y se observa una caída de la intensidad de corriente a sobrepotenciales superiores a 0.5 V (*Figura 27 y Figura 28 c*).

Hasta ahora, se estudió las interacciones y reactividad de los minerales (pirita, arsenopirita, calcopirita, esfalerita y galena) individuales. Sin embargo, en un mineral aurífero se pueden encontrar varias de estas fases entremezcladas. Por lo anterior, se realiza la misma metodología de análisis llevada a cabo en los minerales individuales de alta pureza para una muestra de concentrado de mineral sulfuroso (CMS). A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

6.2.5 Interacciones galvánicas entre fases de un concentrado de mineral aurífero sulfuroso (CMS) durante la disolución en ATS.

6.2.5.1 Disolución anódica del concentrado de mineral sulfuroso (CMS) mediante voltamperometría cíclica.

Los experimentos descritos anteriormente fueron diseñados para facilitar el estudio del efecto de las relaciones de unión entre granos (intercrecimiento entre minerales) que pueden resultar en la disolución preferencial de un mineral de sulfuro sobre otro. Así, una muestra representativa de concentrado de mineral sulfuroso (CMS) compuesto por pirita, galena, esfalerita, calcopirita y arsenopirita se dispersó en electrodos de pasta de carbono (CPE).

La **Figura 32** muestra las curvas de voltamperometría del CMS disperso en CPE, obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA tanto en condiciones de reposo como perturbadas (RDE). Aunque el CMS consistía predominantemente en pirita (58 %, 6.2.1), el voltamograma obtenido en condiciones de reposo tiene una forma similar a la de la arsenopirita (**Figura 25 b**, y **Figura 27**). Sin embargo, la magnitud de la corriente anódica obtenido con el CMS (**Figura 32**) es mayor que la de arsenopirita pura, calcopirita y galena, y menor que la de la pirita pura (**Figura 27**). Además, el delta de potencial anódico necesario para alcanzar una corriente anódica de 20 μA para el CMS fue de 86 mV vs SHE, lo cual es un valor más alto que el exhibido por los sulfuros individuales (ver **Tabla 13**). Cabe destacar que el arsenopirita en este mineral está entrecruzado con pirita. Estos resultados sugieren que la disolución de arsenopirita y de otros sulfuros se incrementa significativamente debido a un acoplamiento galvánico entre la pirita y los otros sulfuros presentes en el CMS. En consecuencia, la reactividad de la pirita se inhibe cuando está acompañada de otros sulfuros en el CMS [1].

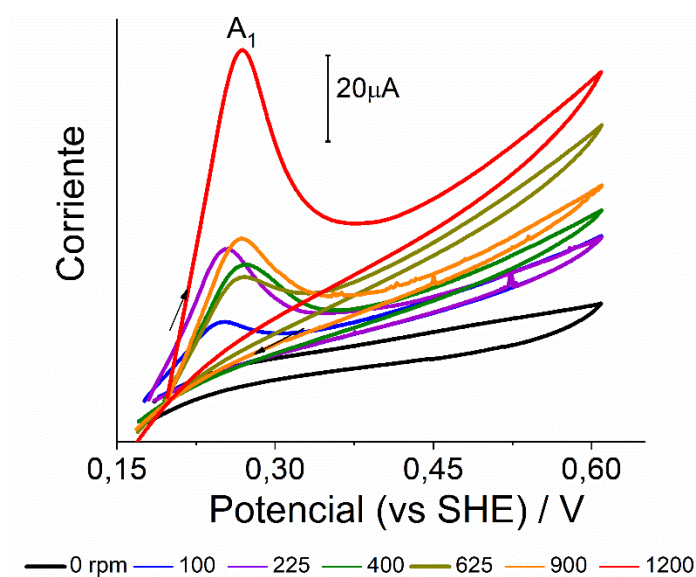


Figura 32. Voltamogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mV/s}$) de granos de concentrado de mineral sulfuroso (CMS) disperso en electrodo de pasta de carbono, obtenidos a diferentes velocidades de rotación en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ a pH 10.3).

En condiciones hidrodinámicas en el electrodo (**Figura 32**), aparece el pico A1; el cual aumenta entre 100 rpm a 225 rpm, disminuye entre 400 rpm a 625 rpm, y de nuevo aumenta entre 900 rpm a 1200 rpm. Esto sugiere que existe un mecanismo de reacción complejo y que la velocidad de la reacción está fuertemente influenciada por la difusión de una o más especies a la superficie del electrodo. La posición y forma de los picos mencionados son similares a los de la calcopirita de alta pureza (**Figura 28 d**), pero con un intensidad de corriente mayor para el CPE con el CMS. Considerando que la calcopirita se disemina o forma inclusiones tanto en los granos de esfalerita como en los de pirita, estos sulfuros pueden acelerar la disolución de la calcopirita en mayor medida que en el espécimen de alta pureza. Así, a pesar del bajo porcentaje de calcopirita en el CMS (< 3 %) su tasa de disolución es mayor que la respuesta de la calcopirita de alta pureza (**Figura 28 d**). Cuando la calcopirita y la arsenopirita están en contacto con la pirita, su oxidación se acelera debido al efecto galvánico entre estas fases. Este comportamiento es consistente con el estudio de Hiskey y colaboradores, que afirma que la pirita actúa como un centro catódico, favoreciendo la disolución de fases como la calcopirita [139]. De hecho, se ha reportado que la inclusión de pirita en la calcopirita ha llevado a un aumento en la densidad de corriente de disolución de la calcopirita por un factor de hasta 40 [140].

Como en los minerales individuales, la superficie de las partículas del CMS dispersos en CPE fue lixiviada en la solución de tiosulfato amoniacal manteniendo el potencial en 0.1, 0.3, 0.4 y 0.5 V vs SHE durante 180 s. Sorprendentemente, el comportamiento electroquímico del CPE con CMS en 0.1 M NaNO₃ (**Figura 33**) no fue similar al de ninguno de los minerales de sulfuro lixiviado (**Figura 30**) que componen la CSO. Dado que la calcopirita se disolvió preferentemente y a una tasa más alta en comparación con los otros sulfuros, debido a las interacciones galvánicas (**Figura 32**) y que la calcosina fue detectada como producto de la disolución anódica de la calcopirita; es razonable pensar que la calcopirita podría transformarse en covelita [82], [141]. En la **Figura 33** se muestra una comparación de los voltamogramas cíclicos de la covelita y las muestras lixiviadas del CMS.

Algunas similitudes encontradas en la respuesta voltamperométrica se describen a continuación: En la dirección de barrido en sentido positivo (hacia adelante), se observa el pico de oxidación O1 para la covelita (**Figura 33**), que también se observa en la curva obtenida para el CMS lixiviado a 0.5 V (ampliación de la **Figura 33**). Sin embargo, este pico está ausente para las otras muestras lixiviadas.

Posteriormente, se observa un aumento repentino en la magnitud de la corriente para la covelita y las muestras del CMS en un rango potencial entre 1.5 a 1.8 V vs SHE y todos los voltamperogramas revelan que la corriente de oxidación hacia atrás es más alta que en la dirección hacia adelante. Estas características sugieren que al covelita se forma durante la lixiviación en una solución de tiosulfato amoniacal.

Las diferencias en el comportamiento electroquímico de las muestras de covelita y del CMS lixiviadas pueden atribuirse a la formación de fases intermedias no estequiométricas de sulfuro de cobre (por ejemplo, digenita o djurleita). Por ejemplo, se ha reportado que la digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ o Cu_9S_5) se forma durante la lixiviación de calcosina en soluciones acuosas de sulfato férrico ácido [142]. Como no fue posible obtener muestras de estos sulfuros de cobre no estequiométricos, se realizó un estudio mineralógico del residuo después de la lixiviación.

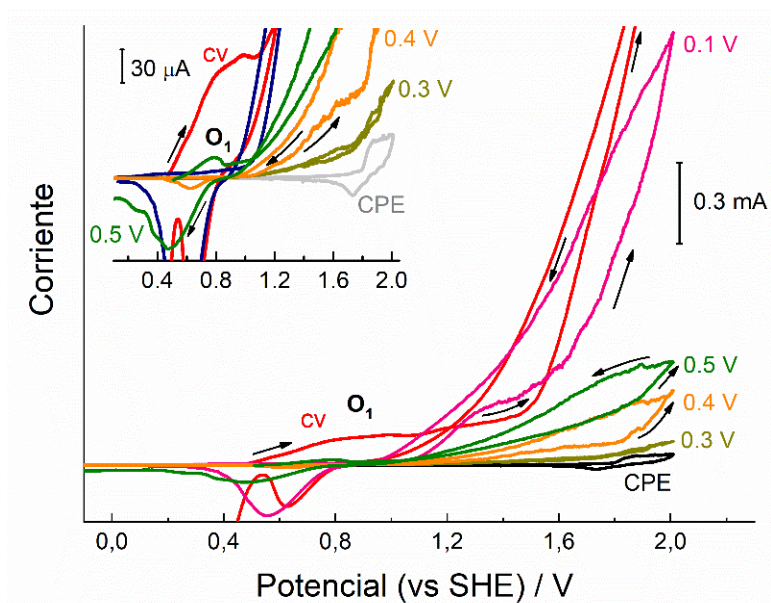


Figura 33. Voltamogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mV/s}$) obtenida en 0.1 M NaNO_3 para granos de concentrado de mineral sulfuroso (CMS) disperso in electrodo de pasta de carbono (CPE), previamente lixiviado en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ a pH 10.3) a varios potenciales aplicados durante 180 s, como se indica en las leyendas de la figura. Línea roja: Voltamograma obtenido solo en 0.1 M NaNO_3 para granos de covelita de alta pureza (cv) dispersos en un CPE.

6.2.5.2 Análisis mineralógico del residuo de concentrado de mineral sulfuroso (CMS) después de ensayos de lixiviación en ATS.

En la **Figura 34**, se muestran las características de disolución de las partículas del CMS después ensayos la lixiviación en solución de tiosulfato amoniacal. Los granos analizados fueron sometidos a ensayos de lixiviación estándar utilizando una relación de masa líquida a sólida de 2:1 y agitación durante 24 h a 400 rpm. La solución de lixiviación estaba compuesta de $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ a pH 10.3.

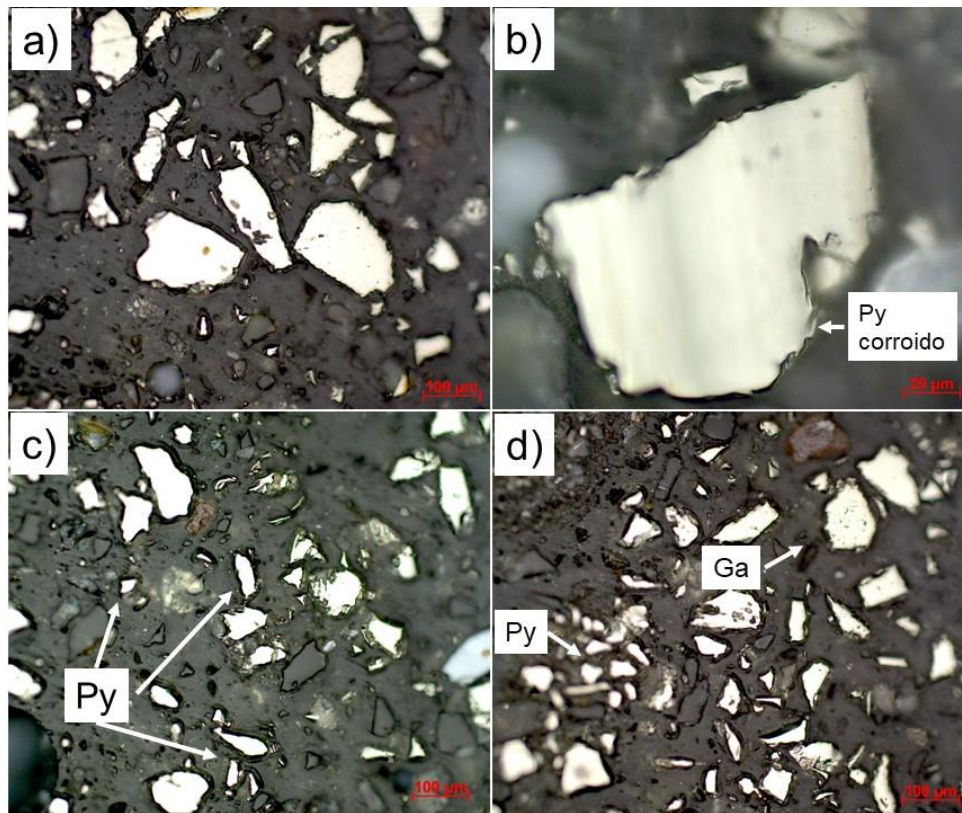


Figura 34. Microfotografías de luz reflejada de granos de concentrado de mineral sulfurado (CMS) después de lixiviación en solución de tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA. A-b) bordes redondeados irregulares y lisos (con surcos) de granos de pirita, y c-d) agregados (nodulares) de partículas anhedrales y subhedrales de pirita de diferentes tamaños.

Antes de la lixiviación, los granos de pirita subhedral tenían bordes relativamente afilados (**Figura 21**), mientras que después de la lixiviación los granos se encontraron de forma redonda (**Figura 34** a y b). Esto demuestra que la corrosión o erosión se produjo durante la lixiviación. Se observó la generación de nódulos de diferentes tamaños que van desde 300 µm hasta 600 µm (**Figura 34** c y d). Estos estaban compuestos principalmente de granos de pirita (alrededor del 52 %, 6 % menos que antes de la lixiviación) y aluminosilicatos (39%). Algunos granos de galena (< 5 %) mostraron erosión en los bordes de los granos, principalmente en los planos de clivaje. Las superficies de los granos de esfalerita lixiviados (~3%) revelaron la formación de poros de corrosión [2]. La ausencia de granos de calcopirita

y arsenopirita indica su completa disolución en la solución de lixiviación. Esto confirma los resultados electroquímicos, demostrando que tanto la calcopirita como la disolución de arsenopirita se acelera por la interacción galvánica con la pirita. Además, se identificaron nuevas fases minerales después del proceso de lixiviación mediante el análisis SEM-EDS, como se discute a continuación (**Figura 35**).

Imágenes SEM y análisis microquímicos (EDS) de la muestra del CMS se llevaron a cabo antes y después de la lixiviación en una solución de tiosulfato amoniacal. Las imágenes SEM del CMS después del proceso de lixiviación se muestran en la **Figura 35**. Las composiciones semicuantitativa (porcentaje atómico) de los granos de pirita prístina (antes de lixiviación) y después de lixiviar se listan en la **Tabla 15**. La disminución del porcentaje atómico del hierro (de 31.21% a 20.97 %) y azufre (de 38.49 % a 31.93 %) en la superficie del CMS está relacionada con el proceso de disolución del mineral. Los granos de pirita oxidados mostrados en las imágenes SEM (**Figura 35 b y c**) muestran superficies irregulares con signos de erosión o corrosión . Esto confirma la formación de fases secundarias de hierro como recubrimientos después de la lixiviación. Después del proceso de lixiviación se identificaron nuevas fases minerales como el covelita (CuS) mediante el análisis SEM-EDS (**Figura 35 d**). Este resultado indica que la calcopirita fue totalmente convertida a covelita a través de calcosina y posiblemente de intermediarios no estequiométricos de sulfuro de cobre.

Tabla 15. Composición semicuantitativa (% atómico) obtenida por EDS de granos de pirita antes y después (**Figura 35**) de ensayos de lixiviación en solución de tiosulfato amoniacal.

	Fe (%)	S (%)	Si (%)	O (%)
Antes de lixiviar	31.21	38.49	2.78	26.42
Después de lixiviar	20.97	31.93	5.74	36.71

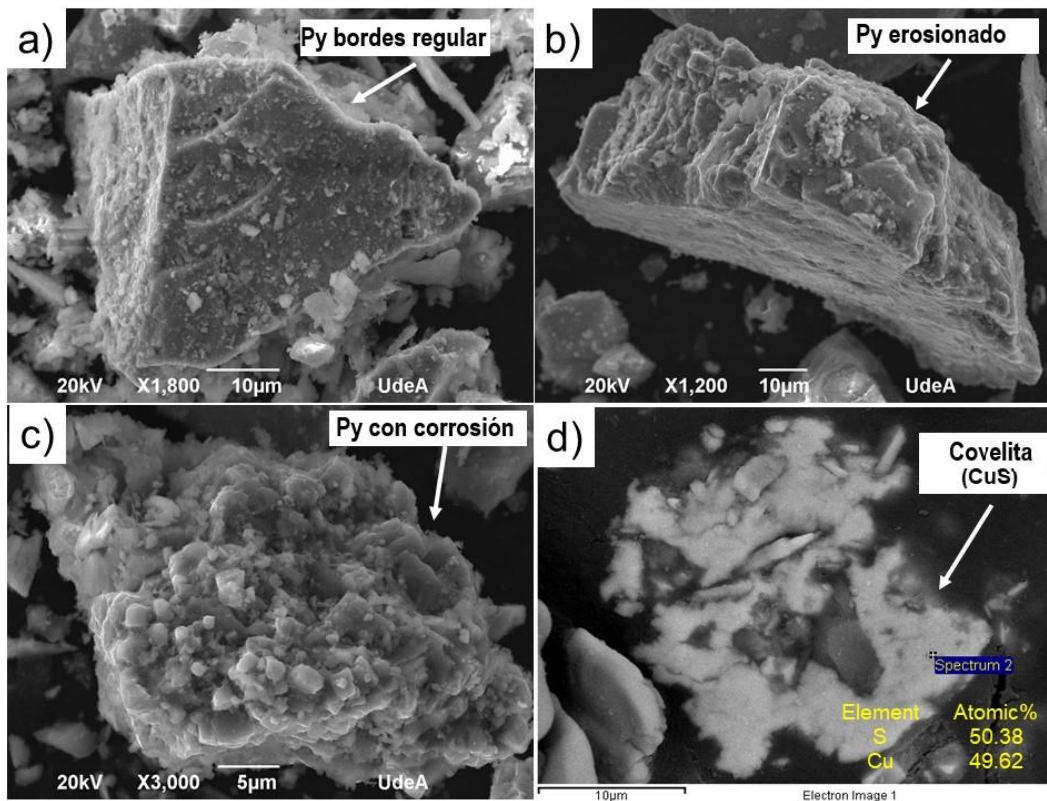


Figura 35. Imágenes SEM para a) granos de pirita antes de lixiviación, b), c) granos de pirita y d) covelita de la lixiviación del concentrado de mineral sulfuroso (CMS) en solución de tiosulfato amoniacal.

6.2.6 Reacción de reducción catódica de oxígeno en la superficie de los minerales de sulfuros.

La reducción del oxígeno molecular disuelto juega un papel importante en los procesos de lixiviación de los minerales sulfurosos [143]. Además, se ha demostrado que el acoplamiento galvánico de pirita en contacto con otros sulfuros, evaluados en soluciones de lixiviación distintas del tiosulfato, genera una mayor velocidad de oxidación de las fases asociadas (6.2.5). Esto se debe a que la reducción de oxígeno en la pirita favorece un proceso catódico en su superficie [119], [144]. Para obtener información sobre la cinética de la reducción de oxígeno de los minerales sulfurosos en la solución de tiosulfato amoniacal aireada, se

realizaron curvas de polarización potenciodinámica para cada mineral sulfuroso en condiciones de reposo y con hidrodinámica. Como puede verse en la **Figura 36**, los procesos electroquímicos para arsenopirita, calcopirita y galena en soluciones en condiciones de reposa están bajo control catódico (es decir, las corrientes límite catódicas son más bajas que las corrientes límite anódicas, $I_{L,c} < I_{L,a}$). Por el contrario, el control cambia de catódico a anódico para el sistema hidrodinámico, debido a la mejora de la reacción catódica por el transporte de oxígeno a la superficie.

Otro aspecto importante a destacar con respecto a las curvas de polarización es el hecho de que las corrientes catódicas de la pirita (**Figura 36 a**) observadas en todas las velocidades de rotación son siempre mayores que las observadas en los otros minerales. Esto significa que la pirita cataliza la reacción catódica más eficientemente que los otros minerales. Esto se puede observar más claramente en la **Figura 37 a**) donde, para fines de comparación, se grafican las curvas potenciodinámicas de todos los minerales a 400 rpm. La reacción catódica observada en la superficie de los minerales está limitada por el transporte de la especie desde la solución a granel hasta el electrodo. En consecuencia, se observa una corriente límite catódica ($-I_L$) en la rama catódica de las curvas de polarización (**Figura 37 a**).

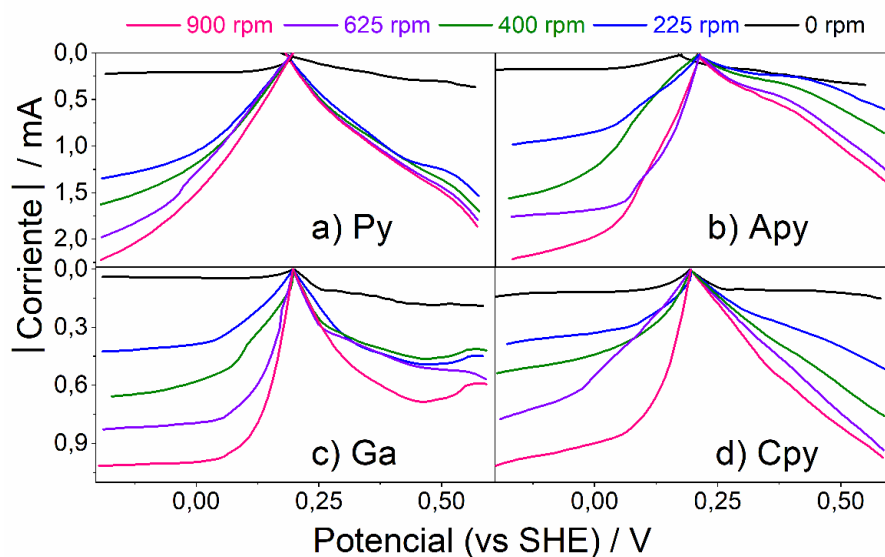


Figura 36. Curvas de polarización potenciodinámica ($v = 0.333$ mV/s) obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal aireada ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$,

0.025 mol L⁻¹ EDTA a pH 10.3) para electrodos de disco rotario de los CPE de a) pirita (Py), b) arsenopirita (Apy), c) galena (Ga) y d) calcopirita (Cpy) a diferentes velocidades de rotación, como se indica en la figura leyendas.

Es bien sabido que la reacción catódica preferencial que ocurre durante la disolución de sulfuros en una solución de tiosulfato es la reducción del oxígeno disuelto [144]–[146]. Esto fue corroborado por la dependencia lineal de la corriente límite con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación, según la ecuación de Levich (Ecuación 2). De acuerdo con esta relación, cuando se realiza un gráfico de la corriente límite catódica frente a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($-I_L$ frente a $\omega^{1/2}$) (**Figura 37 b**), se puede obtener el comportamiento lineal de $-I_L$ frente a $\omega^{1/2}$ para la reducción de oxígeno en la solución de tiosulfato utilizando el mineral sulfuroso en los electrodos RDE.

Ecuación 2

$$-I_L = 0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C$$

Donde $-I_L$ es la corriente límite catódica, n es el número de electrones implicados en la reacción del electrodo, F es la constante de Faraday 96485 C mol⁻¹, A es el área del electrodo (0.071 cm²), D es el coeficiente de difusión (0.5 x 10⁻⁵ cm² s⁻¹), ν es la viscosidad cinemática del agua (8.9 x 10⁻³ cm² s⁻¹), ω es la velocidad de rotación angular del electrodo en rad s⁻¹, y C es la concentración de especies electroactivas en la solución (2x10⁻⁷ mol cm⁻³) [147]. La pendiente de la línea de Levich da un valor de n cercano a 4, por lo que la reacción de reducción de oxígeno se da según la Reacción 38. Este resultado está de acuerdo a lo obtenido por Rand [117], donde encontró 4 electrones para la reducción de oxígeno de minerales sulfurados (entre ellos la pirita) a través de la interpretación de corrientes límites mediante la ecuación de Levich.

