



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

MAESTRÍA EN EXTRACCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS



TESIS

RECUPERACIÓN DE ORO MEDIANTE LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN CON TIOUREA EN MEDIO ÁCIDO EN LA MINERA ANTUYO, TIQUILLACA PUNO

PRESENTADA POR:

DOMINGO GUZMÁN RIVERA MENDOZA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

MAESTRO EN EXTRACCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS

PUNO, PERÚ

2022



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN EXTRACCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS

TESIS

**RECUPERACIÓN DE ORO MEDIANTE LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN
CON TIOUREA EN MEDIO ÁCIDO EN LA MINERA ANTUYO,
TIQUILLACA PUNO**

PRESENTADA POR:

DOMINGO GUZMÁN RIVERA MENDOZA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

MAESTRO EN EXTRACCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS

APROBADA POR EL JURADO SIGUIENTE:

PRESIDENTE

.....
Dr. HECTOR CLEMENTE HERRERA CORDOVA

PRIMER MIEMBRO

.....
M. Sc. JULIO ALBERTO MAQUERA GIL

SEGUNDO MIEMBRO

.....
M. Sc. ALFREDO MAMANI CANQUI

ASESOR DE TESIS

.....
Dr. DANDY CALLA CHOQUE

Puno, 19 de abril de 2022

ÁREA : Extracción de metales estratégicos.

TEMA : Recuperación de oro mediante lixiviación por agitación con tiourea en medio ácido.

LÍNEA: Metalurgia extractiva.



DEDICATORIA

A mis padres Justa María Mendoza Chávez, Aurelio Rivera Montoya, toda mi familia, hijas, nietos, nieta, bisnieto con mucho amor y cariño.



AGRADECIMIENTOS

- Agradecimiento especial a mis profesores de la Universidad Nacional del Altiplano a todos mis familiares por su apoyo indesmayable, a mis amigos por su aliento y deseos motivadores, a todos mis compañeros de estudios de la Escuela de Posgrado de la UNAP. a mi asesor el Dr. Dandy Calla Choque por su valioso apoyo y orientación como docente y especial amigo. Al Dr. Esteban Rey Chávez Gutiérrez por su apoyo constante en el desarrollo de la presente Tesis.



ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE ANEXOS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

REVISIÓN DE LITERATURA

1.1. Marco teórico	2
1.2. Antecedentes	16

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1. Identificación del problema	22
2.2. Enunciados del problema	23
2.2.1. Problema general	23
2.2.2. Problemas específicos	23
2.3. Justificación	23
2.4. Objetivos	23



2.4.1.	Objetivo general	23
2.4.2.	Objetivos específicos	23
2.5.	Hipótesis	24
2.5.1.	Hipótesis general	24
2.5.2.	Hipótesis específicas	24

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.	Lugar de estudio	25
3.2.	Población	25
3.3.	Muestra	25
3.4.	Método de investigación	26
3.5.	Descripción detallada de métodos por objetivos específicos	28

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.	Caracterización de la muestra	29
4.2.	Pruebas de lixiviación	31
4.2.1.	Efecto de la concentración de tiourea a pH 1	31
4.2.2.	Efecto de la concentración de tiourea a pH 2	34
4.2.3.	Efecto de la concentración de tiourea a pH 3	37
4.2.4.	Efecto del pH a diferente concentración de tiourea	39
4.3.	Diseño experimental	43



CONCLUSIONES	52
RECOMENDACIONES	53
BIBLIOGRAFÍA	54
ANEXOS	61



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
1. Anova	20
2. Simbolismos	21
3. Factores y sus valores en cada nivel	28
4. Composición mineralógica de la muestra	30
5. Concentración de oro, cobre y hierro en el mineral de cabeza	31
6. Información del factor	44
7. Análisis de varianza	44
8. Resumen del modelo	46
9. Análisis de varianza	47
10. Resumen del modelo	48
11. Parámetros de optimización de respuesta: Consumo Tu; % Recuperación	49
12. Soluciones de optimización de respuesta: Consumo Tu; % Recuperación	49
13. Coeficientes, variable de respuesta (consumo de Tu)	65
14. Ecuación de regresión	66
15. Recuperación de oro %	70

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
1. Diagrama Eh-pH para sistema Ag-CN ⁻ , 0.01 M CN ⁻ , 1x10 ⁻⁵ M Ag ^a 25°C	5
2. Diagrama de distribución de especies para sistema H ₂ O-CN ⁻ , 0.01 M CN ⁻ a 25°C	5
3. Zonas de estabilidad de los lixiviantes con respecto al pH y Eh.	7
4. Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-amoniaco-EDTA a 25 °C. Concentraciones de las especies solubles Cu ⁺² 0.05 M, NH ₃ 0.6 M y EDTA ⁻⁴ 0.025 M	9
5. Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-cit ³⁻ a 25 °C. Cu ⁺² 1x10 ⁻⁵ M y Cit ³⁻ 0.01M	9
6. Diagrama Eh-pH para el sistema Au-SCN-H ₂ O a 25°C.	11
7. Diagrama Eh – pH del sistema Cl –H ₂ O a 25oC para 0.1 M Cl ⁻ a 25°C.	12
8. Diagrama Eh – pH del sistema Tiourea –H ₂ O a 25oC para 0.12 M Tiourea.	13
9. Diagrama Eh-pH para sistema el Tiourea - Oro; a 10 ⁻² M de Tiourea y 10 ⁻⁶ M de Oro a 25°C	14
10. Diagrama Eh-pH para sistema el Tiourea - Plata; 10 ⁻² M de tiourea y plata 10 ⁻⁶ M de plata a 25°C.	15
11. Diagrama de bloques.	26
12. Agitador múltiple	26
13. Medición del potencial	27
14. Titulación de tiourea.	27
15. Análisis por microscopia de barrido electrónico de la muestra de cabeza y análisis de determinación puntual (a) muestra, (b) punto 1, (c) punto 2 y (d) punto 3.	30