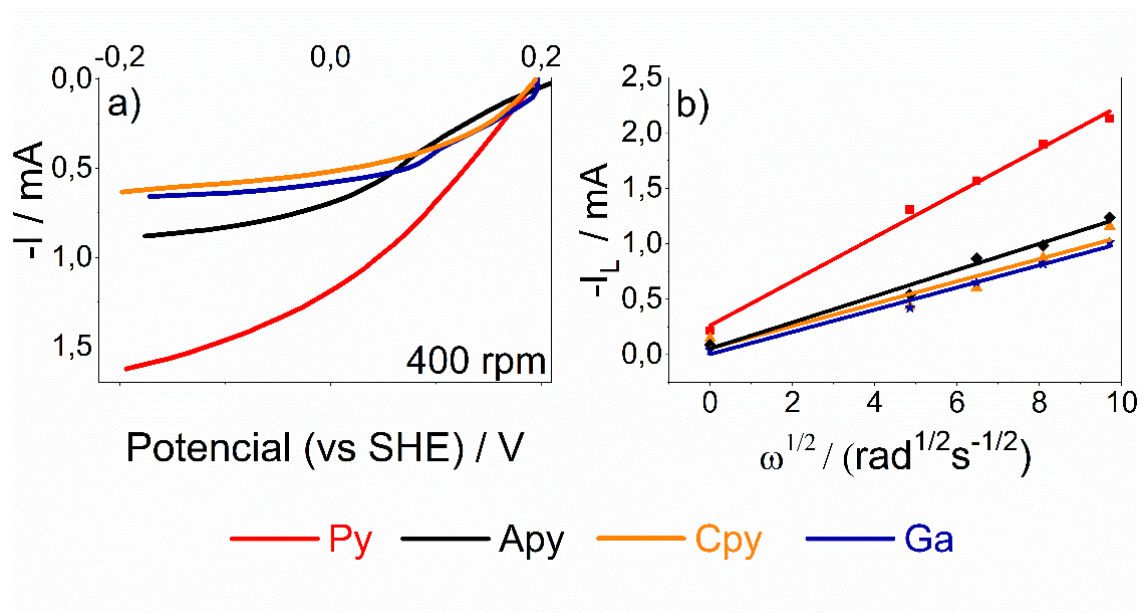
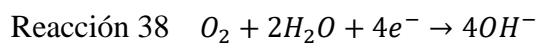


Figura 37. Curva de polarización potenciodinámica ($v = 0.333$ mV/s) obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal aireada ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$ a pH 10.3) para a) CPE de disco rotario de pirita (Py), arsenopirita (Apy), galena (Ga) y calcopirita (Cpy) a una velocidad de rotación de 400 rpm y b) Corriente límite catódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación obtenida a -0.151 V vs SHE para los electrodos la figura a).

Como puede verse en la **Figura 37 b**, las corrientes límites para la reducción catódica de oxígeno en la pirita son mayores que los de los otros sulfuros, lo que indica que la reducción de oxígeno es catalizada preferentemente por la pirita. Cuando la pirita está sola, tanto la zona anódica como la catódica están en la misma superficie del mineral y la pirita se disuelve a un alto ritmo porque tanto las reacciones anódicas como las catódicas son termodinámica y cinéticamente favorables. Sin embargo, cuando la pirita y otros sulfuros están presentes en un mineral, como es el caso del CMS, el oxígeno se reduce favorablemente en la pirita, que actúa como una superficie catódica mientras que los otros sulfuros se disuelven

anódicamente. La pirita actúa como un despolarizador catódico con respecto a los otros sulfuros. Esto podría explicar el comportamiento general observado en el voltamograma para el CMS (*Figura 32*), que difiere del de la pirita pura y es más similar al de los otros sulfuros, a pesar de que la pirita es el componente principal del CMS. Adicionalmente, el comportamiento catódico de la pirita explica el efecto inhibitor de la disolución de la pirita cuando otros sulfuros están presentes en un mineral. El hecho de que la pirita se comporte de manera diferente cuando está sola o en contacto con otros sulfuros está relacionado con la reactividad diferencial de la reducción catódica de oxígeno en la superficie de los sulfuros, como se explicó anteriormente.

6.2.7 Conclusiones parciales del efecto de los minerales asociados en la lixiviación de mineral aurífero con solución de tiosulfato.

El uso de electrodos de pasta de carbono (CPE), ha sido una adecuada metodología electroquímica para estudiar el efecto de las relaciones de unión de granos (intercrecimiento entre minerales) sobre las interacciones galvánicas en el sistema de lixiviación de tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA. Se fabricaron y utilizaron electrodos de disco rotatorio de minerales de sulfuro de alta pureza y de un concentrado de mineral sulfurado (CMS) que contiene oro, dispersados en pasta de carbono (CPE). Los resultados obtenidos mostraron que el método es capaz de identificar los minerales con tasas de disolución más altas que otros debido al acoplamiento galvánico. Además, proporcionan información sobre la formación de sólidos intermedios.

El uso de esta metodología contribuye a una mejor comprensión de los mecanismos de reacción implicados. De hecho, este tipo de información no está disponible utilizando los métodos actuales. Por lo tanto, la metodología propuesta en este trabajo puede ser utilizada para cualquier tipo de concentrado de sulfuros minerales o sistema de lixiviación.

Los principales resultados obtenidos de la disolución anódica de sulfuros en el sistema de lixiviación del tiosulfato amoniacal catalizado con cobre pueden resumirse como sigue:

- Los granos de calcopirita se convierten, primero en calcosina por la liberación de hierro, y luego en un sulfuro deficiente de cobre (por ejemplo, digenita), para formar covelita.
- El hidróxido ferroso se forma como producto intermedio de la fase inicial de la oxidación de la pirita, y posteriormente se oxida a magnetita y se precipita en la superficie de la pirita en estados de mayor oxidación.
- La calcopirita-pirita y arsenopirita-pirita forman pares galvánicos, ya que se encuentran entrelazadas en el concentrado de mineral sulfuroso portador de oro estudiado.
- La calcopirita y la arsenopirita actúan como ánodos y se disuelven más rápidamente que cuando no hay crecimiento intermedio.
- La tasa de disolución de la calcopirita es varias veces mayor que la de los otros sulfuros del concentrado de mineral sulfuroso (CMS).
- La Pirita actúa como cátodo y proporciona una superficie catalítica para la reducción de oxígeno, intensificando la disolución anódica de los otros minerales que podrían formar un par galvánico con esta fase.

6.3 Mecanismo de oxidación de la pirita en solución de tiosulfato amoniacal mediante espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS) y espectroscopia Raman in Situ.

En el capítulo anterior (6.2.3), se logró identificar la formación de productos intermedios como hidróxido ferroso, tetratiónatos y polisulfuros en la fase inicial de la oxidación del proceso de oxidación de pirita de alta pureza mediante espectroscopia Raman in situ en soluciones de tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA. Así mismo, se vislumbró la formación de óxidos de hierro como Fe_3O_4 o FeOOH , a mayores potenciales de oxidación. Sin embargo, no se logró identificar claramente estas especies de hierro en los espectros Raman, esto posiblemente por ser productos de hierro intermediarios o medianamente solubles, porque están en cantidades muy pequeñas o debido a que sus bandas débiles y anchas son difíciles de detectar [131]. Igualmente, la interacción de los metales pesados de estas nuevas especies con los iones del EDTA y Cobre (II) de la solución [36], [58] pueden afectar su detección. En este capítulo se estudia el mecanismo de disolución de la pirita en soluciones de tiosulfato amoniacal, tomando la pirita como fase referente y representativa de los minerales sulfurosos que comúnmente acompañan al oro como minerales asociados. En Colombia la pirita es una fase mineralógica que en muchas ocasiones se encuentra en mayor proporción que otros sulfuros en minerales auríferos.

En el proceso de lixiviación del oro de minerales sulfurosos, las fases presentes se disuelven generando diferentes productos que interfieren con los componentes de la solución de lixiviación. Ensayos de lixiviación en condiciones alcalinas usando pirita han mostrado la producción de diferentes especies de sulfuros y óxidos de hierro oxidado a partir de la disolución y oxidación del mineral. Feng y Deventer [63], investigaron el efecto de la pirita en ensayos de lixiviación de oro en soluciones de tiosulfato, encontrando la formación de una capa pasiva en la superficie del oro. Esta capa se asoció con la posible formación de óxidos de hierro, pero no se establecieron los productos formados. Por su parte, Hamilton y Woods

[144], habían demostrado que la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y sulfato era la reacción dominante en la disolución de pirita en soluciones alcalinas.

Posteriormente, Feng y van Deventer reportaron la formación de óxido de hierro (III) y sulfato a partir de la oxidación de la pirita en soluciones de tiosulfato. Postulando que el sulfato podría formarse por la oxidación de la pirita o por la degradación del tiosulfato [47]. Otros reportes, han identificado la formación de especies de azufre compuestas por sulfuro monoatómico adsorbido, polisulfuros (S_n^-) y politionatos durante la oxidación de pirita en soluciones de tiosulfato [84], [148].

Por lo tanto, se realizó nuevos ensayos con una combinación de curvas de polarización, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y espectroscopía Raman in situ sobre muestras de pirita dispersas en un electrodo de pasta de carbono (CPE-Py) en solución de tiosulfato amoniacal sin EDTA y cobre (II). Lo anterior, con el objetivo de dilucidar y clarificar el mecanismo de oxidación de la pirita como principal mineral de sulfuro presente en la muestra del CMS y de los minerales sulfurosos de que contienen oro [65].

6.3.1 Oxidación anódica de la pirita en tiosulfato amoniacal en condiciones estáticas.

La **Figura 38** muestra las curvas de polarización potencioestática para un electrodo de pasta de carbono sin mineral (CPE - línea negra) y un electrodo de pasta de carbono con pirita (CPE-Py, azul y rojo). El CPE sin mineral (negro) no mostró aumentos significativos en la intensidad de corriente en el rango potencial estudiado. Al realizar una exploración a potenciales anódicos hasta 300 mV (**Figura 38**, azul), el CPE con pirita mostró un aumento significativo en los valores de corriente a sobrepotenciales entre 100 y 300 mV vs SHE; lo que posiblemente este asociado con procesos de oxidación de las partículas del mineral. Sin embargo, la intensidad de corrientes en 300 mV seguía aumentando, por lo que fue necesario ampliar la ventana de potencial anódico. En la curva de polarización para el CPE-Py (2) de la **Figura 38**-roja, se evidenció un pico de máxima intensidad de corrientes centrado a un

potencial de 350 mV vs SHE, seguido por una fuerte caída y disminución posterior de la corriente. Este fenómeno, es típico de un comportamiento activo-pasivo; particularmente con una oxidación en un máximo de corriente en 350 mV seguido de una pasivación en la superficie del electrodo que inhibe el aumento de corriente. Viramontes y colaboradores [149], identificaron este tipo de comportamiento (activo-pasivo) en el estudio electroquímico de oxidación de calcopirita, pero en medio ácido.

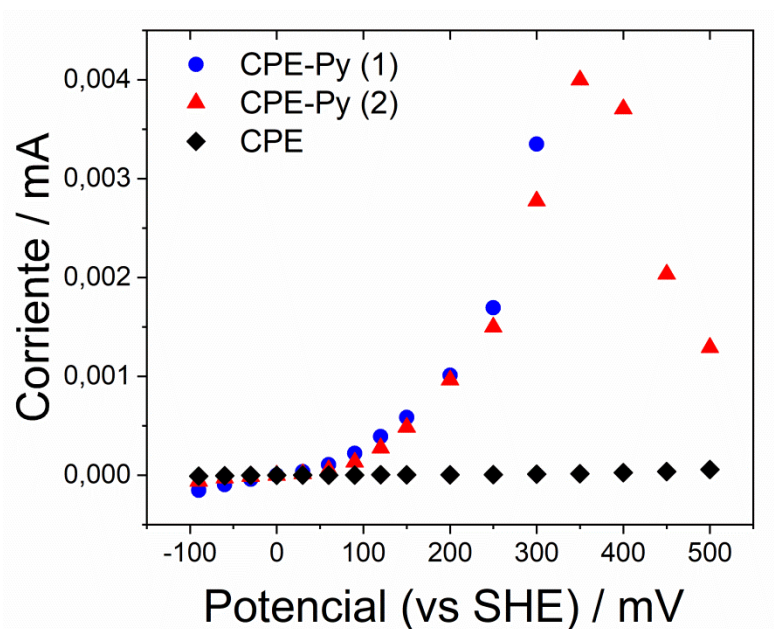


Figura 38. Curva de polarización potencioestática obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$ a pH 10.3) sobre electrodo de pasta de carbono con pirita (CPE-Py). Modo estacionario y solución en reposo

En la **Figura 39**, se presentan los espectros de impedancia electroquímica (EIS) obtenidos para un CPE-Py en condiciones de reposo (potencial de circuito abierto) y a los diferentes potenciales de polarización anódico según la **Figura 38**. Todos los diagramas de Nyquist muestran un arco capacitivo a altas frecuencias asociado con la resistencia a la transferencia de carga en paralelo con la capacitancia de la doble capa eléctrica [150], [151]. En los

espectros de impedancia obtenidos a bajos sobrepotenciales (OCP - 90 mV vs SHE, **Figura 39 a**), se observa un único arco capacitivo, que corresponde a la carga de la doble capa eléctrica en paralelo con la resistencia de transferencia de carga. A bajos sobrepotenciales anódicos se observa que la impedancia del arco disminuye a medida que aumenta el potencial de polarización, lo que implica un aumento en la cinética de transferencia de carga. En sobrepotenciales anódicos intermedios, superiores a 200 mV vs SHE (**Figura 39 b**), se apreció la aparición de un segundo arco capacitivo a bajas frecuencias, con frecuencias características de 0.005 Hz, en los espectros de impedancia obtenidos. La aparición de este segundo arco coincide con un cambio en la pendiente (dE/dI) en la curva de polarización, pasando a una pendiente Tafel de menor valor (de 0.014 a 0.007); donde la disolución del mineral es estimulada y mayores corrientes de disolución son observadas. El cambio de pendiente indica un cambio en la ruta de disolución del mineral cuando se pasa de bajos a altos sobrepotenciales anódicos. El segundo arco capacitivo observado a bajas frecuencias estaría asociado a la oxidación del mineral a través de la formación de al menos una especie intermediaria. La aparición de este segundo arco coincide con los potenciales a los que se observan mayores corrientes farádicas en las curvas de polarización (**Figura 38**). En altos sobrepotenciales anódicos, superiores a los 300 mV vs. SHE, cercanos al pico de pasivación, se observa un aumento en la resistencia a la polarización leída en el límite de frecuencia cero de los diagramas de impedancia. El comportamiento anterior está asociado con una disminución en la cinética de un proceso de transferencia de carga probablemente relacionada con la formación de una capa pasiva que dificulta el proceso de oxidación del mineral [151] y que se manifiesta con la formación del pico en corriente con la consecuente caída en las corriente de disolución a sobrepotenciales superiores a los 450 mV.

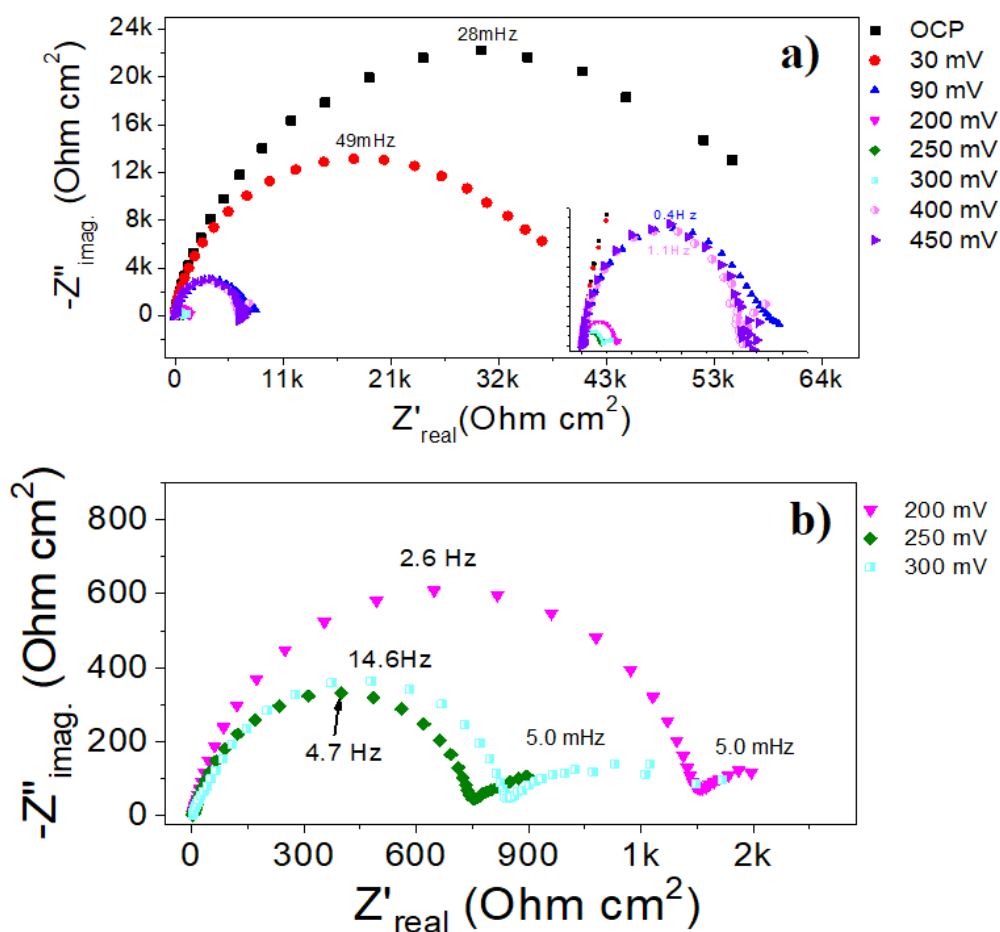


Figura 39. Diagramas de Nyquist de la impedancia electroquímica obtenidos en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ a pH 10.3) sobre electrodo de pasta de carbono con pirita (CPE-Py). Condiciones estacionarias y sobrepotenciales de: a) OCP a 450 mV y b) 200 mV, 250 mV y 300 mV.

Por otro lado, también se realizaron mediciones de impedancia electroquímica con el electrodo de pasta de carbono sin pirita (**Figura 40**) para evaluar si el grafito tiene algún efecto en las reacciones durante las polarizaciones con el electrodo de pasta de carbono con pirita (CPE-Py). En los diagramas Nyquist de la **Figura 40**, se puede observar que los arcos capacitivos obtenidos para el CPE sin pirita presentan valores similares tanto para una medida realizada sobre el electrodo a potencial de circuito abierto (OCP), como para el electrodo a

250 mV de sobrepotencial. En el CPE sin pirita no se observa una disminución apreciable en la impedancia como se observa en el electrodo CPE-Py. Ello indica una baja electroactividad del electrodo CPE sin pirita, siendo coherente con la respectiva curva de polarización, y confirma que los efectos de la polarización anódica observados en los diagramas de impedancia del CPE-Py son debidos a la oxidación de la pirita. Estos resultados confirman que el grafito no participa en las reacciones que ocurren en el electrodo con pirita CPE-Py; el grafito sólo actúa como medio conductor[152].

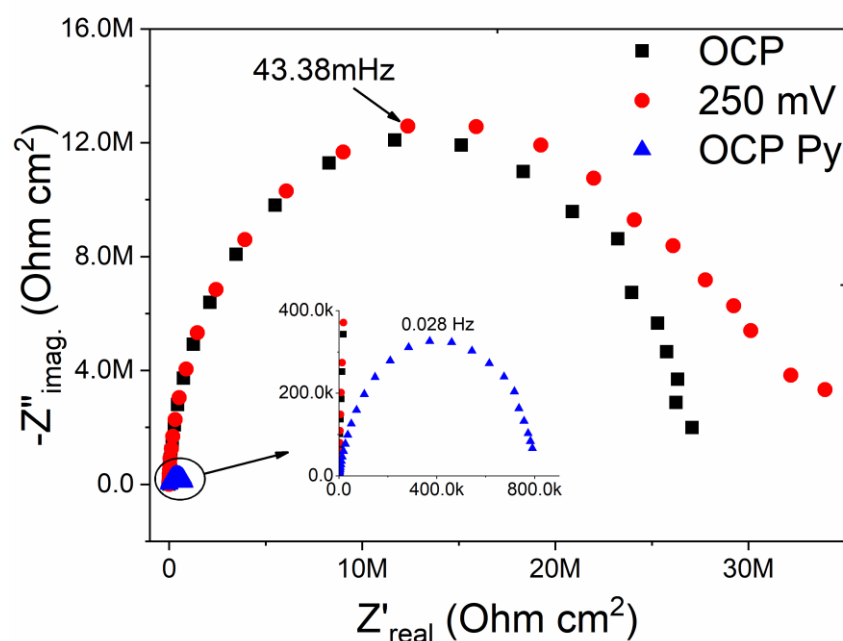


Figura 40. Gráficos de Nyquist de espectros de impedancia electroquímica obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$ a pH 10.3) sobre electrodo de pasta de carbono sin mineral de pirita (CPE) y sobre electrodo de pasta de carbono con pirita (aumento). Condiciones estacionarias en OCP y 250 mV.

6.3.2 Oxidación anódica de la pirita en tiosulfato amoniacal en condiciones hidrodinámicas

La *Figura 41* muestra las curvas de polarización obtenidas en un electrodo de pasta de carbono con pirita (CPE-Py) a diferentes velocidades de rotación, como se indican en la leyenda de la figura. Se observa que la corriente anódica aumenta conforme aumenta la velocidad de rotación del electrodo. Estos resultados muestran que el proceso de oxidación del mineral está controlado por el transporte de masa para todas las velocidades de rotación en estudio. Adicionalmente, se observa que el potencial del pico de pasivación no varía con la variación de la velocidad de rotación del electrodo, indicando que el proceso de pasivación observado es independiente del transporte de masa. La corriente de pico característica del proceso de oxidación, se presenta al mismo valor de potencial y aumenta a medida que se incrementan las condiciones hidrodinámicas del sistema; lo que indica que la especie responsable por la pasivación del material es formada por un proceso de transformación en estado sólido a partir de una especie previamente formada durante la disolución anódica. La formación de la especie pre-pasivante es favorecida por el transporte de masa [150].

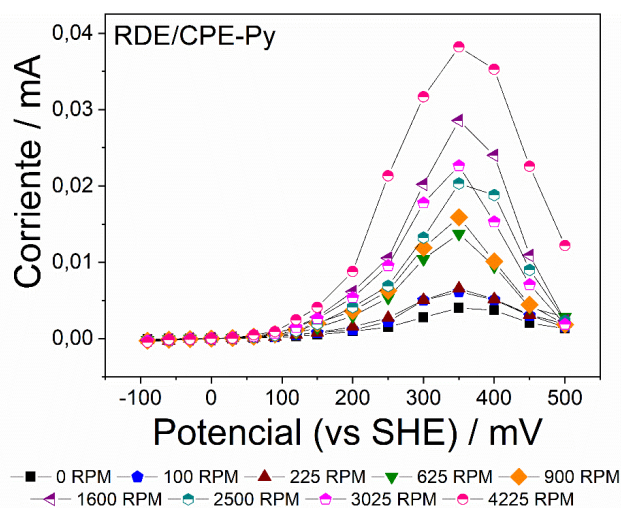


Figura 41. Curva de polarización potenciodinámicas obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ a pH 10.3) sobre electrodo de disco rotatorio de pasta de carbono con pirita (CPE-Py) a diferentes velocidades de rotación entre 0 y 4225 rpm, como se indica en la leyenda.

En la **Figura 42**, se muestran los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el electrodo de pasta de carbono con pirita (CPE-Py) en los diferentes potenciales de polarización anódica a una velocidad de rotación de 900 rpm. Los diagramas Nyquist obtenidos en el OCP y a 50 mV vs SHE (**Figura 42 a y b**) muestran un comportamiento similar (un solo arco capacitivo) al obtenido en las mediciones realizadas en condiciones estáticas (**Figura 39**). De la misma manera a como fue observado en condiciones estáticas, en el diagrama obtenido a un sobrepotencial de 100 mV vs SHE (**Figura 42 b**); donde se presenta el primer cambio de pendiente en la curva de polarización, se observó la aparición de un segundo arco capacitivo a bajas frecuencias, asociado a la formación de al menos una especie intermediaria durante la oxidación del mineral.

Para valores de polarización a potenciales entre el OCP y 250 mV (**Figura 42 a y b**), se observa una disminución de la impedancia, pasando de kOhms a unos cientos de Ohms, a medida que aumenta del potencial aplicado. Lo anterior implica un aumento en la cinética de disolución del material a medida que aumenta la polarización anódica y las condiciones hidrodinámicas del sistema, siendo esto consistente con lo observado en las curvas de polarización, Figura 41. A 350 mV vs SHE de polarización anódica, donde ocurre el pico de corriente (**Figura 42 g**), la impedancia del sistema vuelve a aumentar al rango de los kOhms respecto al obtenido a 250 mV (**Figura 42 f**). Este fenómeno se asocia a la pasivación del mineral. No se observó una resistencia negativa en el límite de frecuencias cero en dicho diagrama de impedancia (**Figura 42 g**), como era de esperarse para el proceso de pasivación. Sin embargo, si se observó un aumento en la impedancia del segundo arco capacitivo y una tendencia a permanecer abierto, lo cual indica que el proceso de pasivación es extremadamente lento y que la frecuencia característica de dicho proceso podría estar en el rango de los μOhm , muy por debajo de las frecuencias analizadas en este trabajo. Finalmente, en los diagramas de impedancia a valores de potencial donde se produce la caída de corriente por procesos de pasivación del material se observa un arco inductivo a frecuencias intermedias (**Figura 42 h**). Este nuevo arco inductivo estaría relacionado con un proceso de disolución de la capa pasiva formada en la superficie del electrodo.

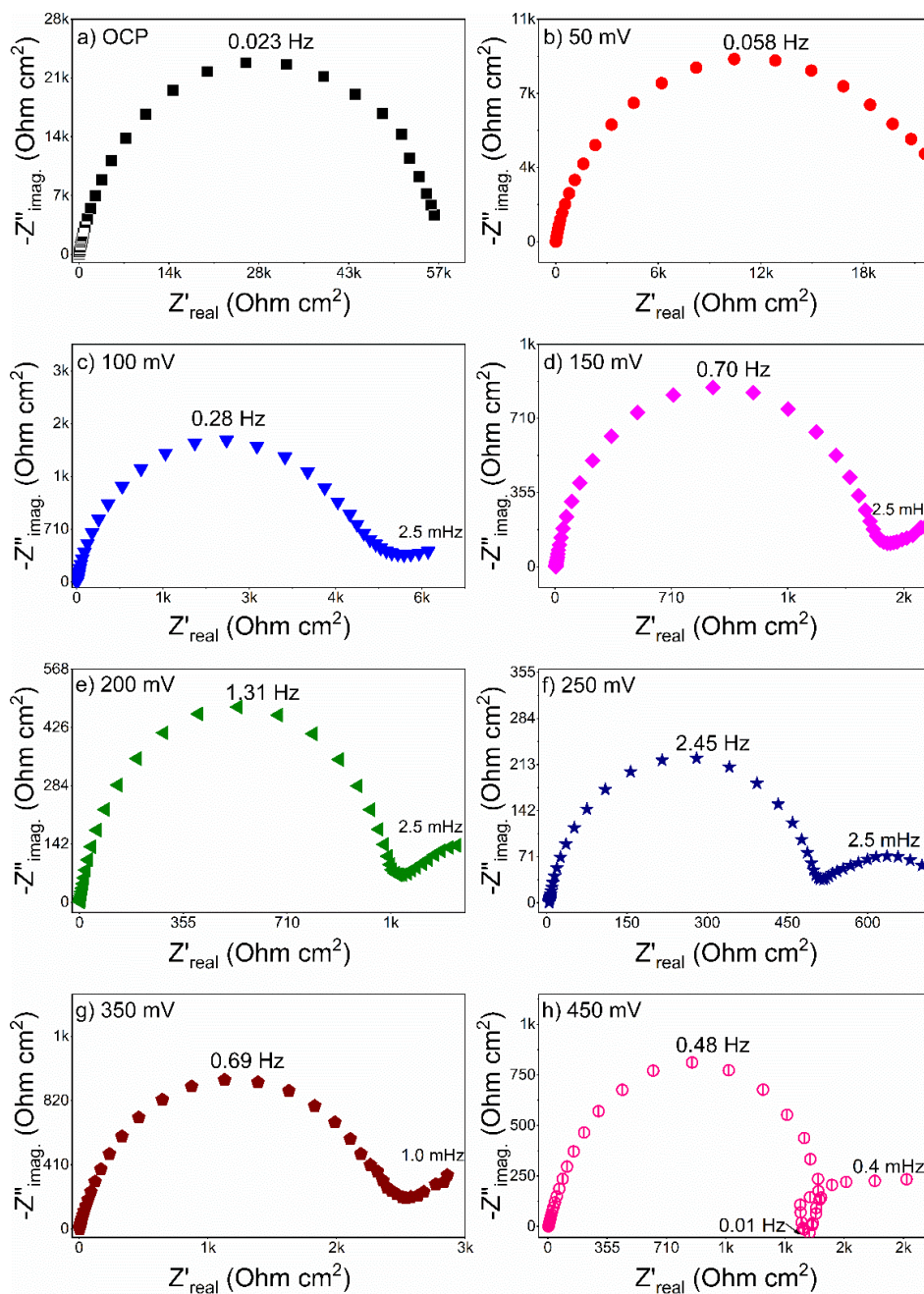


Figura 42. Gráficos de Nyquist de espectros de impedancia electroquímica obtenidas en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$ a pH 10.3) electrodo de disco rotatorio de pasta de carbono con pirita (CPE-Py) a 900 rpm para a) OCP, b) 50 mV, c) 100 mV, d) 150 mV, e) 200 mV, f) 250 mV, g) 350 mV y h) 450 mV.

A partir de los gráficos de Nyquist realizadas a 900 rpm (*Figura 42*) se pueden identificar tres zonas en los valores obtenidos de la resistencia de polarización (R_p) a bajas frecuencias respecto del potencial, las cuales se grafican en la *Figura 43*. Una primera zona entre el OCP y 100 mV, comienza con una alta R_p que disminuye drásticamente en 100 mV vs SHE; potencial donde se produce un cambio en la pendiente de la curva de polarización. Una segunda zona entre 100 mV y 300 mV vs SHE, donde la resistencia a la polarización disminuye levemente por la disolución del material y formación de la especie pre-pasivante, una tercera zona, entre 300 y 400 mV, que presenta un leve aumento por la pasivación del material y finalmente una cuarta zona a potenciales superiores a los 400 mV vs. SHE, donde la R_p vuelve a disminuir por la disolución transpasiva del material.

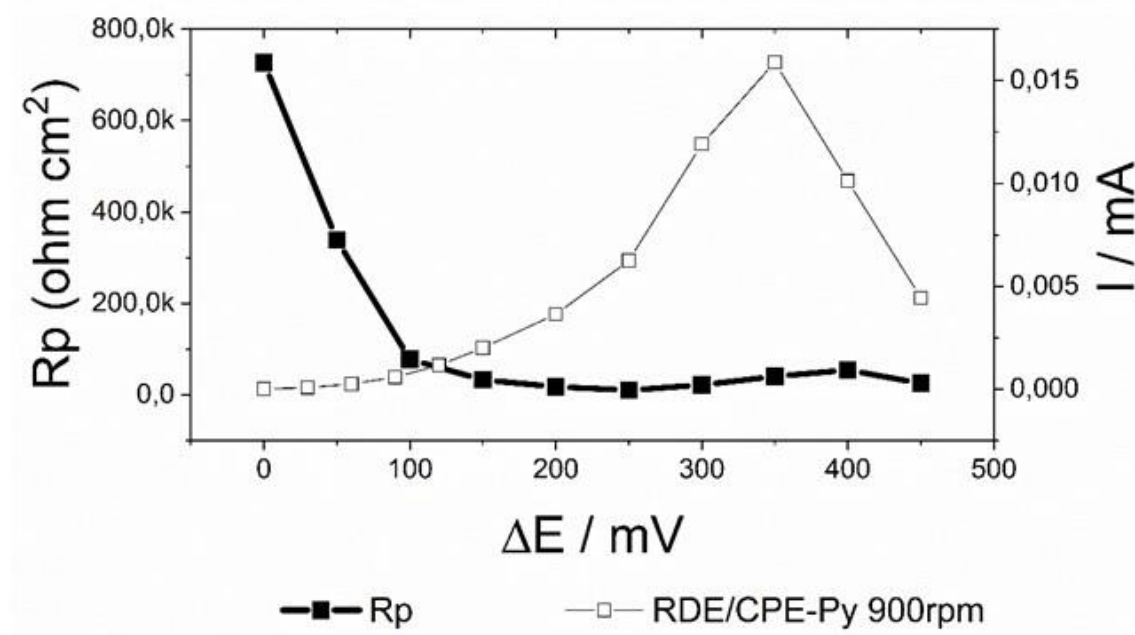


Figura 43. Resistencia a la polarización (R_p) obtenidas de los espectros de impedancia electroquímica a 900 rpm de la Figura 42.

6.3.3 Estudio espectroscópico de la oxidación anódica superficial de la pirita mediante Raman in Situ.

El ensayo de espectroscopia Raman in situ (*Figura 44*) se realizó en dos potenciales anódicos, a 0.1 V vs SHE y 0.4 V vs SHE, potenciales iniciales y finales en el rango del estudio electroquímico en condiciones hidrodinámicas (*Figura 41*). En el espectro Raman evaluado a 0 min de polarización anódica se presentan sólo las vibraciones características de la pirita FeS_2 a (344, 381 y 431) cm^{-1} [125], *Tabla 16*. Posteriormente, a los 30 min de polarización a 0.1 V se observan dos nuevas bandas (*Figura 44*, línea gris) diferentes a las obtenidas para la pirita a 0 minutos. Estos picos se identificaron en posiciones de 444 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} aproximadamente. Según lo encontrado anteriormente (*Tabla 14*, 6.2.3) y reportado por otros autores [132], la banda observada en 444 cm^{-1} es característico de una vibración del hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$. No se evidencian otras vibraciones asociadas al hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$, esta banda sólo ocurre en los espectros Raman realizados a bajos sobrepotenciales anódicos (0.1 V vs SHE - *Figura 44*: línea gris entre 30 y 180 min); lo que reafirma los resultados de estudios electroquímicos previos en los que se encontró hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ como producto de las primeras etapas de disolución y oxidación de la pirita [1]. En cuanto a la banda centrada a unos 1000 cm^{-1} , se asocia con la vibración de estiramiento simétrico SO_3 del tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) que ha sido identificado y reportado previamente [126]–[128]. Con el aumento del tiempo de polarización aplicando un sobrepotencial de 0.1 V vs SHE no se observan cambios significativos en los espectros obtenidos entre 30 y 180 min; sólo hay una disminución en la intensidad de la vibración asociada al tiosulfato (1000 cm^{-1}).

Por otro lado, en el espectro Raman obtenido aplicando un sobrepotencial anódico de 0.4 V vs SHE a 30 minutos (*Figura 44*- línea negra) se observaron dos bandas asociadas a vibraciones simétricas SO_3 de sulfato (SO_4^{2-}) a 982 cm^{-1} y tetrionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) 1050 cm^{-1} [126], [127] y *Tabla 16*. Así mismo, se puede observar una banda ancha no muy bien definida

asociada a las vibraciones de estiramiento simétrico SO_3 del tiosulfato a 1000 cm^{-1} [126], [127].

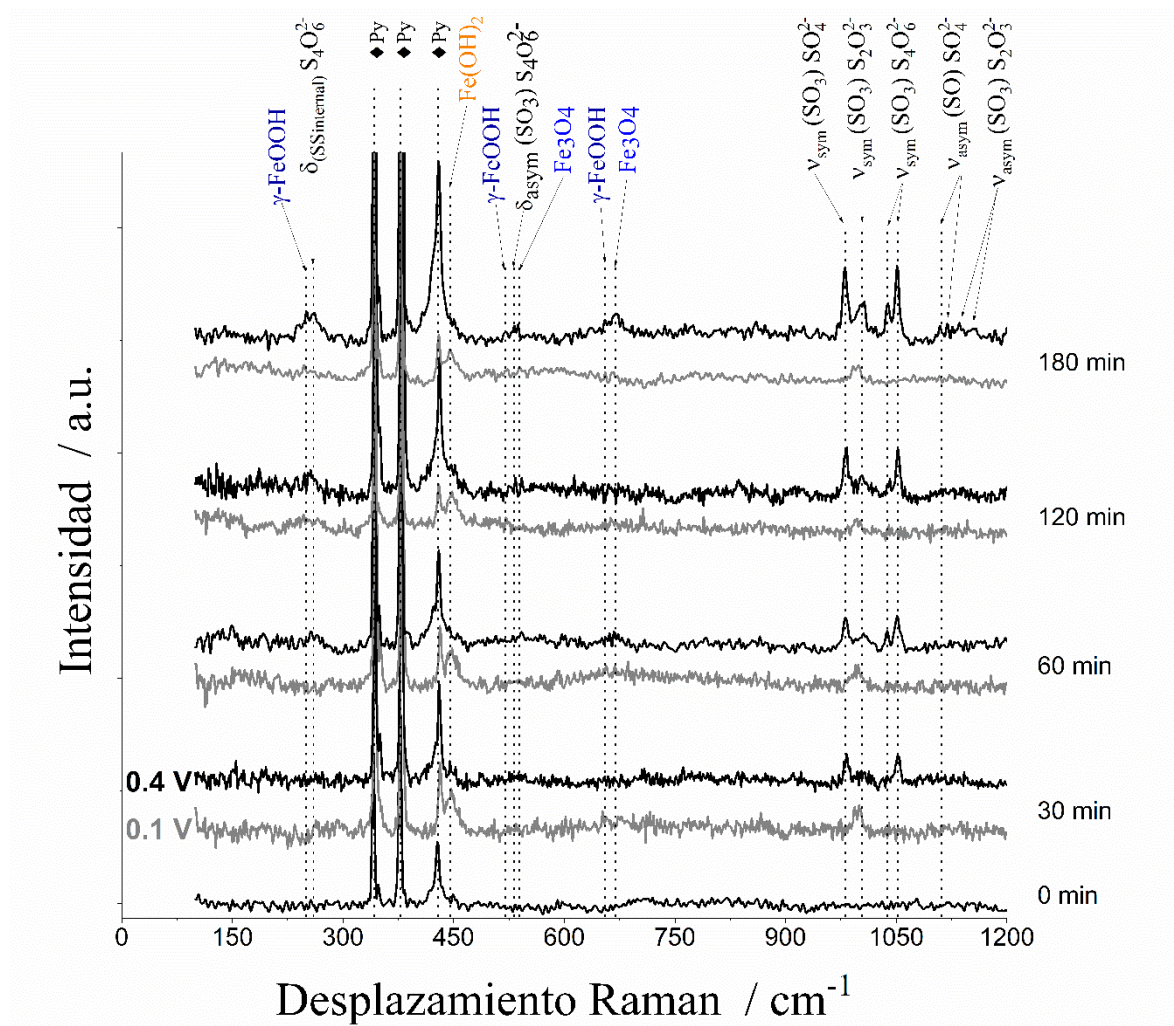


Figura 44. Espectros Raman in situ obtenidas para electrodo de pasta de carbono con pirita (CPE-Py) en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$ a pH 10.3) registrados después de mantener potencial aplicado a 0.1 V (líneas grises) y 0.4 V (líneas negras) a diferente tiempo como se indica en la figura.

Posteriormente, con el aumento del tiempo de polarización de 30 a 180 minutos aplicando un sobrepotencial de 0.4 V vs SHE (**Figura 44**- línea negra), se observa una banda asociada a la vibración $\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$ de tiosulfato (1000 cm^{-1}) bien definida e intensa en el espectro Raman. Además, con el aumento del tiempo aparecen nuevas bandas asociadas a la formación de especies de azufre; tres bandas para el tetrationato a 260 cm^{-1} (vibración $\delta_{\text{SSinternal}}$), 532 cm^{-1} (vibración $\delta_{\text{asym}} - \text{SO}_3$) y 1040 cm^{-1} (vibración $\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$). Igualmente, tres bandas para el tiosulfato a 1122 , 1129 y 1155 cm^{-1} (vibración $\nu_{\text{asym}} - \text{SO}_3$) y dos bandas asociadas al sulfato a 1110 y 1129 cm^{-1} (vibración $\nu_{\text{sym}} - \text{SO}$) [126], [127], **Tabla 16**.

Adicional a las bandas relacionadas con las especies de azufre en el espectro Raman obtenidos a 180 min de polarización a 0.4 V vs SHE (**Figura 44**- línea negra), se encontraron bandas a 554 cm^{-1} , y 670 cm^{-1} asociadas a la formación de magnetita (Fe_3O_4) [130], [133], [134]; este resultado también fue confirmado previamente en el apartado 6.2.3 (**Tabla 14**).

Finalmente, un resultado muy relevante es la identificación de bandas a 252 cm^{-1} , 526 cm^{-1} y 650 cm^{-1} correspondiente a vibraciones características de la Lepidrocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) [153].

Tabla 16. Asignación de vibraciones Raman características obtenidos en los espectros de la **Figura 44** para la oxidación de la pirita. Las posiciones de las bandas están dadas en cm^{-1} .

0.1 V	0.4 V	Especie asociada	Referencia
344	344		
381	381	Pirita (Py)	[125]
431	431		
	260 ($\delta_{\text{SSinternal}}$)		
	532 ($\delta_{\text{asym}} \text{SO}_3$)	Tetrationato	
	1040y 1050 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)	($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)	
	1038 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)		
1000 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)	1122; 1130($\nu_{\text{asym}} - \text{SO}_3$)	Tiosulfato	[126], [127]
	1155 ($\nu_{\text{asym}} - \text{SO}_3$)	($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	
	982 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}_3$)		
	1110 y 1129 ($\nu_{\text{sym}} - \text{SO}$)	Sulfato (SO_4^{2-})	
444		$\text{Fe}(\text{OH})_2$	[132]

252	Lepidocrocita (γ -FeOOH)	[130],
526		[133], [134]
650		
310	Magnetita (Fe ₃ O ₄)	[130],
540		[133], [134]
670		

Algunos autores en estudios previos sugieren la formación de hidróxido, oxihidróxido y óxidos de hierro como Fe(OH)₂, FeOOH y Fe₂O₃; durante la oxidación de pirita en estado alcalino o en soluciones de tiosulfato amoniacal [56], [62], [119], [148], [154] sin embargo, no se habían podido identificar claramente. Por otro lado, diferentes estudios han propuesto la formación de azufre elemental (S⁰) en el mecanismo de oxidación de pirita en condiciones alcalinas [144], [154], [155]. En las reacciones propuestas, se plantea que el sulfuro se trasforma desde el S₂²⁻ en la superficie-interior de la pirita a S⁰ en la superficie exterior; que luego se difunde hacia la solución y se oxida formando especies de azufre metaestables. La vía para la formación de especies metaestables de azufre, se puede presentar según las diferencias de energía libre estándar así: S²⁻ → S_n²⁻ → S⁰ → S₂O₃²⁻ → S₄O₆²⁻ → S₂O₄²⁻ → S₃O₆²⁻ → SO₃²⁻ → S₂O₆²⁻ → SO₄²⁻. Peters [156], propuso un diagrama de estados de oxidación de especies de azufre a pH 10 contra energías libre de formación (**Figura 45**). En este diagrama, todas las especies que se encuentran por encima de las líneas puenteadas son más inestables respecto al sulfuro (S²⁻) y sulfato (SO₄²⁻) que son las especies más estables. Por tanto, las especies metaestables producidas durante la oxidación del sulfuro se pueden formar en la superficie de la pirita como productos de su oxidación.

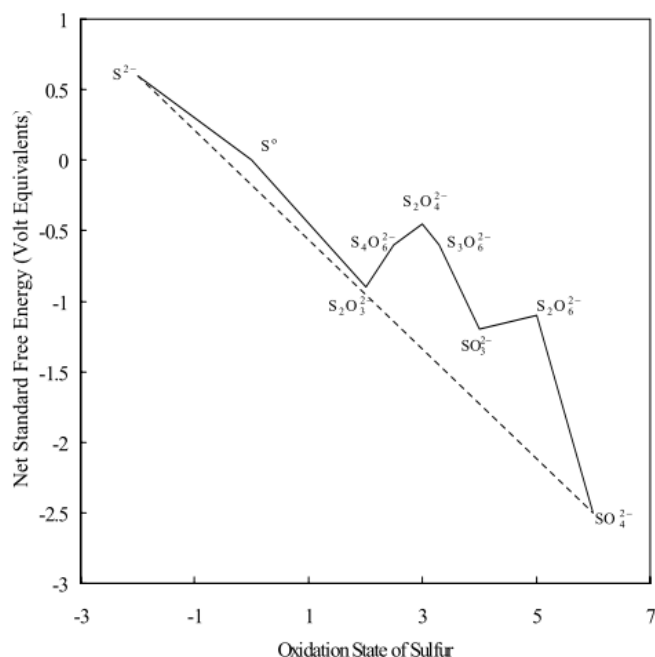


Figura 45. Diagrama de estados de oxidación de especies de azufre a pH 10 contra energía libre estándar [156].

Los resultados obtenidos con la solución $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$ a pH 10.3, confirman las ventajas de utilizar mediciones in situ, logrando identificar las especies formadas durante la oxidación de la pirita en solución de tiosulfato amoniacal permitiendo establecer con mayor confiabilidad un mecanismo de oxidación adecuado.

6.3.4 Proposición de un mecanismo de oxidación de la pirita en solución de tiosulfato amoniacal

En la **Figura 46** se presenta el mecanismo de oxidación para la pirita en solución de tiosulfato amoniacal en condiciones alcalinas propuesto en el presente estudio. Este mecanismo es dilucidado a partir del análisis de los resultados obtenidos en las curvas de polarización (6.3.2), los espectros de impedancia electroquímica (**Figura 42**) y las especies encontradas en los espectros obtenidos por Raman (6.3.3).

De acuerdo con lo anterior, se propone la disolución anódica de la pirita por dos caminos: la formación del azufre elemental que continua oxidando a especies metaestables de azufre y la formación de hidróxido de hierro (Fe(OH)₂), que posteriormente se oxida a γ -FeOOH/Fe₃O₄ (**Figura 46**).

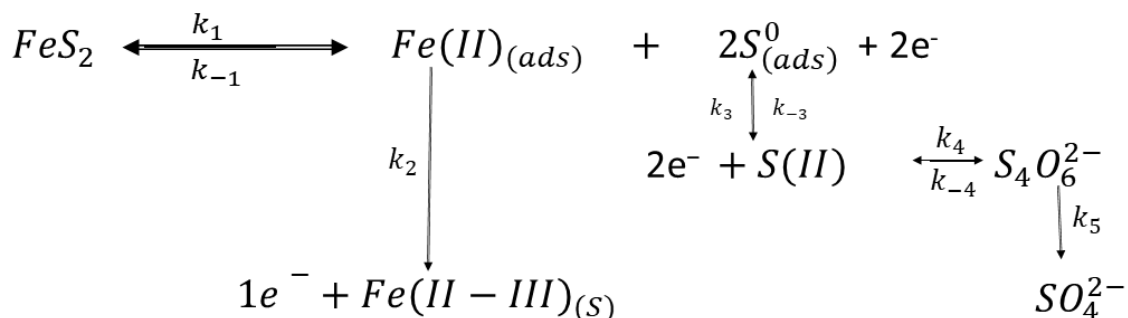


Figura 46. Mecanismo de oxidación de la pirita en solución de tiosulfato amoniacal (0.2 mol L⁻¹ (NH₄)₂S₂O₃ y 0.6 mol L⁻¹ NH₃ a pH 10.3).

De acuerdo al esquema reaccional presentado en la Figura 46, la pirita se oxida inicialmente mediante la formación de una especie adsorbida de Fe(II) y la formación de azufre elemental, reacción 1. Luego, la disolución continúa mediante la oxidación de ambas especies. El Fe(II) se oxida a una especie de Fe(II-III) que puede ser el óxido Fe₃O₄ (magnetita) o a un oxihidróxido FeOOH (lepidocrocita), cuya formación conduce a la pasivación del material, reacción 2. El azufre elemental adsorbido se oxida a una especie de S(II) como el ion S₂O₃²⁻ (tiosulfato), el cual se difunde en la solución, reacción 3. La especie tiosulfato luego se transforma en solución a especies más oxidadas como el tetrationato y luego a sulfato, reacciones 4 y 5, respectivamente. Según el mecanismo propuesto en la **Figura 46**, se determinan las ecuaciones para el balance de masa y carga para para validar matemáticamente. El tiosulfato formado en la reacción 3 es la especie responsable por el

transporte de masa en el sistema; mientras que la especie de Fe(III) es la responsable por la pasivación del mineral a altos sobrepotenciales anódicos.

Condición de estado estacionario

La corriente estacionaria se puede obtener a partir del **balance de carga** según la Ecuación 3:

$$\text{Ecuación 3} \quad \frac{I}{F} = 2k_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + k_2\theta_1 + k_3\theta_2 - 2k_{-1}\theta_1 - 2k_{-3}C_0$$

Y el **balance de masa** (*Figura 46*), según la Ecuación 4 y Ecuación 5 :

Ecuación 4

$$\beta_1 \frac{\delta\theta_1}{\delta t} = k_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_2\theta_1 - k_{-1}\theta_1$$

Ecuación 5

$$\beta_2 \frac{\delta\theta_2}{\delta t} = 2k_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + k_{-3}C - k_3\theta_2 - k_{-1}\theta_2$$

donde θ_1 y θ_2 son las fracciones de superficie cubiertas por las especies adsorbidas Fe(II) y S, respectivamente. C es la concentración de $S_2O_3^{2-}$, especie que se difunde hacia el seno de la solución y responsable por el efecto del transporte de masa en el proceso. β_1 y β_2 son las constantes que vinculan las concentraciones de las fracciones de superficie. K_i es la constante de velocidad para el número i_{th} definido, y está dado según la Ecuación 6:

$$\text{Ecuación 6} \quad K_i = K_{0,i} \exp\left(\frac{z\alpha F}{RT} \cdot E\right) C_0$$

Definiendo las siguientes condiciones:

- $\theta_1 = Fe(OH)_{2(ads)}$ $\theta_2 = S_{ads}^0$
- k_4, k_{-4} y $k_5 = 0$, ya que son reacciones químicas.

Para un electrodo solido:

$$C = [S_2O_3^{2-}]$$

Y, para estado estacionario:

$$\beta_1 \frac{\delta\theta_1}{\delta t} = \beta_2 \frac{\delta\theta_2}{\delta t} = 0$$

Así,

Mecanismo simplificado

Suponiendo un estado estacionario y que los procesos relacionados con las constantes de velocidad k_{-1} es insignificante debido a que esta especie es metaestables, termodinámicamente se favorece su rápida transformación a productos de mayor estado de oxidación como el Fe(II) a Fe(II-III) y el S(II) al ion $S_2O_3^{2-}$ (tiosulfato). k_4, k_{-4} y $k_5 = 0$, ya que son reacciones químicas. Por lo tanto, el balance de carga y el balance de masa pueden expresarse según las siguientes ecuaciones:

Ecuación 7

$$\frac{I}{F} = 2k_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + k_2\theta_1 + k_3\theta_2 - 2k_{-3}C_0$$

Donde, $C_0 \frac{D}{\delta} = 2k_3\theta_2 - k_{-3}C_0$ con:

$$\frac{D}{\delta} = \frac{(2D\pi\Omega)^{1/2}}{1.8049 Sc^{1/6}}, D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1},$$

$$v = 8.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ y } Sc = \frac{D}{v} = 5.62 \times 10^{-4}$$

Y el balance de masa

Ecuación 8

$$0 = k_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_2\theta_1$$

Ecuación 9

$$0 = 2k_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_3\theta_2$$

$$E = 2k_1\theta_1 - \theta_1 - \theta_2 + k_2\theta_1 + k_3\theta_2 - k_3C_0$$

cu

ac Donde, $C_0 \frac{D}{\delta} = 2k_3\theta_2 - k_3C_0$ con:

ió

$$D\delta = 2D\pi\Omega^2 / 21.8049 \text{ Sc}^{1/6}, D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1},$$

n

=

7

-

Y el balance de masa

$$E =$$

$$cu \quad k_1\theta_1 - \theta_1 - \theta_2 - k_2\theta_1$$

ac

ió

n

8

$$E =$$

$$cu \quad k_1\theta_1 - \theta_1 - \theta_2 - k_3\theta_2$$

ac

ió

n

9

Usando un programa computacional (MATLAB® Academy™), se calcularon K_{i0} , α_i y θ_i resolviendo la Ecuación 8 y Ecuación 9 y ajustando a la curva de polarización experimental mostrada en la **Figura 41** para 900 rpm. $K_{1,0}$, $K_{2,0}$, $K_{3,0}$, y $K_{-3,0}$, se estimaron en 4.35×10^{-12} , 1.80×10^{-5} , 3.33×10^{-10} y $3.17 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectivamente; y valores de $\alpha_i = 0.432$, -0.679, 0.134 y 0.579 para las constantes K_1 , K_2 , K_3 , K_{-3} respectivamente. La **Figura 47** muestra los resultados del montaje comparados con los resultados experimentales para 900 rpm (a) y la cobertura de superficie respectiva de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y S_0 adsorbidos (b). Estos

resultados concuerdan con los resultados experimentales, donde a bajos potenciales de polarización anódica se producen productos de azufre (*Figura 47 b – θ_1* : Línea azul) e hidróxido ferroso (*Figura 47 b – θ_1* : Línea roja); que posteriormente a potenciales anódicos más positivos, se oxidan a especies de mayor estado de oxidación.

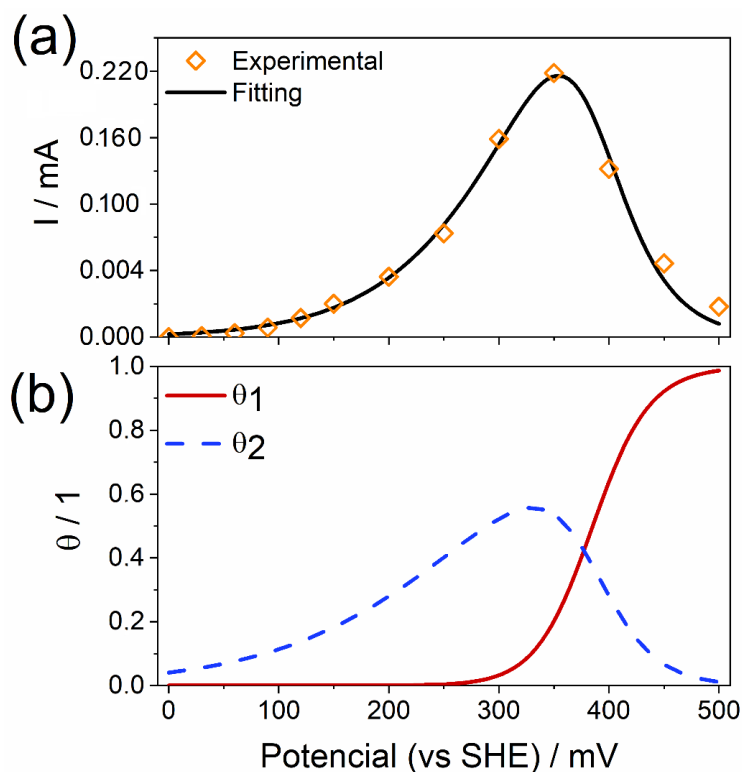


Figura 47. Fitting del mecanismo simplificado (a) a la curva de polarización experimental a 900 rpm para electrodos de pasta de carbono con pirita (CPE-Py) en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$ a pH 10.3) y (b) fracción de superficie cubierta de especies adsorbidas, θ_1 : $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y θ_2 : S^0 .

6.3.5 Conclusiones parciales del mecanismo de oxidación de la pirita en solución de tiosulfato

El uso de técnicas espectroelectroquímicas in situ, permitió aclarar y proponer un mecanismo de oxidación anódica de la pirita en solución de lixiviación alcalina de tiosulfato amoniacal

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ a pH 10.3). Esto implicó el uso de electrodos de disco rotatorio de pirita de alta pureza dispersos en pasta de carbono (CPE). En este electrodo, se realizaron pruebas de oxidación en un rango de potencial favorable para la disolución y oxidación de pirita; resaltando los siguientes resultados:

- En las curvas de polarización realizadas con el CPE-Py, las corrientes anódicas obtenidas están asociadas a procesos de oxidación de la pirita; mostrando un aumento en los valores de corriente para sobrepotenciales $> 0.1 \text{ V vs SHE}$, lo que indica el inicio de procesos de oxidación del mineral. Posteriormente, se observó un máximo seguido de una caída en la intensidad de corriente; este último efecto se asoció con procesos de pasivación en la superficie del electrodo.
- Las curvas de polarización hidrodinámica mostraron que el sobrepotencial en el que se produce el proceso de pasivación es independiente del transporte de masa, lo que indica que los productos de pasivación están formados por una transformación de estado sólido.
- Espectros de impedancia mostraron un único arco capacitivo para sobrepotenciales menores a 0.1 V vs SHE , asociado a la carga de la doble capa eléctrica en paralelo con la resistencia de transferencia de carga. Dicho arco disminuyó al aumentar el sobrepotencial de polarización, lo que implica una disminución en la cinética de transferencia de carga del proceso de oxidación del mineral. Posteriormente, a sobrepotenciales más altos (0.3 V a 0.450 V vs SHE) apareció un segundo arco capacitivo asociado a la formación de especies intermediarias adsorbidas en el mineral.
- Mediante espectroscopia Raman in situ se identificaron los productos de oxidación de pirita en tiosulfato amoniacal. A potenciales anódicos bajos (0.1 V vs SHE) se identificaron el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y polisulfuros. Luego, a potenciales anódicos altos (0.4 V vs SHE) se identificó magnetita y lepidocrocita (Fe_3O_4 y $\gamma\text{-FeOOH}$) y especies de azufre como tiosulfato, tetratonatos y sulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ y SO_4^{2-}).

6.4 Estudio de las condiciones óptimas de disolución de oro de un concentrado de mineral sulfuroso con tiosulfato amoniacal

Los factores que pueden limitar la extracción y/o beneficio de oro, en la mayoría de las veces son por las características mineralógicas de la muestra de mineral analizado. El conocimiento de estas características como la mineralogía; es uno de los aspectos más importantes para obtener altas recuperaciones de oro con un adecuado aprovechamiento de los minerales. Los principales factores mineralógicos que pueden incidir en una ineficiente disolución o recuperación de oro son: la naturaleza de los minerales que contienen oro (sulfuros, cuarzo, carbonaceos); la asociación u ocurrencia del oro en los minerales; el tamaño de las partículas del mineral; presencia de minerales cianicidas, consumidores de oxígeno o preg-robbing; presencia de minerales refractarios y tamaño de oro ocluido en las estructuras minerales como sulfuros y sulfoarseniuros [97], [157].

Una práctica común e inadecuada en la extracción de oro, es que primero se cuestiona cual debe ser el tamaño de moliendo del mineral para liberar el oro; desconociendo las demás condiciones mineralógicas. En Colombia, se ha estimado porcentajes de recuperación del oro de minerales complejos no mayores al 40 % [158]; debido a la implementación inadecuada de procesos como etapas de conminación, trituración o molienda y procesos de lixiviación según el tipo de mineral aurífero.

Los procesos de trituración y molienda, son operaciones esenciales para el beneficio del mineral; en estas etapas se independizan los constituyentes para la obtención de un concentrado. Estas etapas acarrear un alto impacto dentro del coste total de operación y de la eficacia global del proceso, pudiendo llegar a alcanzar hasta un 50% del consumo energético en el procesamiento de minerales [159]. Por lo anterior, una adecuada caracterización metalúrgica, permite establecer el tamaño promedio del oro presente en el mineral y esta granulometría puede definir el proceso más adecuado de beneficio o el grado de molienda para liberar el oro con el menor consumo de energía posible.

Por otro lado, una apropiada caracterización mineralógica permite determinar la mineralización del oro, su asociación en los diferentes minerales y tamaños o fracciones gravimétricas [67]. Mediante un ensayo de lixiviación diagnóstico se puede establecer el grado de refractariedad de un concentrado de mineral [97]; obteniendo el conocimiento y clasificación del grado de lixivabilidad del mineral de acuerdo al porcentaje de oro disuelto [17].

6.4.1 Análisis granulométrico del concentrado de mineral sulfuroso (CMS)

El análisis granulométrico, es un parámetro importante para estimar el grado de molienda requerida, obteniendo la mayor exposición del oro para el siguiente proceso de disolución. Además, la distribución de tamaños de partículas se utiliza para determinar los consumos energéticos en molienda, por ejemplo mediante el índice de trabajo de Bond (Work Index) [159] .

Para obtener la distribución de tamaño de partícula, se utilizó un cyclosizer o elutriador para separar la muestra en fracciones de tamaño específico. Se usa el principio de las fuerzas producidas por las velocidades relativas de las partículas y del fluido de elutriación. El cyclosizer se diferencia de una elutriación convencional, en el cual la acción de elutriación se da en un ciclón hidráulico con el fluido girando y las fuerzas centrífugas debido a la gravedad, actúan sobre las partículas. Por su parte, en el cyclosizer los modelos de fluidos dentro del ciclón son estables y los cambios en las condiciones del ambiente no son críticas. Igualmente, se desarrollan altas fuerzas cortantes en el ciclón que sobrepasan cualquier tendencia natural evitando que el material fino flocule; obteniendo una adecuada distribución de las partículas [160], [161].

Cuando una partícula esférica está en contacto con un fluido, rápidamente alcanza una velocidad constante que se denomina velocidad terminal (V_T). Esta velocidad se relaciona al diámetro de una esfera, con las propiedades del fluido y de la partícula [162]. Si una partícula

irregular se sedimenta en un fluido, su velocidad terminal (V_T) puede ser comparada con la de una esfera de igual densidad que cae en un fluido de iguales características que aquel en el que cae la partícula irregular. En el régimen laminar la partícula está a una orientación al azar, de manera que el diámetro de Stokes (o diámetro de velocidad terminal equivalente) representa un diámetro promedio de la partícula. En el régimen laminar (Re), la velocidad terminal se obtiene según la **Ecuación 10** y diámetro de Stokes según la **Ecuación 11**. Así, el diámetro de las partículas se, se pueden asociar con el diámetro de Stokes (d_{St}).

Ecuación 10

Velocidad terminal, V_T

$$V_T = \frac{d_{St}^2 (\rho_p - \rho_f) g}{18\mu}$$

Ecuación 11

Diámetro de Stokes, d_{St}

$$d_{St} = \left[\frac{18\mu V_T}{(\rho_p - \rho_f) g} \right]^{1/2}$$

Donde:

μ = Viscosidad el fluido - ρ_p = Densidad de las partículas - ρ_f = Densidad del fluido.

La densidad media del material (partículas) se determinó utilizando un picnómetro calibrado, obteniendo un valor de 3.41 g/cm³. Esta densidad se utilizó para el cálculo del punto de corte del ciclón. Las condiciones en el Elutriador (cyclosizer) como temperatura, gravedad específica, caudal de agua y tiempo de elutriación, fueron contraladas para obtener un factor de corrección en el tamaño de partícula igual a la unidad ($F_c = 1.00$)

Los datos obtenidos para el análisis del tamaño de partícula, después del cribado húmedo para los tamaños de 125 μm , 90 μm , 63 μm y 45 μm y luego ciclos para tamaños de 33.1 μm , 23.9 μm , 16.4 μm , 11.9 μm y 9.0 μm ; se listan en la **Tabla 17**.

Tabla 17. Datos del análisis granulométrico para la distribución de tamaño de partícula (μm) P_{80} del concentrado del mineral sulfuroso (CMS).

Tamaño de partícula (μm)	Masa (g)	Masa	
		% Retenido	Pasante (% Acu.)
125	0.162	0.3	99.7
90	0.796	1.6	98.1
63	2.843	5.7	92.4
45	5.001	10.0	82.4
33.1	8.050	16.1	66.3
23.9	9.576	19.1	47.2
16.4	7.767	15.5	31.6
11.9	4.700	9.4	22.2
9.0	3.100	6.2	16.0
< 9.0	8.019	16.0	0.0

En la **Figura 48 a)**, se presenta la curva para la distribución de tamaño de partícula para el concentrado de mineral sulfuroso (CMS). Para obtener el valor P_{80} , se toman los dos puntos entre los que se encuentra el 80 % de la fracción pasante acumulada (tamaño de partícula entre 33.1 μm y 45 μm , **Tabla 17**). Estos valores se grafican para obtener la ecuación de la recta que pasa por dichos puntos (**Figura 48 b)**, y se obtiene el valor del tamaño P_{80} según la Ecuación 12 [159].

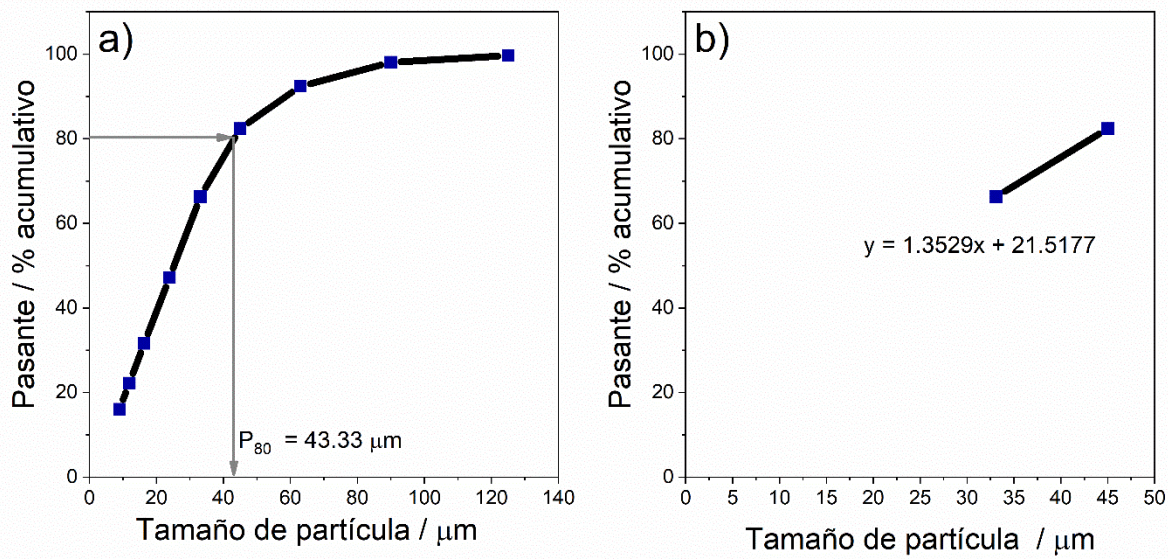


Figura 48. Distribución de tamaño de partícula, a) pasante acumulado (%) contra tamaño de partícula (μm) y b) regresión lineal para cálculo del P_{80} del concentrado del mineral sulfuroso (CMS).

Ecuación 12

$$y = mx + b \rightarrow \% \text{ Pasante Ac.} = m * \text{Tamaño} + b$$

Como el valor que se desea calcular es el P_{80} , se sustituye el % de pasante acumulado por 80, así como los valores del intercepto y pendiente obtenidos en la regresión lineal, se obtiene el P_{80} :

$$80 = 1.3529 * \text{Tamaño } (\mu\text{m}) + 21.5177$$

Finalmente, se obtiene **Tamaño de partícula (P_{80}) = 43.33 μm**

Aunque se partió de una muestra de concentrado de mineral sulfuroso (CMS) como material de alimentación F100 = pasante malla Tyler 200, se obtuvo una granulometría en las

partículas finas, $P_{80} = 43.33 \mu\text{m}$. Tamaños de partículas inferiores a $100 \mu\text{m}$ involucra una alta reducción en los procesos de reducción del mineral para poder liberar los valores como oro o elementos de interés. Según el anterior resultado y la caracterización inicial donde se encontró oro libre $> 1.0 \%$ (6.2.1), se tiene un tamaño de partícula de oro muy fino; lo cual podría ser un parámetro importante para obtener una rápida cinética de su disolución debido a una mayor área de contacto con la solución lixivante. Sin embargo, esta cinética de disolución depende de la asociación mineralógico del oro y/o su grado de lixiviabilidad.

6.4.2 Prueba de lixiviación diagnóstico

La prueba de lixiviación diagnóstico o descomposición selectiva de minerales asociados al oro, es una metodología analítica muy útil y una primera herramienta para identificar la ocurrencia y grado de lixiviabilidad del oro en un determinado mineral aurífero. La lixiviación diagnóstica fue desarrollada y aplicada inicialmente por los laboratorios Anglo American Research Laboratories [96]. Para determinar la asociación del oro, primero se realizó una concentración del mineral sulfuroso e identificación de sus fases constituyentes (6.2.1); luego una cianuración inicial para cuantificar el porcentaje de oro libre o susceptible a cianuración directa. El residuo de esta primera etapa es sometido a una lixiviación ácida selectiva y el proceso se repitió con diferentes ácidos según las condiciones establecidas en la **Tabla 5** (5.4.3), para ir disolviendo las fases que componen el mineral.

En la **Tabla 18** se lista los resultados de la caracterización geoquímica realizada al CMS antes y después de la prueba de lixiviación diagnóstica; el análisis elemental se realizó por Fluorescencia de Rayos X (FRX), los tenores de oro y plata se realizó por la técnica de ensayo al fuego seguido de análisis por Espectroscopia de masas de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP- MS). Otros elementos de interés, determinaron por análisis químico elemental con ICP- MS. Muchos de estos análisis fueron realizados por NAGROM Analytical para Murdoch University (Perth – Australia).

Tabla 18. Caracterización geoquímica del concentrado de mineral sulfuros (CMS) antes (Ini.) y después (Fin.) de la prueba de lixiviación diagnóstico.

A. Análisis elemental (%) por medio de FRX											
	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe				
Ini-1	1.359	0.278	0.034	0.010	0.033	0.321	17.080				
Ini.-2	1.337	0.279	0.040	0.013	0.080	0.316	16.932				
Fin.	1.850	0.047	0.005	<0.001	0.054	0.208	4.168				
	K	Mn	Mo	Na	Ni	Zn	Pb				
Ini-1	0.541	0.197	N.A.	0.099	0.002	5.370	3.936				
Ini.-2	0.535	0.204	N.A.	0.115	0.075	5.356	3.834				
Fin.	0.746	<0.001	N.A.	0.070	<0.001	4.586	0.010				
	P	Sb	Si	Sn	Ti	V	W				
Ini-1	0.076	0.039	20.531	<0.001	0.187	0.003	<0.001				
Ini.-2	0.069	0.020	20.537	0.003	0.191	0.004	<0.001				
Fin.	<0.001	0.038	34.376	0.022	0.313	0.005	<0.001				
B. Tenor (g/T) por medio de ensayo la fuego (FA) seguido de ICP											
	Au	Ag	Pt								
Ini-1	25.5	57	0.02								
Ini.-2	25.0	63	0.02								
Fin.	1.134	20	0.03								
C. Análisis de sulfuros, sulfato y carbono por medio de ICP y analizador LECO											
	S	S²⁻	SO₄²⁻	C (total)							
Método	CS	ICP	ICP	CS							
	%	ppm	ppm	%							
Ini-1	19.2	195200	12500	0.2							
Ini.-2	20.1	195005	13000	0.2							
Fin.	7.3	75100	1400	0.1							
D. Análisis elemental (ppm) por medio de ICP-MS											
	Bi	Cd	Ga	Ge	In	Mo	Se	Te	Th	U	Hg
Ini.	2.9	582.0	<5	<5	0.50	21.0	<5	0.4	2.6	2.8	139.09
Fin.	0.5	465.0	<5	<5	0.40	17.0	<5	<0.1	1.9	1.1	43.90

Con los resultados del análisis elemental realizado después de cada etapa de la prueba de lixiviación diagnóstica (*Tabla 5*, 5.4.3) y la caracterización geoquímica (*Tabla 18*), se determinó el porcentaje de disolución de oro y elementos principales (Ag, Cu, Pb, Zn, Fe y As) en cada una de las etapas de lixiviación utilizadas. Estos porcentajes de disolución, corresponden a la cantidad de elementos disueltos y la ocurrencia o asociación de oro en cada una de las fases del mineral; los resultados se listan en la *Tabla 19*.

Tabla 19. Distribución de elementos disueltos en las fases del concentrado de mineral sulfuroso (CMS) obtenida en la prueba de lixiviación diagnóstico.

Solución lixiviante	Asociación	Distribución de elementos (%)						
		Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	As
NaCN	Au libre	7.5	4.16	3.95	0.07	0.06	1.00	0.82
HCl	Galena , calcita, dolomita, pirrotita, hematita	68.4	34.40	17.09	99.26	7.15	9.50	8.48
H ₂ SO ₄	Sulfuros de Cu o Zn, Pirita lábil	4.7	2.80	0.88	0.18	0.44	1.41	2.66
HNO ₃	Pirita, arsenopirita, marcasita	9.4	0.22	7.94	0.49	30.25	63.41	63.78
NaCN	No lixiviable	10.1	35.96	64.77	0.40	85,51	24.51	16.88

La *Figura 49*, muestra la ocurrencia o asociación del oro en cada una de las fases de la muestra del concentrado de mineral sulfuroso (CMS) después de la prueba de lixiviación diagnóstico (DLT). En la primera etapa del DLT, se realizó un ensayo de cianuración al mineral concentrado; donde se obtuvo una disolución de oro del 7.5 %. El oro disuelto en esta etapa es considerado oro libre o No-refractario [98], este porcentaje de recuperación es muy bajo para un proceso de recuperación convencional con cianuro. La Brooy y colaboradores [17], definieron tres tipologías para que un mineral aurífero no responda a la cianuración convencional. Primero, que el oro se encuentre ocluido en la matriz del mineral

de modo que los reactivos de lixiviación no logren disolverlo; en este caso se consideran minerales altamente refractarios. Una segunda clasificación, es la presencia de minerales (pirrotita, marcasita, covelita, digenita, calcosina, sulfuros de arsénico-antimonio y sulfuros de zinc) que consumen los reactivos de lixiviación debido a reacciones secundarias; disminuyendo la cantidad de cianuro y/u oxígeno necesario para lixiviar el oro. En tercer lugar, componentes del mineral que pueden adsorber o precipitar el complejo de cianuro de oro disuelto (efecto Preg-Robbing).

De acuerdo a lo anterior y el resultado de la primera lixiviación con cianuro, el concentrado de mineral sulfuroso (CMS) presenta las características para clasificarse como mineral altamente refractario (**Tabla 20**). Por otro lado, se encontró una disolución importante de cobre (3.95 %) y hierro (1.0 %); así como de arsénico (0.82 %)(**Tabla 19 y Figura 50**). La presencia de sulfuro de cobre en un porcentaje mayor del 1.0 %, hace que la recuperación de oro por cianuración sea antieconómica por ser un elemento reactivo y consumidor de cianuro y oxígeno; por lo tanto se hace necesario la utilización de otro proceso para el beneficio del oro como un pretratamiento químico o concentración por flotación para eliminar el cobre [17].

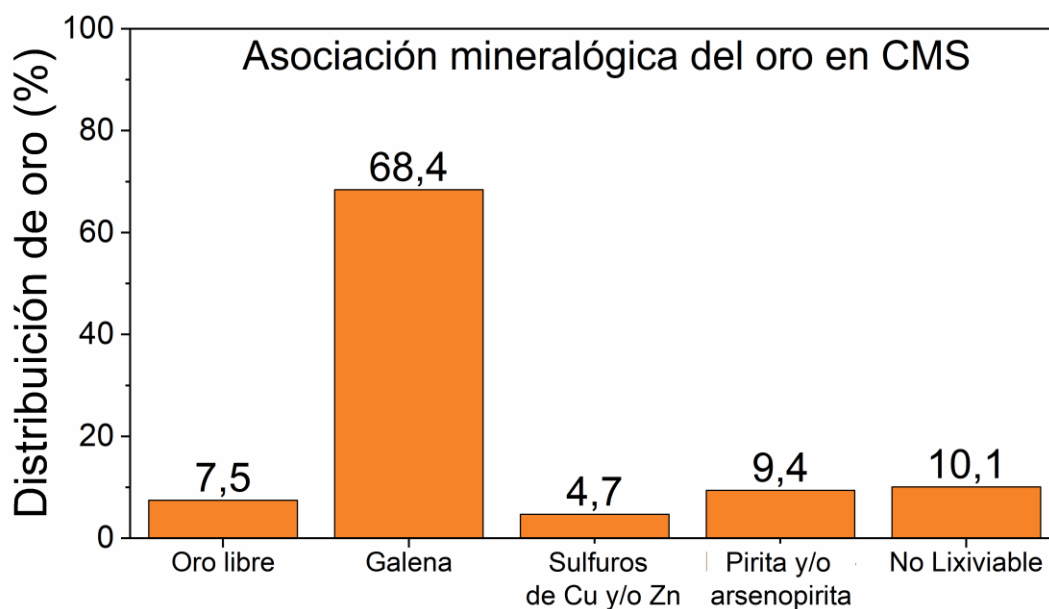


Figura 49. Asociación mineralógica del oro en el concentrado del mineral sulfuroso (CMS) mediante prueba de lixiviación diagnóstico.

Tabla 20. Clasificación de la refractariedad de los minerales según la recuperación (%) de oro por cianuración [17].

Clasificación	Recuperación (%)
Altamente refractario	< 50
Moderadamente refractario	50 - 80
Ligeramente refractario	80 - 95
No refractario (Free Milling)	90 - 100

En las siguientes etapas del DLT, se procedió a descomponer mediante lixiviación acida las diferentes fases de los sulfuros y poder liberar el oro ocluido en cada matiz. Después de la lixiviación con HCL (**Tabla 5**, 5.4.3) seguida de una cianuración, se encontró un 68.4 % de oro disuelto; el cual está asociado mineralógicamente a la galena presente en el CMS (6.2.1). Este resultado, también se comprobó por una alta disolución de plomo (99.26 % , **Tabla 19**). Igualmente, se obtuvo disolución de otros elementos (**Figura 50**) como Cu (17.09 %), Zn (7.15 %), Fe (9.50 %) y As (8.48 %).

Posteriormente, en la lixiviación acida B con H₂SO₄ (**Tabla 5**, 5.4.3), seguida por una cianuración, se encontró una disolución de oro del 4.7 %; el cual se asocia mineralógicamente a sulfuros de Cu y/o Zn y pirita lábil, que para el caso del CMS corresponden a la calcopirita y esfalerita (6.2.1). Igualmente, se encontraron otros elementos como Fe (1.41 %) y As (2.66 %) disueltos (**Figura 50**).

Luego, en la lixiviación ácida C con HNO₃ (**Tabla 5**, 5.4.3), seguida por de una cianuración, se encontró una disolución de oro del 9.4 %; el cual se asocia mineralógicamente a pirita y arsenopirita también presentes en el CMS (6.2.1). En esta etapa, se encontró alta disolución

de hierro y arsénico (63.41 y 63.78 % respectivamente, **Tabla 19**); así como otros elementos disueltos Cu (7.94 %) y Zn (30.25 %).

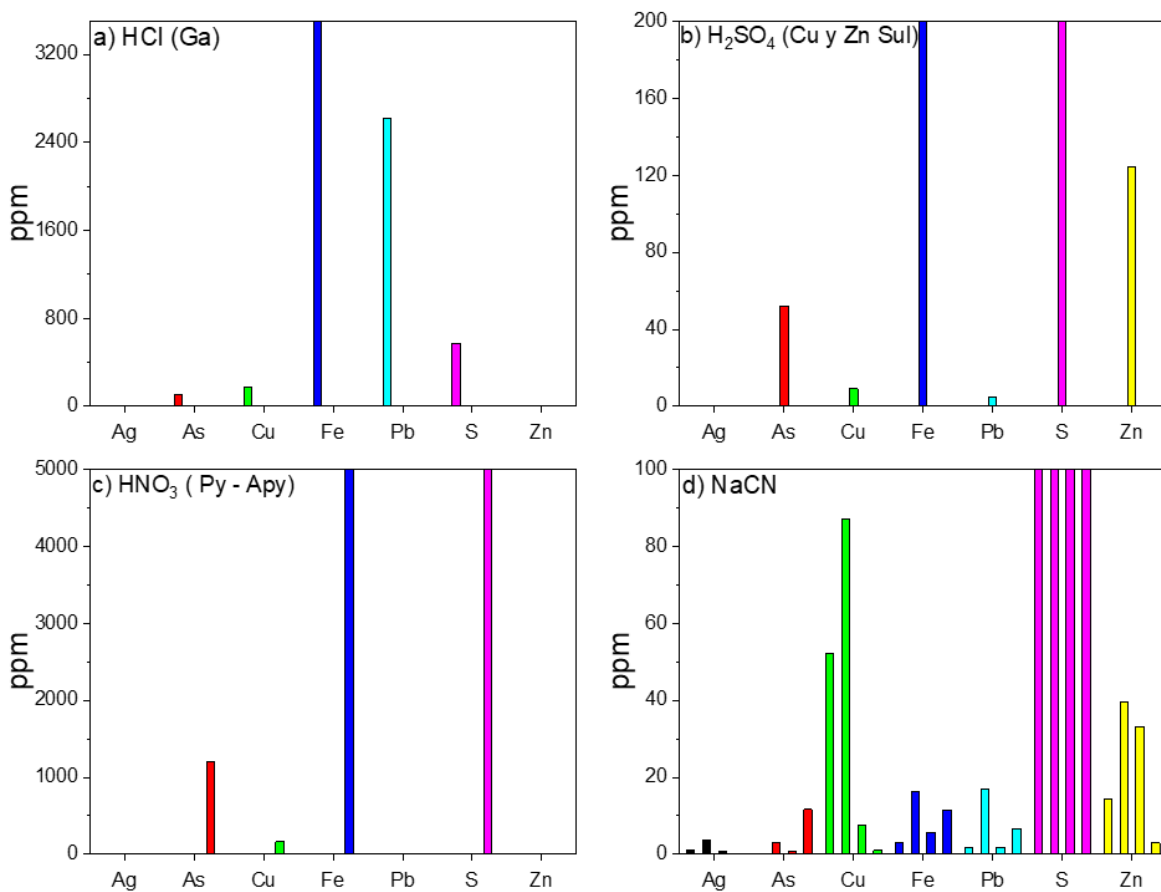


Figura 50. Otros elementos disueltos durante prueba de lixiviación diagnóstico del CMS para a) lixiviación en HCl, b) lixiviación en H₂SO₄, c) lixiviación en HNO₃ y d) Cianuración.

Otro aspecto importante a resaltar es el porcentaje de plata presente en el CMS (57 g/t) y disuelto en las diferentes etapas del DLT. Según reportes de literatura [6], [157], [163], de acuerdo a la relación del tenor entre el Au y Ag presentes en un mineral; el oro se puede clasificar como "oro küstelita" (Au < 50% y Ag > 50%) y oro electrum (Au entre 50 a 75 y Ag entre 25 a 50 %). Según sea la relación de Au/Ag presenten, puede afectar los procesos de beneficio; ya que la mayor reactividad de la plata influye en el comportamiento

del oro en procesos como flotación o lixiviación con cianuro. Por ejemplo, en un mineral con alto contenido de plata “oro Küstelita”, se obtiene una baja recuperación por flotación debido a la oxidación en la superficie de la plata y la formación de un recubrimiento hidrófilo rico en plata. Aunque el CMS contiene un alto contenido de plata, la clasificación exacta en alguno de esta tipología requeriría estudios adicionales, que esta fuera del alcance de este trabajo.

Finalmente, al realizar el balance metalúrgico después de cada etapa y al final del DLT, se encontró un porcentaje del 10.1 % de oro que se no fue lixiviado; el cual se puede encontrar asociado al cuarzo que es químicamente inerte.

6.4.3 Ensayos de lixiviación con concentrado mineral sulfuroso (CMS) en soluciones de tiosulfato.

Durante el desarrollo experimental de esta investigación, se ha trabajado con una muestra de concentrado de mineral sulfuroso (CMS); la cual como se caracterizó en el apartado anterior (6.4.2) corresponde a un mineral altamente refractario y complejo. En este tipo de minerales, el proceso de cianuración convencional no es efectivo (como se evidenció en la etapa a del DLT, 6.4.2). Por tanto, se hace perentorio el uso de soluciones de tiosulfato para la lixiviación de estos minerales como alternativa a los procesos convencionales [14], [26], [28], [164].

Para los ensayos de lixiviación del mineral refractario (muestra del CMS) con soluciones de tiosulfato, se definió utilizar tiosulfato de amonio y tiosulfato de sodio a diferentes composiciones de reactivos y condiciones como pretratamiento de oxidación; las especificaciones para estos ensayos se listan en la **Tabla 6** (5.4.3). Igualmente, se realizan curvas o lixivaciones con cianuro en condiciones oxidativas para comparar los resultados. Todos los ensayos se realizaron a pH 10.0 (ajustado con NH₃ en solución al 25 %), con una densidad de sólidos del 30 % en peso y a 750 rpm.

En la **Figura 51**, se muestra la cinética o eficiencia de disolución de oro durante 24 horas realizadas en soluciones amoniacales de tiosulfato de amonio y sodio. Para las lixiviaciones se utilizaron solución base [tiosulfato de amonio ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$) y tiosulfato de sodio ($0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$ y $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$)] y se hizo variación en la composición (soluciones con EDTA, con pretratamiento de oxidación y sin EDTA) como se indica en la leyenda de la figura.

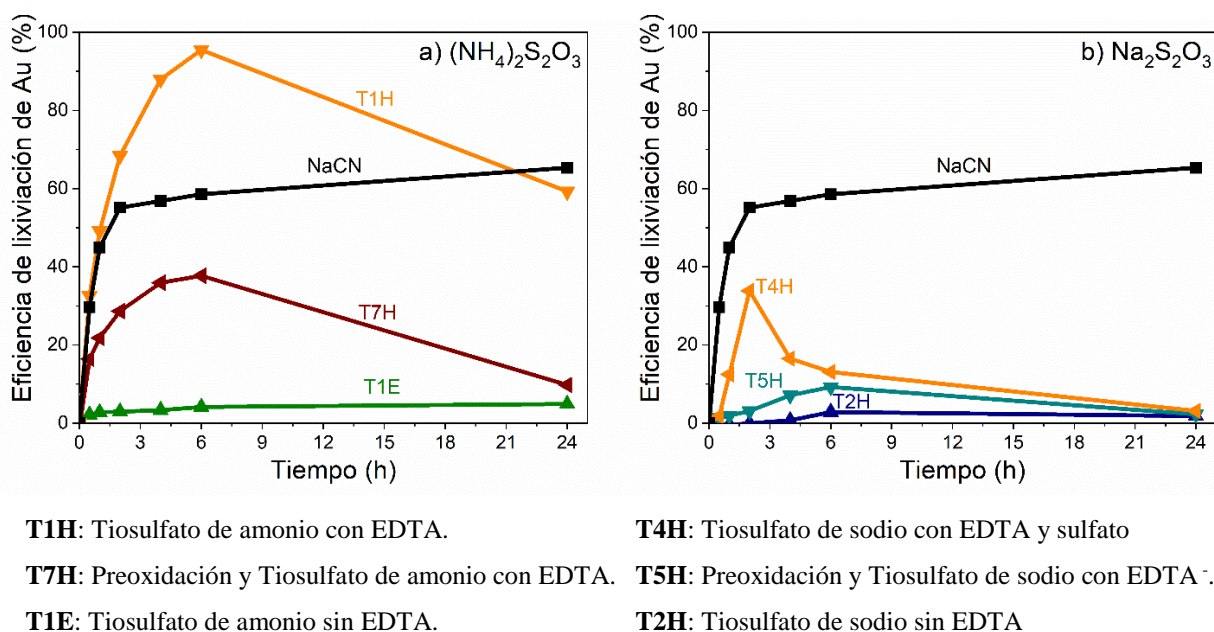


Figura 51. Eficiencia (%) de lixiviación de oro en ensayos de lixiviación diagnóstico del mineral refractario (CMS) en soluciones de a) tiosulfato amonio y b) tiosulfato de sodio. Línea negra corresponde a la curva de cianuración y las abreviaturas como se indica en la leyenda de la figura.

El mayor porcentaje de disolución de oro, se obtuvo en el ensayo T1H (**Figura 51** a) para la lixiviación con solución amoniacal de tiosulfato de amonio con cobre y EDTA ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ y $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$); alcanzando una

disolución del 93.60 % en 6 horas (mayor que a la obtenida por cianuración = 58.53 %). La composición y concentración de la solución, concuerda con los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica (sección 6.1.2), donde se estableció como la de mejor comportamiento. La disolución de otros elementos como Pb (5.77 %), Zn (5.57 %), Cu (1.11%), As (1.10 %) y Fe (1.12 %) obtenidos en el ensayo de lixiviación T1H (**Tabla 21**), confirman la disolución de oro asociado en las fases como galena, esfalerita, calcopirita y arsenopirita; en las cuales se presenta la mayor ocurrencia del oro según los resultados de la prueba de lixiviación diagnóstico (6.4.2). Igualmente, la disolución preferente de la galena, esfalerita, calcopirita y arsenopirita en el mineral refractario (CMS), confirman lo establecido anteriormente en el estudio de las interacciones galvánicas (6.2.5); donde se encontró que las fases de menor potencial de reposo en contacto con pirita, se disuelven preferentemente. Estos resultados son similares con el orden de disolución de sulfuros (galena > calcopirita > arsenopirita > pirita > esfalerita, reportados por Xu y colaboradores [116]. Así mismo, Feng y Deventer habían estudiado el efecto en la disolución de oro de minerales de sulfuros; encontrando una mayor tasa disolución de oro en arsenopirita y galena, que en la pirita [165].

El segundo lugar en disolución de oro con 36.97 % de Au (sin tener en cuenta a la disolución por cianuración), se encontró en el ensayo T7H (**Figura 51 a**) con una preoxidación del mineral durante 2 horas en solución de $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ y $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$; seguido de lixiviación por 24 horas adicionando tiosulfato de amonio ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$) a la solución. El pretratamiento de oxidación con burbujeo de oxígeno, se realizó buscando disolver la calcopirita del CMS, como se comprobó en el ensayo T1F (porcentaje de Cu de 33.47 y 41.11% a 6 y 24 horas). El aumento en la concentración de cobre en la solución encontrado en el ensayo T7H (8.85 % y 11.15 % a 6 y 24 horas; **Tabla 21**), probablemente tuvo un efecto negativo en la disolución de oro. Aunque la presencia de Cu^{2+} es necesario para catalizar la disolución de oro, también promueve la degradación del tiosulfato a politionatos y en alta concentración inhibe la disolución de oro y plata [166]. Un comportamiento similar se obtuvo en el ensayo T4H (**Figura 51 b**), para la lixiviación con solución amoniacal de tiosulfato de sodio con cobre y EDTA ($0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1.0 mol

L⁻¹ NH₃, 0.01 mol L⁻¹ Cu²⁺, 0.025 mol L⁻¹ EDTA y 0.5 mol L⁻¹ SO₄²⁻), donde presentó alta disolución de cobre (29.63 % y 31.50 % a 6 y 24 horas). En este ensayo (T4H) se encontraron disoluciones de oro del 33.2 %, 12.85 % y 3.10 % a las 2, 6 y 24 horas respectivamente (*Tabla 21*).

En el ensayo T5H (*Figura 51* b) se presentó un comportamiento similar al encontrado en ensayo T7H. La disolución de oro fue baja cuando se realizó un pretratamiento de oxidación (O₂ a 100 ml/min) seguido de lixiviación con tiosulfato de sodio. En los ensayos con pretratamiento de oxidación, se encontraron porcentajes de cobre del 11.0 % aproximadamente (Ensayos T3H, T5H y T7H; *Tabla 21*) provenientes de disolución de la calcopirita. Altas concentraciones de cobre en solución promueven la precipitación de CuO, CuS o Cu₂S formando una capa barrera que inhibe la disolución de oro y otros sulfuros [108]. Particularmente en estos ensayos (T3H, T5H y T7H; *Tabla 21*), la disolución de Pb (galena) es baja (< 1.0 %) y es en esta fase donde se encontró la mayor ocurrencia del oro.

Tabla 21. Porcentajes de disolución de Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Fe, As y S a las 6 y 24 horas de lixiviación de una muestra de mineral refractario (CMS) en soluciones amoniacales de tiosulfato (*Tabla 6*).

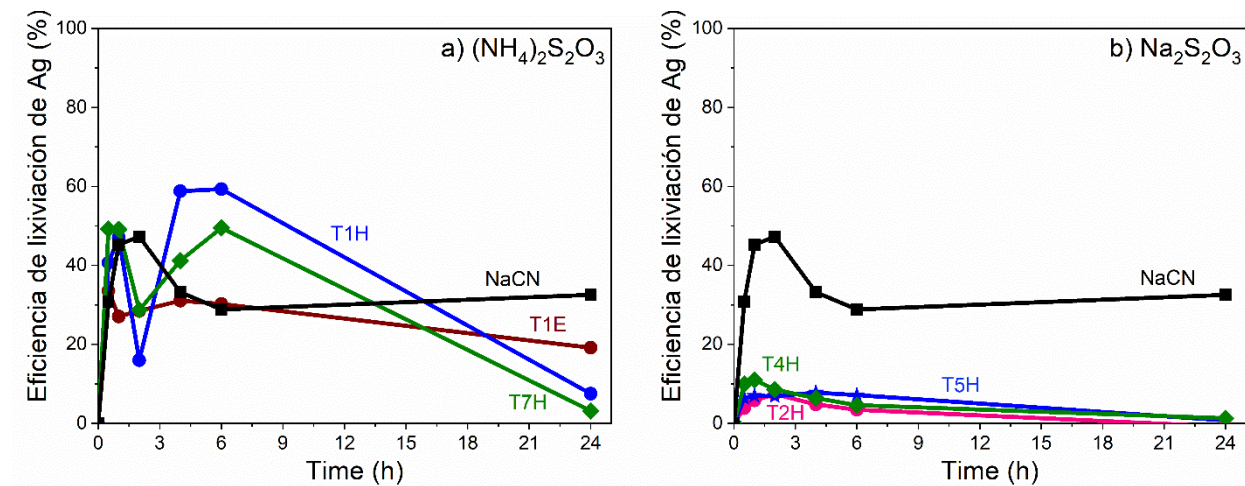
Ensayo	Au (%)		Ag (%)		Cu (%)		Zn (%)	
	6 h	24 h	6 h	24 h	6 h	24 h	6 h	24 h
T1H	93.60	58.10	59.34	7.51	0.30	1.11	5.49	5.57
T7H	36.97	9.55	49.49	3.15	8.85	11.15	0.44	0.65
T1E	4.06	4.78	30.23	19.16	0.25	0.30	6.12	6.00
T3H	9.06	2.20	7.16	0.75	9.21	11.48	0.20	0.14
NaCN	58.53	65.32	28.85	32.53	29.63	31.50	3.67	2.95
T4H	12.85	3.10	4.60	2.15	28.21	29.58	6.01	5.85
T5H	5.29	0.93	4.74	0.31	6.96	11.14	0.73	0.57
T2H	2.79	1.80	4.45	0.85	0.02	0.01	6.27	6.53
T1F	0.01	0.140	0.182	0.006	33.47	41.11	6.87	7.18

Ensayo	Pb		Fe		As		S	
	6 h	24 h	6 h	24 h	6 h	24 h	6 h	24 h
T1H	5.09	5.77	1.10	1.20	0.90	1.10	1.64	1.67
T7H	0.61	0.62	0.50	0.70	0.20	0.30	5.10	5.53
T1E	0.05	0.04	0.80	0.92	0.002	0.001	1.53	1.50
T3H	0.06	0.01	0.52	0.56	0.01	0.01	8.54	8.19
NaCN	0.05	0.07	0.80	0.90	0.006	0.005	1.99	2.11
T4H	2.95	4.60	0.75	0.87	0.25	0.30	6.42	5.86
T5H	0.26	0.09	0.02	0.01	0.04	0.04	2.91	3.30
T2H	0.15	0.01	0.06	0.06	0.04	0.05	0.52	0.51
T1F	0.034	0.041	0.82	0.88	0.0004	0.30	2.40	2.45

En los ensayos de lixiviación sin EDTA se encontraron bajas disoluciones de oro; tanto en soluciones de tiosulfato de amonio (T1E) como en las soluciones de tiosulfato de sodio (T2H, T3H). La disolución de oro en estos ensayos (T2H, T1E y T3H), fueron menores al 10 % (*Tabla 21*). El EDTA se adiciona como estabilizador del ion cobre (II), necesario para catalizar la oxidación de oro. Feng y Van Deventer [36], encontraron que la adición de EDTA mejora la disolución de oro en la lixiviación de un mineral sulfuroso con solución de tiosulfato amoniacal. Los autores encontraron que en presencia de EDTA, la disolución de oro aumentó gradualmente con el tiempo; atribuido por una reducción en la pasivación del oro por disolución de metales pesados de las fases disueltas por acción del EDTA [167].

Algo similar a lo anterior se encontró en la disolución de plata (*Figura 52*). La mayor cinética de disolución, se obtuvo en el ensayo T1H (*Figura 52* y *Figura 51* a) para la lixiviación con solución amoniacal de tiosulfato de amonio con cobre y EDTA. Sin embargo, la disolución en este caso fue del 59.34 % en 6 horas y mayor a la obtenida por cianuración igual a 28.85 % (*Tabla 21*). En segundo lugar, de disolución de plata con 49.49 %, se encontró en el ensayo T7H (*Figura 52* a - *Tabla 21*) en la solución de tiosulfato de amonio con un pretratamiento de oxidación. En tercer lugar, se encontró una disolución de plata del 30.23 % en la solución T1H con tiosulfato de amonio sin EDTA. Este resultado difiere del obtenido para la disolución de oro, donde se obtuvo una disolución muy baja en esta misma solución.

Por otro lado, en los ensayos de lixiviación con tiosulfato de sodio (**Figura 52 b**), la disolución de plata fue baja (< a 5.0 %) para todas las condiciones evaluadas (Ensayos T2H, T4H y T4H; **Tabla 21**); a lo cual se concluye que el tiosulfato de sodio no es adecuado para la lixiviación de plata en el CMS.



T1H: Tiosulfato de amonio con EDTA.

T7H: Preoxidación y Tiosulfato de amonio con EDTA.

T1E: Tiosulfato de amonio sin EDTA.

T4H: Tiosulfato de sodio con EDTA y sulfato

T5H: Preoxidación y Tiosulfato de sodio con EDTA .

T2H: Tiosulfato de sodio sin EDTA

Figura 52. Eficiencia (%) de lixiviación de plata en ensayos de lixiviación diagnóstico del mineral refractario (CMS) en soluciones de a) tiosulfato amonio y b) tiosulfato de sodio. Línea negra corresponde a la curva de cianuración y las abreviaturas como se indica en la leyenda de la figura.

Un comportamiento particular se observó en la lixiviación de oro y plata después de las 6 horas de lixiviación; caracterizado por una disminución en la cinética de disolución (**Figura 51** y **Figura 52**). Esta disminución fue mucho más drástica en los ensayos de lixiviación de tiosulfato con EDTA (T1H, T7H, T4H y T5H), que en las soluciones de tiosulfato sin EDTA (T1E, T2H). Como se mencionó anteriormente y de acuerdo al estudio de Feng y Van Deventer [36], la disolución de oro en minerales auríferos (sulfurosos) se mejora con la

adición de EDTA en la solución de tiosulfato; debido a la estabilización del cobre y el tiosulfato en las soluciones de lixiviación, a la prevención de la pasivación y a una disminución de interferencias de iones de metales pesados disueltos de los minerales de sulfuro del mineral. Sin embargo, a medida que se disolvían las fases del mineral; aumentaban las concentraciones en solución de iones metálicos como Pb, Zn, Fe, Ni, Cr, favoreciendo la formación de fases secundarias como óxidos e hidróxidos en la superficie del mineral y compitiendo con el ion cúprico en la complejación y estabilización con EDTA. Este comportamiento se pudo presentar en los ensayos de lixiviación realizado en las soluciones con EDTA (*Tabla 21*). En las primeras 6 horas de lixiviación se presentó un aumento en los porcentajes de Pb, Zn, As y Fe, los cuales competían en la formación de complejos con el EDTA e inclusive con el tiosulfato (*Tabla 22*) hasta el punto de desestabilizar la solución y provocar una caída en la cinética de disolución de oro y plata [61].

Tabla 22. Constantes de estabilidad de complejos formados entre EDTA y tiosulfato con iones de metales pesados [36], [61].

Especie	Log K_(f)	Especie	Log K_(f)
Cu(EDTA) ²⁻	18.7	Pb(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻	4.86
Fe(EDTA) ²⁻	14.27	PbS ₂ O ₃	2.42
Fe(EDTA) ⁻	25.0	Pb(S ₂ O ₃) ₃ ⁴⁻	6.2
Pb(EDTA) ²⁻	17.88	Pb(S ₂ O ₃) ₃ ⁶⁻	6.2
Zn(EDTA) ²⁻	16.44	ZnS ₂ O ₃	0.96
Ag(EDTA) ²⁻	7.32	Zn(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻	1.94
Cr(EDTA) ²⁻	13.60	Zn(S ₂ O ₃) ₃ ⁴⁻	3.30
		Zn ₂ (S ₂ O ₃) ₂	5.84

Otra característica importante asociado a la presencia de EDTA en la solución de lixiviación con tiosulfato es el cambio a valores más negativos del potencial mixto de la solución. Este comportamiento se había observado anteriormente (sección 6.1.2.2), al evaluar electroquímicamente la influencia en la relación de cobre/EDTA adicionado a la solución. Al realizar el seguimiento de los potenciales en las soluciones (medidas sobre electrodos sólidos de Pt, Ag, Au y Cu) en los diferentes ensayos de lixiviación (**Tabla 6**), se encontraron menores potenciales en las soluciones que contenían EDTA. En la **Figura 53**, se muestran las curvas de la evolución de potenciales de solución medidos sobre electrodos de Pt y Cu para soluciones sin EDTA (Ensayos T1E y T2H – línea negra) y soluciones con EDTA (Ensayos T1H y T4H – línea azul). En los ensayos con soluciones que contenían EDTA (líneas azules - **Figura 53**), los potenciales de la solución son menores que las soluciones sin EDTA (líneas negras - **Figura 53**); principalmente en las 6 primeras horas. En las primeras 2 horas de lixiviación y en general, se observa una disminución en los potenciales de solución y luego un incremento a valores constantes.

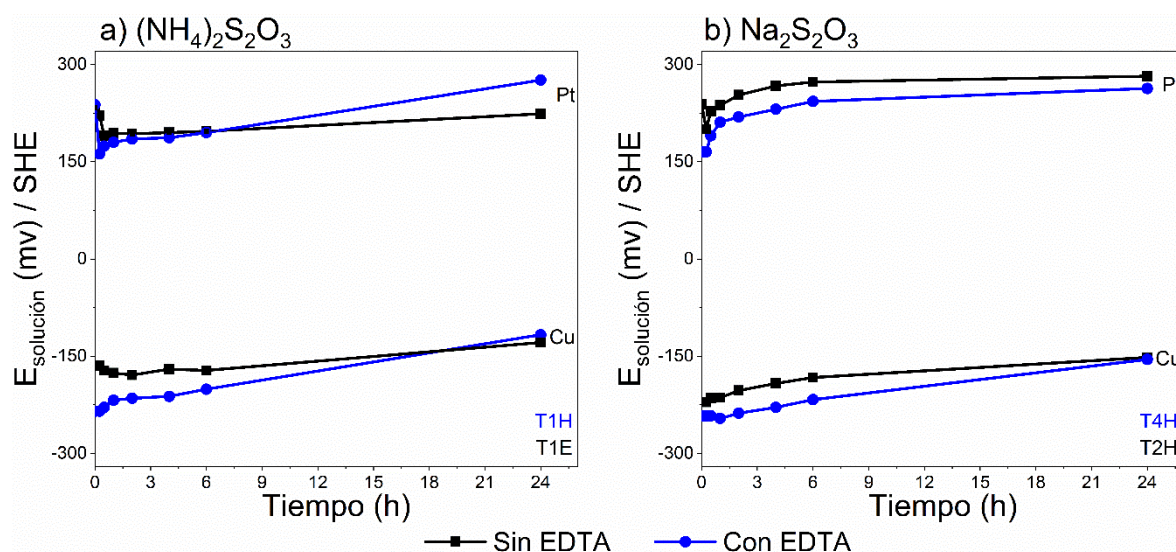
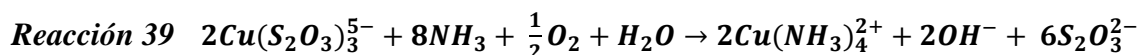


Figura 53. Potenciales de solución (mV vs SHE) en ensayos de lixiviación del mineral refractario (CMS) en soluciones con EDTA y sin EDTA para a) tiosulfato amonio y b) tiosulfato de sodio. Medidos sobre electrodos solidos de Pt y Cu

Como se determinó en un estudio electroquímico inicial (6.2.2.1, **Figura 26**), el potencial mixto del sistema de lixiviación con tiosulfato amoniacal está determinado por el potencial de equilibrio del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. De acuerdo a los valores de disolución de los elementos en los ensayos de lixiviación (**Tabla 21**) y lo reportado por Feng y Van Deventer [62], la disolución de las fases de sulfuros en un mineral sulfuroso es rápida en las primeras horas de lixiviación. En estos procesos de disolución inicial, se presentan reacciones de oxidación de los sulfuros y oxidación de oro, que conllevan un consumo de oxígeno disuelto y una reducción de la concentración del complejo tetramina de cobre ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$). Los autores [62], asociaron la disminución del potencial en la solución en las primeras horas de lixiviación a la reducción de Cu^{2+} y la disminución del oxígeno disuelto. Este comportamiento, se observó en las primeras 2 horas de lixiviación en las potenciales de solución mostrados en la **Figura 53**. Ahora; a medida que continua la disolución de mineral refractario, aumenta los iones cobre en solución proveniente de la calcopirita (**Tabla 21**) y según Feng y Van Deventer [36], el oxígeno disuelto se incrementa debido a que se presenta un equilibrio dinámico la disolución de los minerales sulfurosos. Lo anterior, genera de nuevo un aumento en la concentración del complejo tetramina de cobre ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) por una regeneración de los iones cuprosos reducidos con el oxígeno (Reacción 39, [28]). Por ende, se presenta un incremento en los potenciales de la solución como se puede observar después de las 2 horas de lixiviación (**Figura 53**). Por otro lado, con el aumento de los iones cobre en solución y el incremento de iones de metales pesados provenientes de las fases del mineral refractario (**Tabla 21**); se presenta una competencia en la formación de complejos entre el EDTA con el cobre y el EDTA con otros elementos como Zn, Pb y Fe (**Tabla 22**). Esta competencia, hace que se pierda el poder complejante del EDTA y el efecto estabilizar de la solución; provocando un incremento permanente del potencial de la solución como se observó después de las 3 horas de lixiviación (**Figura 53**). Del mismo modo, la presencia de iones metálicos en la solución pueden formar complejos con el tiosulfato (**Tabla 22**); así como la adsorción de óxidos y sulfuros de hierro, plomo y cobre, provocando una inflexión en la disolución de oro después de las 6 horas de lixiviación como se observa en la **Figura**

51. Lo anterior, debido a la desestabilización de la solución y del complejo formado entre el oro y tiosulfato



Al final de los ensayos de lixiviación, se realizó análisis por DRX de los residuos para comparar la disminución de las fases presentes inicialmente en la muestra del mineral refractario. En la **Figura 54**, se muestra los espectros DRX de la muestras del CMS inicial y después del ensayo de lixiviación T1H; en el que se encontró mayor porcentaje de disolución de oro. Como se puede observar al final del ensayo de lixiviación T1H (línea naranja), se presenta disminución en los picos de la galena, esfalerita y arsenopirita en el espectro DRX.

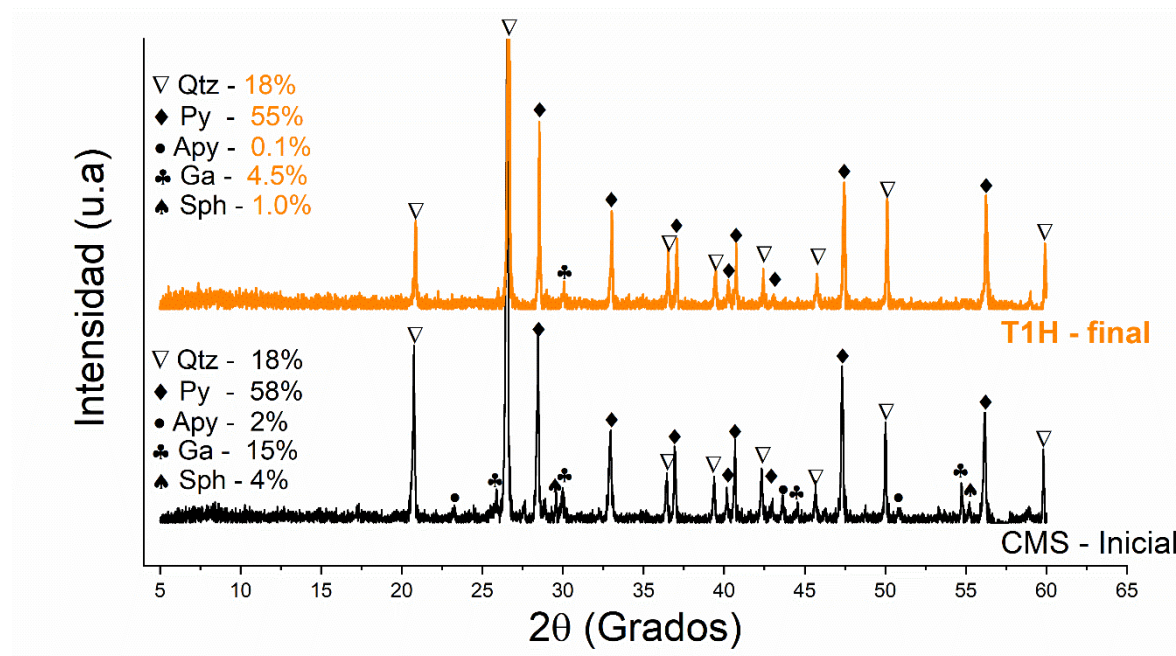


Figura 54. Espectro DRX del concentrado de mineral sulfuroso (CMS) inicial (línea negra) y después de ensayo de lixiviación con solución amoniacal de tiosulfato de amonio con cobre y EDTA (T1H). Abreviaturas: (Apy) arsenopirita, (Ga) galena, (Py) pirita, (Qtz) cuarzo, (Sph) esfalerita

6.4.4 Conclusiones parciales del estudio de las condiciones óptimas de disolución de oro de un mineral sulfuroso

La prueba de lixiviación diagnóstico o descomposición selectiva de minerales refractarios asociados con el oro se llevó a cabo en una muestra de concentrado de mineral sulfuro (CMS), encontrando que la mayor parte del oro (82.4 %) se encuentra asociado a sulfuros: 68.4 % asociado a galena, 9.4 % asociado a pirita-arsenopirita y 4.7 % asociado a sulfuros de Cu o Zn. Además, se encontró un 7.5 % de oro que se disolvió en la primera lixiviación con cianuro; lo que indica que se trataba de oro libre o precipitado. Así mismo, un 10.1 % del oro se consideró No-lixiviable por cianuración o descomposición ácida. Según los resultados de la prueba de lixiviación diagnóstico, se pudo corroborar que la muestra de concentrado de mineral sulfuroso (CMS) utilizada en los diferentes ensayos en este trabajo corresponden a un **mineral altamente refractario** con oro ocluido en fases como galena, calcopirita, arsenopirita y pirita.

Del análisis granulométrico del mineral ($P_{80} = 43.3 \mu\text{m}$) y la distribución de oro en las diferentes fases del mineral mediante, se puede inferir que el oro ocluido en las fases de los sulfuros se clasifica en un tamaño de partícula fina entre microscópico a submicroscópico; donde un proceso de cianuración se considera ineficaz y de bajo rendimiento en procesos de beneficio tradicionales flotación o separación por gravedad (concentración gravimétrica).

Los ensayos de lixiviación de mineral refractario (CMS) con soluciones de tiosulfato, demostraron su relevancia como sistema de lixiviación para la disolución de oro de minerales complejos o sulfurosos. Con un conocimiento bien detallado de las características del mineral, se puede alcanzar condiciones óptimas para mejorar los procesos de disolución de oro en estos minerales. Los principales aspectos encontrados en estos ensayos son.

- El mayor porcentaje de disolución de oro (93.60 %), se obtuvo a las 6 horas de lixiviación con solución tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ y $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$). Mayor porcentaje al obtenido por cianuración (58.53 %).
- La alta disolución de Pb, Cu, Zn, As; confirmó una disolución preferente de galena, calcopirita, esfalerita, y arsenopirita por encima de la pirita. Lo anterior, debido a la disolución de fases de menor potencial de reposo debido a las interacciones galvánicas
- El pretratamiento de oxidación con burbujeo de oxígeno en la etapa inicial de los ensayos de lixiviación, incrementó la disolución de cobre proveniente de la calcopirita (T1F = 41.11 %, T7H = 11.15 % y T4H = 31.50 %) con un efecto negativo en la disolución. Aunque la presencia de Cu^{2+} es necesario para catalizar la disolución de oro, una alta concentración promueve la degradación del tiosulfato e inhibe la disolución de oro y plata por precipitación de sulfuro y óxidos de cobre.
- En los ensayos de lixiviación con soluciones sin EDTA, se encontraron bajas disoluciones de oro; tanto en soluciones de tiosulfato de amonio (T1E) como en las soluciones de tiosulfato de sodio (T2H, T3H). La disolución de oro en estos ensayos (T2H, T1E y T3H), fueron menores al 10 %.
- La adición de EDTA mejora la disolución de oro de minerales refractario, debido a la estabilización del cobre (II) en las soluciones de lixiviación, a la prevención de la pasivación y a una disminución de interferencias de iones de metales pesados disueltos de los minerales de sulfuro del mineral.
- Altas concentraciones de iones metálicos como Pb, Zn, Fe, Ni, Cr en la solución, favorecen la formación de fases secundarias como óxidos e hidróxidos en la superficie del mineral y compiten en la complejación con EDTA y tiosulfato. Este comportamiento desestabiliza la solución y provoca una inflexión negativa en la cinética de disolución de oro y plata.
- Con el seguimiento de los potenciales de soluciones (medidas sobre electrodos sólidos de Pt, Ag, Au y Cu) en los diferentes ensayos de lixiviación, se evidenció el cambio a valores más negativos del potencial mixto de la solución en las soluciones que contenían EDTA.

6.5 Estudio de degradación y regeneración de tiosulfato

El ion tiosulfato debido a su inestabilidad por interacciones con otros reactivos, luz o elementos de metales pesados, se oxida a tritronatos, tetracionatos, sulfito y sulfato. En la literatura se reporta que los tritronatos y tetracionatos son especies metaestables continúan degradando a especies más estables como sulfito y sulfato [2-3]. A partir de revisión de las diferentes reacciones propuestas y trabajos encontrado en la literatura en la **Tabla 23** [12], [118], [168], [169], se muestran algunos mecanismos de degradación del tiosulfato propuestos. A partir de los productos formados en estas reacciones, se plantean varios ensayos para evaluar la regeneración de estas a especies a tiosulfato (según las reacciones de regeneración establecidas en la **Tabla 23**), empleando aditivos como sulfuro, sulfito, hidróxidos, carbonato y fosfato a la solución.

Tabla 23. Reacciones de oxidación y regeneración del tiosulfato.

Reacción de degradación de tiosulfato	Especie formada
$2(NH_4)_2S_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2S_4O_6 + 2NH_4OH$	Tetracionato x oxígeno
$4(NH_4)_2S_4O_6 + 6NH_4OH$ $\rightarrow 5(NH_4)_2S_2O_3 + 2(NH_4)_2S_3O_6 + 3H_2O$	Tritronato x hidróxido
$(NH_4)_2S_3O_6 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2S_2O_3 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$	Sulfato x hidróxido
$(NH_4)_2S_2O_3 + 2O_2 + 2NH_4OH \rightarrow 2(NH_4)_2SO_4 + H_2O$	Sulfato x O ₂ e hidróxido
Reacción de regeneración de tiosulfato	Especie transformada
$S_4O_6^{2-} + 2OH^- \rightarrow 3S_2O_3^{2-} + 2SO_3^{2-} + 3H_2O$	Tetracionato con hidróxido a Tiosulfato
$SO_3^{2-} + S \rightarrow 3S_2O_3^{2-}$	Sulfito con azufre a Tiosulfato
$2S_4O_6^{2-} + S^{2-} + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow \frac{9}{2}S_2O_3^{2-} + 2H^+$	Tetracionato con sulfuro a Tiosulfato
$S_3O_6^{2-} + S^{2-} \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	Tritronato con sulfuro a Tiosulfato
$S_4O_6^{2-} + SO_3^{2-} \rightarrow 2S_2O_3^{2-} + S_3O_6^{2-}$	Tetracionato con sulfito a Tiosulfato

6.5.1 Regeneración de tiosulfato con adición de azufre elemental, sulfuro y sulfato

En la **Tabla 24**, se muestran los resultados obtenidos cuando se adicionó sulfuro y sulfito requerida en 50 ml de solución de tiosulfato previamente utilizado en ensayo de lixiviación de una muestras de CMS. El ensayo A de regeneración, se dejó en agitación durante 1 hora después de adicionar cada aditivo y luego en reposo por 24 horas. Como se puede observar en los resultados de los ensayos A (**Tabla 24**), la degradación aumenta con el tiempo con la adición de metabisulfito, sulfito de sodio y dióxido de azufre; obteniendo un resultado negativo para la regeneración del tiosulfato. Este comportamiento, se pudo presentar por la cinética de las reacciones que se llevan a cabo en el sistema; ya que son varias las especies que interactúan. Se ha estimado un tiempo óptimo de reacción entre 0.5 a 6 horas, por lo que dejar el sistema durante 24 horas pudo ocasionar el efecto negativo.

Tabla 24. Resultados de ensayos de regeneración de tiosulfato con adición de azufre, sulfuro y sulfato. La concentración de tiosulfato fue determinada por titulación yodométrica y la regeneración con el porcentaje de variación de la concentración.

Condición	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C
Solución antes de lixiviar (mol. L ⁻¹)	0.1961	0.1961	0.3349
Solución después de lixiviar (mol. L ⁻¹)	0.1960	0.1654	0.2481
Degradación (%)	0.0493	15.65	25.92
Regeneración con metabisulfito, Na ₂ S ₂ O ₅ (mol. L ⁻¹)	0.1633	0.2109	
Regeneración (%)	-16.73	27.51	
Regeneración con sulfito de sodio -Na ₂ SO ₃ - (mol. L ⁻¹)	0.1882	0.2720	0.3101
Regeneración (%)	-3.93	64.45	24.99
Regeneración con dióxido de azufre -SO ₂ - (mol. L ⁻¹)	0.1618	0.1242	
Regeneración (%)	-17.41	-24.91	
Regeneración con sulfuro de sodio -Na ₂ S- (mol. L ⁻¹)	--	0.1984	0.3551
Regeneración (%)		19.95	43.13

Para los ensayos B (**Tabla 24**), se dejó en agitación durante 1 hora después de adicionar cada aditivo; finalizado el tiempo de agitación se realizó una filtración de la solución para retirar

el reactivo sólido y/o los subproductos de la reacción en exceso y se analizó la concentración del tiosulfato (titulación yodométrica). Los resultados obtenidos mediante regeneración con metabisulfito, sulfito de sodio y sulfuro de sodio, presentaron un efecto positivo (regeneración del 27.51, 64.45 y 19.95 %). La concentración obtenida con la adición del sulfuro de sodio fue la más cercana a la concentración inicial. En la prueba de regeneración con dióxido de azufre de los ensayos B, se encontró efecto fue negativo; la concentración de la solución disminuyó en un 24.91 % respecto a la inicial.

En los ensayos C, se realizaron nuevos ensayos de regeneración utilizando una solución con una concentración inicial mayor con adición de sulfito de sodio y sulfuro de sodio; los resultados obtenidos mostraron de nuevo un efecto positivo en el aumento en la concentración de la solución (24.99 y 43.13 % respectivamente). Sin embargo, como en los ensayos B; las concentraciones de tiosulfato después de los ensayos de regeneración presentan valores superiores a la concentración máxima alcanzable, lo cual sugiere que no hay una buena selectividad del método hacia el tiosulfato. Lo anterior, se puede presentar debido a que el yodo usado en la titulación, reacciona con otras especies que hacen parte del sistema lixivante como sulfuros provenientes del mineral ($S^{2-} + I_2 \rightarrow S_{(s)} + 2I^-$) y sulfitos ($SO_3^{2-} + I_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^-$) usados para regenerar. Adicionalmente, los iones yoduro también pueden reaccionar con los iones Cu^{2+} reduciéndolo $Cu(I)$ y formando un precipitado como CuI ($2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2$).

Con el fin de eliminar las posibles interferencias de especies que pudieran reaccionar con el yodo usado en la titulación, se adicionó una etapa en la titulación. En esta nueva etapa, una muestra de la solución se valoró con formaldehído para formar hidrosulfonato con el sulfito el cual no reacciona con el yodo. Por la naturaleza del mineral usados en la lixiviación, se sabe que hay sulfuros disueltos en la solución, lo cual termina en un mayor consumo del yodo utilizado en la titulación. Esto se comprobó, ya se consumía un alto volumen del reactivo en las valoraciones para obtener el punto final de la relación sulfuro-sulfito/tiosulfato. Por otro

lado, el sulfito y los sulfatos también reaccionan con el Cu(II) interfiriendo en el resultado [32]. Un alto consumo de yodo utilizado en la titulación, provoca un error en el cálculo de la concentración del tiosulfato. También se pudo presentar, por la alta afinidad del formaldehído para reaccionar con el amoníaco presente en el sistema de lixiviación. Por tal razón, lo más probable es que la mayor parte de sulfito disuelto continuaba en la muestra. Por otro lado, el punto final en la titulación se determina por cambio de un intenso color azul; el cual se confundía con el color azul de la solución de tiosulfato amoniacal con cobre.

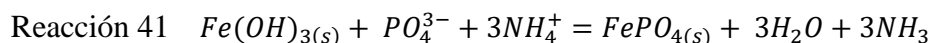
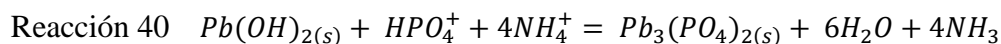
Lo anterior, develó que con la titulación yodométrica se pueden obtener resultados erróneos debido a que el método no es suficiente selectivo y por ello no exista una reproducibilidad en las diferentes valoraciones realizadas a las soluciones lixiviantes. Por eso, se hace necesario el uso de otra técnica como HPLC que permita analizar de una forma más certera la concentración de tiosulfato. Así mismo, que se pueda obtener análisis de otras especies como sulfito y sulfatos.

6.5.2 Lixiviación con tiosulfato adicionando carbonato y fosfato

Como se comprobó anteriormente en los ensayos de lixiviación con mineral refractario (6.4.3), durante la lixiviación de fases del mineral se liberan iones de metales como pesados a la solución. La presencia de iones como plomo y hierro en la solución de tiosulfato puede promover la formación y precipitación de sulfuros (PbS) y óxidos ($Pb(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$) como capas pasivantes en la superficie del oro. Para minimizar este efecto, se han propuesto el uso de fosfato y sales de carbonato que pueden eliminar capas pasivas compuestas de $Pb(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$ de la superficie del oro [31], [48], [79], [166]. De acuerdo a lo anterior y lo resultados previos, se realizaron ensayos de lixiviación con muestra de CMS en solución de tiosulfato amoniacal con cobre, EDTA y aditivos: carbonato de sodio y fosfato de sodio. En esto ensayos, se realizó seguimiento a la cinética de disolución de oro, así como a la degradación del tiosulfato y la formación de sulfito y sulfato en la solución; estas especies

medidas con HPLC. Adicionalmente se realizó ensayo de con solución de tiosulfato amoniacal sin aditivos y otro con una solución solo con amoniacal a modo comparación.

En la **Figura 55**, se muestran los resultados de ensayos de lixiviación a muestras de concentrado de mineral refractario (CMS) con aditivos. El mejor comportamiento en cuanto a cinética de disolución de oro (curva naranja) y porcentaje de disminución en la concentración de tiosulfato (curva azul), se obtuvo en el sistema de lixiviación con solución de tiosulfato amoniacal (ATS) con la adición de $0.1 \text{ mol. L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$. En las dos primeras horas de lixiviación (**Figura 55 a**), se obtuvo alta disolución de oro (95.05 %) con una disminución del 7.65 % en la concentración del tiosulfato. Posteriormente, se presenta una disminución en la disolución de oro (92.23 %) hasta las 6 horas de lixiviación; que se da a la par con una disminución del 17.60 % en la concentración del tiosulfato. Entre las 6 y 8 horas de lixiviación, se presenta un nuevo aumento tanto en la disolución de oro (93.18 %) como en la concentración de tiosulfato (**Figura 55 a**). Según los reportes de literatura [31], [79]; la adición de fosfato tiene un efecto positivo en la cinética inicial de disolución de oro con una mejora en la estabilidad de la solución. De acuerdo a lo propuesto por Senanayake [31], la mejora en la cinética de disolución de oro con la adición de fosfato en la solución de tiosulfato; se debe a una eliminación de óxidos de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formados como capa pasiva por la disolución de fases del mineral (galena y calcopirita en el caso del CMS), según la Reacción 40 y Reacción 41.



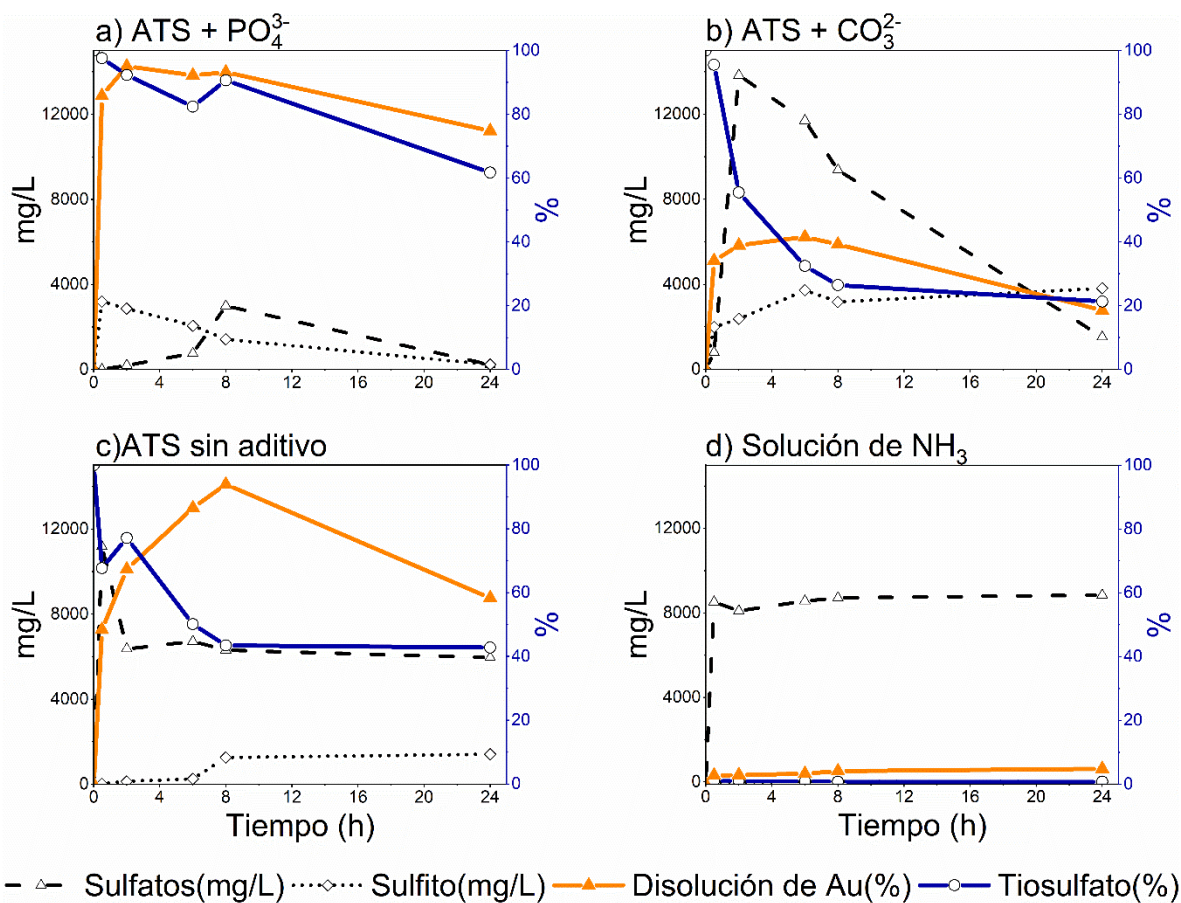


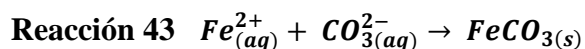
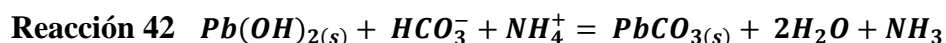
Figura 55. Degradación de tiosulfato ($\text{---}\circ\text{---}$) a sulfito ($\text{---}\diamond\text{---}$) y sulfato ($\text{---}\square\text{---}$); y Eficiencia de lixiviación de oro ($\text{---}\blacktriangle\text{---}$) en ensayos de lixiviación mineral refractario (CMS) en soluciones de tiosulfato amoniacal, ATS ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ y $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$) para a) ATS con fosfato y b) ATS con carbonato, c) ATS sin aditivo y c) solución de amoniacal sin tiosulfato. La degradación de tiosulfato está representada en disminución del porcentaje.

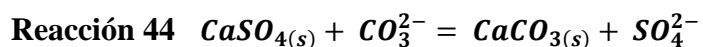
Por otro lado, el cambio en la disolución de oro que se observa entre las 2 y 8 horas de lixiviación (**Figura 55 a**), puede estar asociado al efecto en el aumento de la concentración del tiosulfato debido a transformaciones de las especies metaestables formadas en la degradación del tiosulfato. En las primeras horas de lixiviación, la concentración de sulfitos (línea punteada - **Figura 55 a**) fue mayor a la concentración de sulfatos; esta relación cambia

entre 6 y 8 horas donde los sulfatos se presentan en mayor concentración. Este comportamiento, está de acuerdo a lo expuesto por Senanayake y Zhang [32]. Los autores infieren que el sulfito reacciona con el Cu(II) reduciéndolo a Cu(I); lo que resulta en una menor disolución de oro. Por su parte, el sulfato estabilizando el Cu(II) aumentando la fuerza iónica del sistema reduciendo las reacciones secundarias entre los iones Cu(II) y el tiosulfato.

Después de 8 horas de lixiviación (**Figura 55 a**), se presenta inflexión en la disolución de oro similar al obtenido en los ensayos de lixiviación sin aditivo obtenido anteriormente (6.4.3, **Figura 51 a**). Sin embargo, y en general el porcentaje de disolución final de oro (74.8 %) es mayor cuando se adiciona fosfato en la solución lixivante.

En la **Figura 55 b**, se muestran los resultados cuando se adiciona 0.1 mol. L⁻¹ de Na₂CO₃ a la solución de lixiviación (ATS). Aunque la presencia de carbonato tiene un efecto similar al presentado con el fosfato al eliminar hidróxidos de plomo (Reacción 42), los resultados en cuanto a disolución de oro fueron menores en este ensayo (**Figura 55 b**). Senanayake [170], estableció que la adición de carbonato tiene un efecto positivo en la fase inicial de disolución de oro; pero causa una dramática disminución en la extracción final de oro, relacionada con la formación de carbonato de calcio insoluble alrededor de las partículas de oro por un exceso en la concentración de carbonato. Un exceso en la concentración de carbonato, así como otros iones de plomo, hierro y calcio, puede generar precipitación de PbCO₃, FeCO₃ o CaCO₃ (Reacción 43 y Reacción 44) Estas son especies insolubles alrededor del oro limitando su disolución[170]. Así mismo, se cree que las reacciones de formación de precipitados de calcio, promueven la formación de sulfatos y degradación del tiosulfato. Lo anterior estaría de acuerdo a lo observado en la alta cantidad de sulfatos y la fuerte disminución en la concentración de tiosulfato observada en la **Figura 55 b**.





En el ensayo de lixiviación sin aditivo (**Figura 55 c**), la mayor disolución de oro de una 93.60 % se alcanzó a las 6 horas de lixiviación, seguido de un inflexión hasta un 60.0 % a las 24 horas. Aunque se presentó un cambio positivo en la concentración de tiosulfato entre las 2 y 3 horas de lixiviación (este cambio coincide con el cambio de potencial observado y analizado en la **Figura 53 a**); se encontró una disminución del 50.0 % en la concentración del tiosulfato a las 8 horas del ensayo y luego permanece constante hasta el final del ensayo (24 horas). La formación de sulfato, fue alta en los primeros 30 minutos de lixiviación; luego disminuyó a las 2 horas permitiendo caso constante hasta las 24 horas del ensayo. Por otro lado, la mayor cantidad de sulfito se presentó después de las 6 horas de lixiviación coincidiendo en el punto de inflexión de disolución de oro como se presentó en la **Figura 51 a**.

Finalmente, con el ensayo de lixiviación utilizando una solución solo con amoniac (**Figura 55 d**); se buscaba cuantificar la formación de tiosulfato, sulfato y sulfito proveniente del mineral. Donde el sulfato, fue la especie de mayor porcentaje de formación (8000 mg/L). Este resultado, concuerda con el estudio de reactividad y mecanismo de oxidación descritos anteriormente para las fases del mineral (6.2 y 6.3); en los cuales se elucidó la formación de sulfatos como una de las especies finales en el proceso de oxidación. Aunque se observa producción de sulfito y tiosulfato, la cantidad es mínima. Así como la disolución de oro, no mayor del 4.0 %

6.5.3 Conclusiones parciales del estudio de degradación y regeneración del tiosulfato

Los ensayos de regeneración de tiosulfato adicionado metabisulfito, sulfito de sodio y sulfuro de sodio, presentaron un efecto positivo (regeneración del 27.51, 64.45 y 19.95 %). Sin embargo, no demostraron resultados contundentes para establecer un adecuado proceso de regeneración. Las variaciones obtenidas en las concentraciones, da lugar a un proceso poco reproducible, influenciadas por diferentes reacciones de las especies presentes en el sistema de lixiviación que interactúan con los reactivos de la solución de titulación.

Las diferencias y poca reproducibilidad en los análisis de las concentraciones del tiosulfato, se considera a una baja selectividad del método de titulación yodométrico para la determinación de la concentración del tiosulfato. Aunque este método se ha utilizado para determinar tiosulfato, en el sistema de lixiviación estudiado en este trabajo se encuentran especies como sulfuros y sulfitos provenientes del mineral, iones Cu^{2+} del mineral y de la solución. Estas especies pueden reaccionar con los iones yoduro provocando interferencias en la medida.

De los resultados en los ensayos de lixiviación de concentrado de mineral refractario (CMS) en solución de tiosulfato amoniacal ($0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ y $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{EDTA}$) con sales de fosfato y carbonato como aditivos, se resaltan los siguientes aspectos:

- El mejor comportamiento en la cinética de disolución de oro y porcentaje de disminución en la concentración de tiosulfato, se encontró con la adición de $0.1 \text{ mol. L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Se obtuvo una disolución de oro del 95.05 % a las 2 horas de lixiviación con una disminución del 7.65 % en la concentración del tiosulfato. Este resultado es mayor y en menor tiempo al obtenido anteriormente donde a las 6 horas se alcanzó un 93.60 % de oro disuelto.

- Entre las 2 y 8 horas de lixiviación en la solución con adición de fosfato, se observó una disminución y luego un aumento tanto en la disolución de oro como en la concentración de tiosulfato. Este comportamiento, se asoció a transformaciones de las especies metaestables formadas en la degradación del tiosulfato.
- Después de 8 horas de lixiviación, se presenta inflexión en la disolución de oro similar al obtenido en los ensayos de lixiviación sin aditivo obtenido anteriormente. Sin embargo, el porcentaje de disolución final de oro (74.8 %) es mayor con la adición de fosfato en la solución lixivante.
- La disolución de oro fue menor con la adición de carbonato que con la adición de fosfato; además se encontró una disminución en la concentración del tiosulfato del 50.0 %. Lo anterior, se relacionó con la formación de carbonato de calcio insoluble alrededor de las partículas de oro por un exceso en la concentración de carbonato. Igualmente, el carbonato puede reaccionar con iones de plomo y hierro para generar precipitación de PbCO_3 , FeCO_3 que limitando la disolución de oro.
- En el ensayo de lixiviación sin aditivo, aunque se presentó un cambio positivo en la concentración de tiosulfato entre las 2 y 3 horas de lixiviación; se observó una disminución del 50.0 % en la concentración del tiosulfato a las 8 horas del ensayo.
- El ensayo de lixiviación en una solución que solo contenía amoníaco, el sulfato fue la especie de mayor porcentaje de formación (8000 mg/L).
- El análisis de especies de azufre por medio de HPLC, es un método selectivo para la determinación de las especies en la degradación del tiosulfato. Sin embargo, estas medidas se deben realizar en un tiempo no mayor de 24 horas después de la toma de muestras para evitar transformaciones de las especies.

7 Conclusiones generales

En esta tesis doctoral se buscó contribuir al conocimiento del comportamiento químico y electroquímico de la solución de tiosulfato de amonio durante la disolución de oro contenido en minerales refractarios. Para ello se identificaron las mejores condiciones de la solución y del proceso con el fin de conseguir la mayor actividad lixivante para el oro y la menor degradación posible de la solución. Se logró la identificación de las fases minerales que más contribuyen a la disolución de oro y a la degradación de la solución. Así como la identificación de los mecanismos de reacción por los cuales dichos procesos ocurren. De igual forma se identificaron algunos factores del proceso y aditivos que pueden disminuir la degradación de la solución o su recomposición durante la lixiviación. Los aspectos más relevantes de dichos hallazgos se enumeran a continuación:

- En el estudio de microelectrólisis, se logró establecer una mejor respuesta electroquímica con soluciones de tiosulfato de amonio, mayor estabilidad en el potencial y pH de la solución, favoreciendo la formación especies que promueven la cinética de disolución de oro: Definiendo una concentración de $0.2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$, $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ y pH entre 10.0 y 10.3.

Igualmente, se determinó el potencial donde se presenta la degradación del tiosulfato ($E \text{ vs SHE} > -0.65 \text{ V}$) y potenciales de óxido-reducción del par Cu(II/I) influenciados por los complejos $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$, buscando la mayor estabilidad en solución del ion Cu(II).

- Durante el estudio de las interacciones galvánicas mediante el uso de electrodos de pasta de carbono (CPE), se logró diferenciar las tasas de disolución de minerales sulfurados debido al acoplamiento galvánico. Además, se identificó la formación de productos intermedios durante los procesos de oxidación de sulfuros (calcopirita, pirita, arsenopirita, galena) en la

lixiviación con solución de tiosulfato amoniacal. Así mismo, la combinación del uso de electrodos CPE y de técnicas espectroelectroquímicos in situ facilitó la formulación de mecanismos de oxidación anódica de sulfurosos individuales, como el de la pirita, estudiado de manera particular en esta tesis.

- El análisis de descomposición selectiva de minerales mediante la prueba de lixiviación diagnóstico realizada a una muestra de concentrado de mineral sulfuro (CMS) permite un conocimiento profundo de la naturaleza del mineral y del contenido de los valores de oro de manera selectiva en cada fase mineral presente. Es así como en el presente estudio dicho procedimiento permitió establecer que el CMS corresponde a un mineral altamente refractario con oro ocluido en fases como galena, calcopirita, arsenopirita y pirita. Encontrando un 68.4 % de oro asociado a la galena, 9.4 % asociado a la pirita-arsenopirita y 4.7 % asociado a sulfuros de Cu o Zn, 7.5 % de oro libre y un 10.1 % de oro considerado No-lixiviable por cianuración.

- En ensayos de lixiviación de mineral refractario (CMS) en solución de tiosulfato amoniacal con cobre y EDTA, se alcanzó una de disolución de oro del 93.60 % a las 6 horas. Esta disolución es mayor y en menor tiempo al obtenido por cianuración (58.53 %) y con soluciones de tiosulfato de sodio. Así mismo, se encontró un efecto negativo en la cinética de disolución de oro y la degradación de la solución por la disolución de iones metálicas como Pb, Zn, Cu, Fe y As; de las fases del mineral. Favoreciendo la formación de fases secundarias como óxidos e hidróxidos de hierro, sulfuros u óxidos de cobre (CuS, Cu₂S y/o CuO), complejos de EDTA y tiosulfato.

- En los ensayos con aditivos buscando la menor degradación de la solución de lixiviación, el mejor comportamiento en la cinética de disolución de oro y porcentaje de disminución en la concentración de tiosulfato, se obtuvo con la adición de 0.1 mol. L⁻¹ Na₂HPO₄. Se alcanzó una disolución de oro del 95.05 % a las 2 horas de lixiviación y una disminución del 7.65 %

en la concentración del tiosulfato. Este resultado es mayor y en menor tiempo al obtenido en lixiviaciones sin aditivos donde a las 6 horas se alcanzó un 93.60 % de oro disuelto. Aunque se evidenció una inflexión negativa después de 8 horas de lixiviación, este resultado demuestra una buena alternativa para la lixiviación de oro en minerales refractarios.

8 Trabajos futuros

El análisis de electrodos de pasta de carbono (CPE) con minerales dispersos y de técnicas espectroelectroquímicas in situ, utilizadas en el estudio de la oxidación anódica de la pirita, se puede ampliar para la formulación del mecanismo de oxidación de otros sulfurosos individuales como calcopirita, arsenopirita, galena.

Aunque la adición de fosfato para ensayos de lixiviación de minerales refractarios con solución de tiosulfato mostró buen comportamiento en la mejora de la cinética de disolución de oro y bajo porcentaje de degradación del tiosulfato, se recomienda realizar nuevos ensayos con seguimiento de los diferentes elementos disueltos; usando técnicas como ICP que permitan obtener una cinética de lixiviación y disolución de los diferentes elementos en el tiempo.

Para comprender a profundidad el estudio de degradación y oxidación del tiosulfato en un proceso de lixiviación de minerales sulfurosos, es necesario completar con análisis de los diferentes especies e intermedios formados (tritionatos, tetracionatos y politionatos) con técnicas como HPLC; que permita diferenciar cada especie.

9 Bibliografía.

- [1] J. A. Tamayo, A. M. Meléndez, and J. A. Calderón, “An integrated approach to evaluating the effect of associated minerals on copper ammoniacal thiosulfate leaching of a gold – bearing sulfide concentrate,” *Hydrometallurgy*, vol. 184, no. December 2018, pp. 9–21, 2019.
- [2] J. D. Ospina-Correa *et al.*, “Process mineralogy of refractory gold ore in thiosulfate solutions,” *Hydrometallurgy*, vol. 182, no. May, pp. 104–113, 2018.
- [3] J. A. Tamayo, J. A., Gómez, S., & Calderón, “Selective Electrochemical Gold Recovery from Leaching Solutions of Thiosulfate,” vol. 164, no. 7, pp. 363–370, 2017.
- [4] UPME. Unidad de Planeación Minero Energética., “Oro. Caracterización y análisis de mercado internacional de minerales en el corto, mediano, y largo plazo con vigencia al año 2035.” p. 48, 2018.
- [5] A. G. Valencia, J. David, and R. Soto, “Manual de Producción y Consumo Sostenible Gestión del Recurso Hídrico: Minería de Oro. Corantioquia.” Medellín, p. 73, 2016.
- [6] R. K. Asamoah and R. K. Amankwah, “Cyanidation of Refractory Gold Ores : A Review,” *3rd UMaT Bienn. Int. Min. Miner. Conf.*, no. January 2015, pp. 204–212, 2014.
- [7] J. B. Hiskey and V. P. Atluri, “Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants,” *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 95–134, 1988.
- [8] U. S. EPA, “Toxicological review of hydrogen cyanide and cyanide salts,” Washington, DC, 2010.
- [9] “Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, ‘Resolución 0631,’ 17 De Marzo.” p. 30, 2015.
- [10] M. Gökelma, A. Birich, S. Stopic, and B. Friedrich, “A Review on Alternative Gold Recovery Reagents to Cyanide,” no. August, pp. 8–17, 2016.

- [11] O. Sitando, G. Senanayake, X. Dai, A. N. Nikoloski, and P. Breuer, “A review of factors affecting gold leaching in non-ammoniacal thiosulfate solutions including degradation and in-situ generation of thiosulfate,” *Hydrometallurgy*, vol. 178, pp. 151–175, Jun. 2018.
- [12] N. Ahern, “Thiosulfate degradation during gold leaching in ammoniacal thiosulfate solutions : a focus trithionate,” University of British Columbia, 2005.
- [13] J. B. Hiskey and V. P. Atluri, “Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different,” no. April 2013, pp. 37–41, 2007.
- [14] M. . Aylmore and D. . Muir, “Thiosulfate leaching of gold—a review,” *Miner. Eng.*, vol. 14, no. 2, pp. 135–174, 2001.
- [15] US Environmental Protection Agency, “Reregistration Eligibility Decision (RED) for Ammonium Thiosulfate (Inorganic Thiosulfates).,” 2007.
- [16] B. Xu, W. Kong, Q. Li, Y. Yang, T. Jiang, and X. Liu, “A Review of Thiosulfate Leaching of Gold: Focus on Thiosulfate Consumption and Gold Recovery from Pregnant Solution,” *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 6, p. 222, Jun. 2017.
- [17] G. S. La Brooy, S.R., Linge, H.G. and Walker, “Review of gold extraction from ores,” *Miner. Eng.*, vol. 7, no. 10, pp. 1213–1241, 1994.
- [18] R.-Y. Wan and K. M. LeVier, “Solution chemistry factors for gold thiosulfate heap leaching,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 72, no. 1, pp. 311–322, 2003.
- [19] R.-Y. Wan, L. K. Marc, and R. B. Clayton, “Hydrometallurgical process for the recovery of precious metal values from precious metal, ores with thosulfate lixiviant. US Patent 5,354,359,” 1994.
- [20] P. A. Schmitz, S. Duyvesteyn, W. P. Johnson, L. Enloe, and J. McMullen, “Ammoniacal thiosulfate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Goldstrike ore carbonaceous matter,” *Hydrometallurgy*, vol. 60, no. 1, pp. 25–40, 2001.

- [21] J. Jinxing, C. A. Fleming, P. G. West-Sells, and R. P. Hackl, "Method for thiosulfate leaching of precious metal-containing materials. US Patent 5,354,359." 2013.
- [22] M. Aazami, G. T. T. Lapidus, and A. Azadeh, "The Effect of Solution Parameters on the Thiosulfate Leaching of Zarshouran Refractory Gold Ore," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 131, pp. 43–50, 2014.
- [23] G. Hilson and A. J. Monhemius, "Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?," *J. Clean. Prod.*, vol. 14, no. 12, pp. 1158–1167, 2006.
- [24] X.-M. Zhang, "The dissolution of gold colloids in aqueous thiosulfate solutions," Murdoch University, 2008.
- [25] X. M. Zhang, G. Senanayake, and M. J. Nicol, "A study of the gold colloid dissolution kinetics in oxygenated ammoniacal thiosulfate solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 74, no. 3, pp. 243–257, 2004.
- [26] C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda, F. Vegli??, and S. Ubaldini, "Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy," *Hydrometallurgy*, vol. 39, no. 1–3, pp. 265–276, 1995.
- [27] S. L. Mesa Espitia and G. T. Lapidus, "Pretreatment of a refractory arsenopyritic gold ore using hydroxyl ion," *Hydrometallurgy*, vol. 153, pp. 106–113, 2015.
- [28] D. M. Muir and M. G. Aylmore, "Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores," *Dev. Miner. Process.*, vol. 15, pp. 541–560, 2005.
- [29] G. Senanayake, "Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper (II) solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 75, no. 1, pp. 55–75, 2004.
- [30] G. Senanayake, "The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold," *Gold Bull.*, vol. 38, no. 4, pp. 170–179, 2005.
- [31] G. Senanayake, "Gold leaching by copper (II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard–soft and Lewis acid-

- base properties and interactions of ions,” *Hydrometallurgy*, vol. 115, pp. 1–20, Mar. 2012.
- [32] G. Senanayake and X. M. Zhang, “Gold leaching by copper (II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part II: Effect of residual Cu (II), pH and redox potentials on reactivity of colloidal gold,” *Hydrometallurgy*, vol. 115, pp. 21–29, 2012.
- [33] S. Zhang and M. J. Nicol, “An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. Part II. Effect of Copper,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 35, no. 3, pp. 339–345, 2005.
- [34] A. D. Bas, E. Ozdemir, E. Y. Yazici, O. Celep, and H. Deveci, “Ammoniacal thiosulfate leaching of a copper-rich gold ore,” *Proc. Int. Conf. Environ. Miner. Process. EaMP 2011*, no. February 2016, pp. 83–90, 2011.
- [35] N. Ahern, D. Dreisinger, and G. Van Weert, “Kinetics of trithionate degradation,” *Can. Metall. Q.*, vol. 45, no. 2, pp. 135–144, 2006.
- [36] D. Feng and J. S. J. Van Deventer, “Thiosulphate leaching of gold in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA),” *Miner. Eng.*, vol. 23, no. 2, pp. 143–150, 2010.
- [37] D. Feng and J. S. J. van Deventer, “Effect of thiosulphate salts on ammoniacal thiosulphate leaching of gold,” *Hydrometallurgy*, vol. 105, no. 1, pp. 120–126, 2010.
- [38] P. L. Breuer and M. I. Jeffrey, “An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia,” *Hydrometallurgy*, vol. 65, no. 2, pp. 145–157, 2002.
- [39] P. L. Breuer and M. I. Jeffrey, “Copper catalysed oxidation of thiosulfate by oxygen in gold leach solutions,” *Miner. Eng.*, vol. 16, no. 1, pp. 21–30, 2003.
- [40] B. J. Kerley, “Recovery of precious metals from difficult ores. US Patent 4,269,622,” 1983.

- [41] Y. Yang, X. Zhang, B. Xu, Q. Li, T. Jiang, and Y. Wang, "Effect of arsenopyrite on thiosulfate leaching of gold," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, no. 10, pp. 3454–3460, Oct. 2015.
- [42] M. Lampinen, A. Laari, and I. Turunen, "Ammoniacal thiosulfate leaching of pressure oxidized sulfide gold concentrate with low reagent consumption.," *Hydrometallurgy*, vol. 151, pp. 1–9, Jan. 2015.
- [43] M. G. Aylmore, D. M. Muir, and W. P. Staunton, "Effect of minerals on the stability of gold in copper ammoniacal thiosulfate solutions—The role of copper, silver and polythionates," *Hydrometallurgy*, vol. 143, pp. 12–22, 2014.
- [44] D. Feng and J. S. J. Van Deventer, "Thiosulphate leaching of gold in the presence of carboxymethyl cellulose (CMC)," *Miner. Eng.*, vol. 24, no. 2, pp. 115–121, 2011.
- [45] V. H. Ha, J. chun Lee, J. Jeong, H. T. Hai, and M. K. Jha, "Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones," *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, no. 1, pp. 1115–1119, 2010.
- [46] D. Feng and J. S. J. Van Deventer, "Oxidative pre-treatment in thiosulphate leaching of sulphide gold ores," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 94, no. 1, pp. 28–34, 2010.
- [47] D. Feng and J. S. J. Van Deventer, "The effect of iron contaminants on thiosulphate leaching of gold," *Miner. Eng.*, vol. 23, no. 5, pp. 399–406, 2010.
- [48] A. R. Alonso-Gómez and G. T. Lapidus, "Inhibition of lead solubilization during the leaching of gold and silver in ammoniacal thiosulfate solutions (effect of phosphate addition)," *Hydrometallurgy*, vol. 99, no. 1, pp. 89–96, 2009.
- [49] A. R. Alonso, G. T. Lapidus, and I. González, "Selective silver electroseparation from ammoniacal thiosulfate leaching solutions using a rotating cylinder electrode reactor (RCE)," *Hydrometallurgy*, vol. 92, no. 3, pp. 115–123, 2008.
- [50] A. R. Alonso, G. T. Lapidus, and I. González, "A strategy to determine the potential interval for selective silver electrodeposition from ammoniacal thiosulfate solutions,"

Hydrometallurgy, vol. 85, no. 2, pp. 144–153, 2007.

- [51] R. K. Rath, N. Hiroyoshi, M. Tsunekawa, and T. Hirajima, “Ammoniacal thiosulphate leaching of gold ore,” *ejmp ep (European J. Miner. Process. Environ. Prot.*, vol. 3, no. 3, pp. 344–352, 2003.
- [52] P. L. Breuer and M. I. Jeffrey, “Thiosulfate Leaching Kinetics of Gold in the Presence of Copper and Ammonia,” *Miner. Eng.*, vol. 13, no. 10, pp. 1071–1081, 2000.
- [53] G. P. O’Malley, “Recovery of gold from thiosulfate solutions and pulps with ion-exchange resins,” 2001.
- [54] P. Navarro, C. Vargas, A. Villarroel, and F. J. Alguacil, “On the use of ammoniacal/ammonium thiosulphate for gold extraction from a concentrate,” *Hydrometallurgy*, vol. 65, no. 1, pp. 37–42, 2002.
- [55] M. G. Aylmore, “Treatment of a refractory gold—copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching,” *Miner. Eng.*, vol. 14, no. 6, pp. 615–637, 2001.
- [56] S. Zhang, “Oxidation of refractory gold concentrates and simultaneous dissolution of gold in aerated alkaline solutions,” Murdoch University, 2004.
- [57] O. Sitando, X. Dai, G. Senanayake, H. Zhang, A. N. Nikoloski, and P. Breuer, “Gold dissolution in non-ammoniacal thiosulphate solutions : comparison of fundamentals and leaching studies,” no. Ii, pp. 273–288, 2015.
- [58] J. Tao, J. Chen, and X. Shi, “Electrochemistry and mechanism of leaching gold with ammoniacal thiosulfate,” *Publ. Australas. Inst. Min. Metall.*, vol. 3/93, no. XVIII International Mineral Processing Congress, 1993, Vol. 5, pp. 1141–1146, 1993.
- [59] A. M. Pedraza, I. Villegas, P. L. Freund, and B. Chornik, “Electro-oxidation of thiosulphate ion on gold. Study by means of cyclic voltammetry and auger electron spectroscopy,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 250, no. 2, pp. 443–449, 1988.
- [60] D. Feng and J. S. J. Van Deventer, “Preg-robbing phenomena in the thiosulphate

- leaching of gold ores,” *Miner. Eng.*, vol. 14, no. 11, pp. 1387–1402, 2001.
- [61] D. Feng and J. S. J. van Deventer, “The role of heavy metal ions in gold dissolution in the ammoniacal thiosulphate system,” *Hydrometallurgy*, vol. 64, no. 3, pp. 231–246, 2002.
- [62] D. Feng and J. S. J. Van Deventer, “Leaching behaviour of sulphides in ammoniacal thiosulphate systems,” *Hydrometallurgy*, vol. 63, no. 2, pp. 189–200, 2002.
- [63] D. Feng and J. S. J. van Deventer, “Ammoniacal thiosulphate leaching of gold in the presence of pyrite,” *Hydrometallurgy*, vol. 82, no. 3–4, pp. 126–132, Aug. 2006.
- [64] J. F. W. Bowles, R. A. Howie, D. J. Vaughan, and J. Zussman, “Rock-forming minerals,” *Vol. 5A, Non-silicates oxides, hydroxides sulphides*, 2011.
- [65] C. Gasparri, “General Principles of Mineral Processing,” in *Gold and Other Precious Metals*, Springer, 1993, p. Chapter 6.
- [66] M. G. Aylmore, “Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores,” in *Gold Ore Processing (Second Edition)*, Elsevier, 2016, pp. 485–523.
- [67] J. O. Marsden and C. L. House, *The Chemistry of Gold Extraction*, Second. 2006.
- [68] P. R. Holmes and F. K. Crundwell, “Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution,” *Hydrometallurgy*, vol. 39, no. 1–3, pp. 353–375, 1995.
- [69] T. Biegler, D. A. J. Rand, and R. Woods, “Oxygen reduction on sulphide minerals: Part I. Kinetics and mechanism at rotated pyrite electrodes,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 60, no. 2, pp. 151–162, 1975.
- [70] R. Cruz, B. A. Méndez, M. Monroy, and I. González, “Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues,” *Appl. Geochemistry*, vol. 16, no. 14, pp. 1631–1640, 2001.
- [71] R. E. Browner and K. H. Lee, “Effect of pyrrhotite reactivity on cyanidation of pyrrhotite produced by pyrolysis of a sulphide ore,” *Miner. Eng.*, vol. 11, no. 9, pp. 813–820, 1998.

- [72] T. T. Chen, L. J. Cabri, and J. E. Dutrizac, "Characterizing gold in refractory sulfide gold ores and residues," *JOM*, vol. 54, no. 12, pp. 20–22, 2002.
- [73] S. A. Awe and Å. Sandström, "Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution," *Miner. Eng.*, vol. 23, no. 15, pp. 1227–1236, 2010.
- [74] J. Ficeriová, P. Baláž, and C. L. Villachica, "Thiosulfate leaching of silver, gold and bismuth from a complex sulfide concentrates," *Hydrometallurgy*, vol. 77, no. 1–2, pp. 35–39, 2005.
- [75] O. Celep, İ. Alp, and H. Deveci, "Improved gold and silver extraction from a refractory antimony ore by pretreatment with alkaline sulphide leach," *Hydrometallurgy*, vol. 105, no. 3, pp. 234–239, 2011.
- [76] O. Celep, İ. Alp, D. Paktunç, and Y. Thibault, "Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores," *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1, pp. 109–114, 2011.
- [77] W. Tongamp, Y. Takasaki, and A. Shibayama, "Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media," *Hydrometallurgy*, vol. 98, no. 3, pp. 213–218, 2009.
- [78] C. Xia, W. T. Yen, and G. Deschenes, "Improvement of thiosulfate stability in gold leaching," *Miner. Metall. Process.*, vol. 20, no. 2, pp. 68–72, 2003.
- [79] D. Feng and J. S. J. van Deventer, "Thiosulphate leaching of gold in the presence of orthophosphate and polyphosphate," *Hydrometallurgy*, vol. 106, no. 1, pp. 38–45, 2011.
- [80] A. M. Meléndez, R. Arroyo, and I. González, "On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 13, pp. 2879–2886, 2010.
- [81] and R. A. A. M. Meléndez, I. González, "Electrochemical Aspects of Silver Sulfosalts

- Dissolution in Acid Thiourea Solution,” *ECS Trans.*, vol. 36, no. 1, pp. 491–500, 2011.
- [82] D. Nava and I. González, “Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 25, pp. 5295–5303, Jul. 2006.
- [83] D. Nava, I. González, D. Leinen, and J. R. Ramos-Barrado, “Surface characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry of products formed during the potentiostatic reduction of chalcopyrite,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 14, pp. 4889–4899, May 2008.
- [84] R. Cruz, V. Bertrand, M. Monroy, and I. González, “Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach,” *Appl. geochemistry*, vol. 16, no. 7, pp. 803–819, 2001.
- [85] R. Cruz, R. M. Luna-Sánchez, G. T. Lapidus, I. González, and M. Monroy, “An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates,” *Hydrometallurgy*, vol. 78, no. 3–4, pp. 198–208, 2005.
- [86] G. Urbano, A. M. Meléndez, V. E. Reyes, M. A. Veloz, and I. González, “Galvanic interactions between galena-sphalerite and their reactivity,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 82, no. 3, pp. 148–155, 2007.
- [87] G. Urbano, V. E. Reyes, M. A. Veloz, and I. González, “Pyrite- Arsenopyrite Galvanic Interaction and Electrochemical Reactivity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 28, pp. 10453–10461, 2008.
- [88] A. M. Meléndez, A. Hernández-Gómez, C. Lara, and I. González, “Electrochemical determination of minor elements in zinc flotation concentrates,” *ECS Trans.*, vol. 28, no. 6, pp. 259–265, 2010.
- [89] A. K. Darban, M. Aazami, A. M. Meléndez, M. Abdollahy, and I. Gonzalez, “Electrochemical study of orpiment (As₂S₃) dissolution in a NaOH solution,” *Hydrometallurgy*, vol. 105, no. 3–4, pp. 296–303, Jan. 2011.

- [90] J. Gerlach and E. Küzeci, "Application of carbon paste electrodes to elucidate hydrometallurgical dissolution processes with special regard to chalcocite and covellite," *Hydrometallurgy*, vol. 11, no. 3, pp. 345–361, Dec. 1983.
- [91] R. Cruz, R. M. Luna-Sánchez, G. T. Lapidus, I. González, and M. Monroy, "An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates," *Hydrometallurgy*, vol. 78, no. 3–4, pp. 198–208, Aug. 2005.
- [92] R. Cruz, I. González, and M. Monroy, "Electrochemical characterization of pyrrhotite reactivity under simulated weathering conditions," *Appl. Geochemistry*, vol. 20, no. 1, pp. 109–121, Jan. 2005.
- [93] A. Hernández-Gómez, A. M. Meléndez, C. Lara, and I. González, "Electrochemical Determination of Minor Elements in Zinc Flotation Concentrates," *Meet. Abstr.*, vol. 28, no. 28, p. 1375, 2010.
- [94] L. Lorenzen, "Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment," *Miner. Eng.*, vol. 8, no. 3, pp. 247–256, 1995.
- [95] K. . Rees and J. S. . van Deventer, "The mechanism of enhanced gold extraction from ores in the presence of activated carbon," *Hydrometallurgy*, vol. 58, no. 2, pp. 151–167, 2000.
- [96] L. Lorenzen and J. A. Tumilty, "Diagnostic leaching as an analytical tool for evaluating the effect of reagents on the performance of a gold plant," *Minerals Engineering*, vol. 5, no. 3–5, pp. 503–512, 1992.
- [97] L. Lorenzen and J. S. J. Van Deventer, "The identification of refractoriness in gold ores by the selective destruction of minerals," *Minerals Engineering*, vol. 6, no. 8–10, pp. 1013–1023, 1993.
- [98] L. Lorenzen and J. S. J. Van Deventer, "The mechanism of leaching of gold from refractory ores," *Miner. Eng.*, vol. 5, no. 10–12, pp. 1377–1387, 1992.

- [99] I. Puigdomenech, "Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software." KTH Royal Institute of Technology, 2004.
- [100] A. R. Alonso G, "Electroselective separation of silver from ammoniacal thiosulfate solutions," Universidad Autónoma Metropolitana -Unidad Iztapalapa, <http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/default2.php>, 2007.
- [101] D. Zipperian, S. Raghavan, and J. P. Wilson, "Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore," *Hydrometallurgy*, vol. 19, no. 3, pp. 361–375, 1988.
- [102] S. B. Black, "The thermodynamic chemistry of the aqueous copper-ammonia thiosulfate system," Murdoch University, 2006.
- [103] I. Chandra and M. I. Jeffrey, "An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 73, no. 3–4, pp. 305–312, Jun. 2004.
- [104] X. Wang, N. Issaev, and J. G. Osteryoung, "A Novel Gold Electroplating System: Gold(I)-Iodide-Thiosulfate," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 3, p. 974, 1998.
- [105] G. Senanayake, "Kinetic model for anodic oxidation of gold in thiosulfate media based on the adsorption of MS_2O_3^- ion-pair," *Hydrometallurgy*, vol. 76, no. 3–4, pp. 233–238, 2005.
- [106] P. L. Breuer and M. I. Jeffrey, "The reduction of copper(II) and the oxidation of thiosulfate and oxysulfur anions in gold leaching solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 70, no. 1–3, pp. 163–173, Jul. 2003.
- [107] A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard potentials in aqueous solution*, vol. 6. CRC press, 1985.
- [108] D. M. Puente-Siller, J. C. Fuentes-Aceituno, and F. Nava-Alonso, "Study of thiosulfate leaching of silver sulfide in the presence of EDTA and sodium citrate. Effect of NaOH and NH_4OH ," *Hydrometallurgy*, vol. 149, pp. 1–11, 2014.

- [109] E. Molleman and D. Dreisinger, "The treatment of copper–gold ores by ammonium thiosulfate leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 66, no. 1, pp. 1–21, 2002.
- [110] J. H. Ferrer, "Caracterización electroquímica de nanopartículas de oro . Relación entre la forma tridimensional de la partícula y su orientación superficial .," Universidad de Alicante, 2008.
- [111] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, and J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Elsevier, 2001.
- [112] A. A. Gewirth and M. S. Thorum, "Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: Materials and challenges," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 8, pp. 3557–3566, 2010.
- [113] K. L. Hsueh, E. R. Gonzalez, and S. Srinivasan, "Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: A rotating ring-disc electrode analysis," *Electrochim. Acta*, vol. 28, no. 5, pp. 691–697, 1983.
- [114] E. Ahlberg and J. Ásbjörnsson, "Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite," *Hydrometallurgy*, vol. 36, no. 1, pp. 19–37, Jul. 1994.
- [115] G. Valensi, J. Muyllder Van, and M. Pourbaix, "Soufre. 548," *Pourbaix, M., Zoubov de, N., Muyllder Van, J.(eds) Atlas d'Equilibres Electrochim. a*, vol. Paris, p. 548, 1963.
- [116] B. Xu, Y. Yang, Q. Li, T. Jiang, X. Zhang, and G. Li, "Effect of common associated sulfide minerals on thiosulfate leaching of gold and the role of humic acid additive," *Hydrometallurgy*, vol. 171, pp. 44–52, Aug. 2017.
- [117] D. A. J. Rand, "Oxygen reduction on sulphide minerals: Part III. Comparison of activities of various copper, iron, lead and nickel mineral electrodes," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 83, no. 1, pp. 19–32, Oct. 1977.
- [118] C. Xia, "Associated Sulfide Minerals in Thiosulfate Leaching of Gold : Problems and

Solutions,” *Thesis*, no. September, 2008.

- [119] E. Ahlberg and A. Elfström Broo, “Oxygen reduction at sulphide minerals. 1. A rotating ring disc electrode (RRDE) study at galena and pyrite,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 73–89, Apr. 1996.
- [120] J. L. Jambor and J. E. Dutrizac, “Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 7, pp. 2549–2586, 1998.
- [121] G. K. Sisenov, V. A. Bogdanovskaya, and M. R. Tarasevich, “Redox reactions of arsenopyrite in aqueous electrolyte solutions,” *Elektrokhimiya*, vol. 24, no. 6, pp. 788–793, 1988.
- [122] X. Liu *et al.*, “Effect of Pyrite on Thiosulfate Leaching of Gold and the Role of Ammonium Alcohol Polyvinyl Phosphate (AAPP),” *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 7, 2017.
- [123] G. W. Warren and M. E. Wadsworth, “The Electrochemical Oxidation of Chalcopyrite in Ammoniacal Solutions,” vol. 15, no. June, pp. 289–297, 1984.
- [124] R. M. Cornel and U. Shwertmann, “Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization,” *VCH Ed. Weinheim, Ger.*, 1991.
- [125] X. Yuan and H. Zheng, “In situ Raman spectroscopic studies of FeS₂ pyrite up to 675 K and 2100 MPa using a hydrothermal diamond anvil cell,” *Mineral. Mag.*, vol. 79, no. 1, pp. 1–10, 2015.
- [126] J. Y. Baron *et al.*, “SERS and electrochemical studies of the gold-electrolyte interface under thiosulfate based leaching conditions,” *Electrochim. Acta*, vol. 111, pp. 390–399, 2013.
- [127] E. A. Nicol, J. Y. Baron, J. Mirza, J. J. Leitch, Y. Choi, and J. Lipkowski, ““surface-enhanced Raman spectroscopy studies of the passive layer formation in gold leaching from thiosulfate solutions in the presence of cupric ion,”” *J. Solid State Electrochem.*,

vol. 18, no. 5, pp. 1469–1484, May 2014.

- [128] J. Mirza, “Study of the Surface Chemistry and Dissolution Rate of Gold in Thiosulfate Solutions with Organic Additives,” 2014.
- [129] J. Gui and T. M. Devine, “In situ vibrational spectra of the passive film on iron in buffered borate solution,” *Corros. Sci.*, vol. 32, no. 10, pp. 1105–1124, Jan. 1991.
- [130] M. Hanesch, “Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies,” *Geophys. J. Int.*, vol. 177, no. 3, pp. 941–948, 2009.
- [131] D. A. Guzonas, P. A. Rochefort, and C. W. Turner, “Corrosion Product Characterisation by Fibre Optic Raman Spectroscopy,” *Can. Nucl. Soc. Soc. Nucl. Can.*, vol. 628, 1998.
- [132] R. C. Haushalter, “Iron-Hydroxide Stretching Resonance Raman Bands of a Water-Soluble Sterically Hindered Porphyrin,” no. 7, pp. 2881–2883, 1990.
- [133] J. Gui and T. M. Devine, “In situ vibrational spectra of the passive film on iron in buffered borate solution,” *Corros. Sci.*, vol. 32, no. 10, pp. 1105–1124, Jan. 1991.
- [134] M. S. Odziemkowski, T. T. Schumacher, R. W. Gillham, and E. J. Reardon, “Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions: raman spectroscopic studies,” *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 213, pp. 371–389, 1998.
- [135] J. F. Gutiérrez, C. P., Méndez, “Gutiérrez, C. P., Méndez, J. F.,” Universidad Industrial de Santander, 2015.
- [136] X. Zhu, “Transpassive Oxidation of Pyrite,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 7, p. 1927, 1993.
- [137] T. Biegler and M. D. Horne, “The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 6, pp. 1363–1369, 1985.
- [138] Q. Yin, D. J. Vaughan, K. E. R. England, G. H. Kelsall, and N. P. Brandon, “Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS₂) in alkaline solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol.

147, no. 8, pp. 2945–2951, 2000.

- [139] J. B. Hiskey and M. E. Wadsworth, “Electrochemical Processes in the Leaching of Metal Sulfides and Oxides.,” *J. Macromol. Sci.*, pp. 303–325, 1981.
- [140] D. Majuste, V. S. T. Ciminelli, K. Osseo-Asare, and M. S. S. Dantas, “Quantitative assessment of the effect of pyrite inclusions on chalcopyrite electrochemistry under oxidizing conditions,” *Hydrometallurgy*, vol. 113–114, pp. 167–176, Feb. 2012.
- [141] A. Muszer, J. Wódka, T. Chmielewski, and S. Matuska, “Covellinisation of copper sulphide minerals under pressure leaching conditions,” *Hydrometallurgy*, vol. 137, pp. 1–7, May 2013.
- [142] G. Thomas, T. R. Ingraham, and R. J. C. MacDonald, “Kinetics of dissolution of synthetic digenite and chalcocite in aqueous acidic ferric sulphate solutions,” *Can. Metall. Q.*, vol. 6, no. 3, pp. 281–292, 1967.
- [143] T. Biegler, D. A. J. Rand, and R. Woods, “Oxygen reduction on sulphide minerals: Part I. Kinetics and mechanism at rotated pyrite electrodes,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 60, no. 2, pp. 151–162, Apr. 1975.
- [144] I. C. Hamilton and R. Woods, “An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 118, pp. 327–343, 1981.
- [145] D. Feng and J. S. J. V. A. N. Deventer, “Effect of Sulfides on Gold Dissolution in Ammoniacal Thiosulfate Medium,” vol. 34, no. February, pp. 5–13, 2003.
- [146] A. P. Chandra and A. R. Gerson, “A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 97–110, Jan. 2009.
- [147] J. A. Tamayo-Sepúlveda and F. A. Vásquez-Arroyave, “Effect of aeration on Tafelian behavior of the carbon steel corrosion in acid sulfate medium,” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, no. 83, pp. 36–42, 2017.

- [148] M. Melashvili, C. Fleming, I. Dymov, D. Matthews, and D. Dreisinger, “Dissolution of gold during pyrite oxidation reaction,” *Miner. Eng.*, vol. 87, pp. 2–9, Mar. 2016.
- [149] G. Viramontes-Gamboa, B. F. Rivera-Vasquez, and D. G. Dixon, “The active-passive behavior of chalcopyrite,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 6, 2007.
- [150] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Second Edi. Texas, 2001.
- [151] A. Ghahremaninezhad, E. Asselin, and D. G. Dixon, “In situ electrochemical analysis of surface layers on a pyrrhotite electrode in hydrochloric acid solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 7, pp. 248–257, 2010.
- [152] I. Švancara, K. Vytřas, K. Kalcher, A. Walcarius, and J. Wang, “Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis,” *Electroanalysis*, vol. 21, no. 1, pp. 7–28, 2009.
- [153] J. Gui and T. M. Devine, “In situ vibrational spectra of the passive film on iron in buffered borate solution,” *Corros. Sci.*, vol. 32, no. 10, pp. 1105–1124, 1991.
- [154] E. Peters, “The 1976 Extractive Metallurgy Lecture The Metallurgical Society of AIME Direct Leaching of Sulfides : Chemistry and Applications,” 1976.
- [155] H. Moslemi, P. Shamsi, and M. Alimohammady, “Electrochemical properties of pyrite, pyrrhotite, and steel: effects on grinding and flotation processes,” *J. South African Inst. Min. Metall.*, vol. 112, no. 10, pp. 883–890.
- [156] E. Peters, *Hydrometallurgy: Theory and Practice*, *The South African Institute of Mining and Metallurgy*, II. South African Institute of Mining and Metallurgy, 1975.
- [157] D. C. Harris, “The Mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries,” *Miner. Depos.*, vol. 25, pp. 3–7, 1990.
- [158] J. J. Yáñez Traslaviña, I. H. García Páez, J. E. Pedraza Rosas, and D. Laverde Cataño, “Characterization of Auriferous Ores From the Mining Zone of San Pedro Frio (

- Bolivar- Colombia) To Selection the Extractive Processes,” *Dyna*, vol. 145, pp. 23–35, 2005.
- [159] B. Álvarez Rodríguez, “Análisis de la influencia de los modelos de distribución de tamaños de partículas en la determinación de consumos energéticos en molienda mediante el método de Bond,” 2006.
- [160] S. Flores C, A. Romero B, and D. Martínez A, “Tecnología de clasificación fina de mineral metálico y no metálico,” *Rev. la Fac. Ing. Ind.*, vol. 12, no. 1, pp. 27–31, 2009.
- [161] E. S. Doroteo R, “Diseño y operación de un hidrociclón para mejorar la técnica de lavado de suelos,” 2010.
- [162] M. Kajihara, “Settling velocity and porosity of large suspended particle,” *J. Oceanogr. Soc. Japan*, vol. 27, no. 4, pp. 158–162, 1971.
- [163] J. Zhou, B. Jago, and C. Martin, “Establishing the Process Mineralogy of Gold Ores,” *SGS Minerals*, p. 16, 2004.
- [164] E. Mohammadi, M. Pourabdoli, M. Ghobeiti-Hasab, and A. Heidarpour, “Ammoniacal thiosulfate leaching of refractory oxide gold ore,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 164, pp. 6–10, 2017.
- [165] D. Feng and J. S. J. Van Deventer, “Effect of sulfides on gold dissolution in ammoniacal thiosulfate medium,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 34B, no. 1, pp. 5–13, 2003.
- [166] M. G. Aylmore and W. P. Staunton, “Effect of minerals on the stability of gold in copper ammoniacal thiosulfate solutions - The role of copper, silver and polythionates,” *Hydrometallurgy*, vol. 143, pp. 12–22, 2014.
- [167] X. Wang and E. Forsberg, “EDTA-Induced Flotation of Sulfide Minerals,” *J. Colloid Interfacial Sci.*, vol. 140, no. 1, pp. 217–226, 1990.
- [168] C. Xia, “Thiosulphate Stability In Gold Leaching Process,” 2001.
- [169] H. Zhang and D. Dreisinger, “Gold Recovery from Thiosulfate Leaching. US Patent

No. 6632264 B2,” US 6632264 B2, 2003.

- [170] G. Senanayake, “Role of copper(II), carbonate and sulphite in gold leaching and thiosulphate degradation by oxygenated alkaline non-ammoniacal solutions,” *Miner. Eng.*, vol. 18, no. 4, pp. 409–426, 2005.