16.	Recuperación de oro a pH 1 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.	32
17.	Potencial oxido-reducción del sistema a pH 1 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.	32
18.	Concentración de tiourea a pH 1 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.	33
19.	Consumo de tiourea a pH 1 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.	34
20.	Recuperación de oro a pH 2 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.	35
21.	Diagrama de distribución de especies del sistema tiourea-agua a 25°C.	35
22.	Potencial oxido-reducción del sistema a pH 2 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.	36
23.	Concentración de tiourea a pH 2 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.	36
24.	Consumo de tiourea a pH 2 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.	37
25.	Recuperación de oro a pH 3 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.	38
26.	a) Concentración de tiourea a pH 3, b) Consumo de tiourea a pH 3 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.	39
27.	Efecto del pH en la recuperación de oro y potencial a una concentración de tiourea de (a) y (d) 0.25 M, (b) y (c) 0.125 M y (c) y (d) 0.0625 M, respectivamente.	40
28.	Efecto del pH en % de tiourea presente y consumo de tiourea de (a) y (d) 0.25 M, (b) y (e) 0.125 M y (c) y (d) 0.0625 M, respectivamente.	42
29.	Diagrama Eh - pH para el sistema Oro-Tiourea.	43



30.	Combinaciones de tratamientos 3^3	43
31.	Graficas factoriales para el porcentaje de recuperación.	45
32.	Grafica de superficie de % de recuperación vs pH, consumo de Tu.	48
33.	Predicción de respuesta múltiple.	51
34.	Diagrama de Pareto de efectos estandarizados	62
35.	Gráfica de probabilidad normal	62
36.	Vs. ajustes	63
37.	Histograma	63
38.	Vs. orden	64
39.	Gráfica de interacción para % recuperación	64
40.	Diagrama de pareto de efectos estandarizados	67
41.	Gráfica de probabilidad normal	67
42.	Vs. ajustes	68
43.	Histogramas	68
44.	Vs. orden	69
45.	Informe de ensayo	71
46.	Secado Yodato de Potasio (KIO ₃).	72
47.	Agitador múltiple	72
48.	Proceso de titulación con tiourea	73
49.	Rotulado de muestras.	73
50.	Tiourea.	74
51.	Balanza de cuatro dígitos	74
52.	Mineral a diferentes mallas.	75



ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
1. Estadística	62
2. Arreglo experimental	72

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene por objetivo recuperar oro mediante lixiviación por agitación con tiourea en medio ácido en la minera Antuyo distrito de Tiquillaca, Provincia de Puno el cual tiene un contenido de oro 3.88 g/t. Para las pruebas experimentales el mineral fue reducido a malla -200/+325, se utilizó concentraciones de tiourea de 0.0625, 0.125 y 0.25 M a diferentes valores de pH (1, 2 y 3) con una velocidad de agitación constante de 1000 rpm, a temperatura ambiente, se tomaron muestras en diferentes tiempos para evaluar el potencial oxido-reducción de sistema. De las pruebas realizadas, se tiene que a una mayor concentración de tiourea y pH 1 se obtienen porcentajes de recuperación mayores al 70%, por ejemplo, para una concentración 0.25 M de tiourea a pH 1 se consigue una recuperación de oro del 100% a los 30 minutos de iniciado la prueba. Sin embargo, a este pH para cada concentración de tiourea tenemos recuperaciones altas de oro como consecuencia un consumo excesivo de tiourea, este consumo está relacionado a la liberación de oxidantes provenientes del mineral y la formación de complejos por lo que se tiene un incremento del potencial; por lo tanto el diseño factorial 3^3 permite evaluar concentración de tiourea a diferente pH mostrando como primera opción a una concentración de 0.25 M de tiourea, pH 2 y un tiempo de 90 minutos una recuperación del 89.71% de oro y un consumo de tiourea de 852.5085 ppm (14.217 kg/t).

Palabras clave: Agitación, concentración, lixiviación, minería, pH, tiourea.



ABSTRACT

The objective of this research work is to recover gold by agitation leaching with thiourea in an acid medium in the Antuyo mining district of Tiquillaca, province of Puno, which has a gold content of 3.88 g/t. For the experimental tests, the mineral was reduced to -200/+325 mesh, thiourea concentrations of 0.0625, 0.125 and 0.25 M were used at different pH values (1, 2 and 3) with a constant stirring speed of 1000 rpm, at room temperature, samples were taken at different times to evaluate the oxidation-reduction potential of the system. From the tests carried out, it is found that at a higher concentration of thiourea and pH 1, recovery percentages greater than 70% are obtained, for example, for a 0.25 M concentration of thiourea at pH 1, a gold recovery of 100% is achieved at 30 minutes from the beginning of the test. However, at this pH for each concentration of thiourea we have high recoveries of gold as a consequence of excessive consumption of thiourea, this consumption is related to the release of oxidants from the mineral and the formation of complexes, so there is an increase in the potential; Therefore, the 3^3 factorial design allows evaluating thiourea concentration at different pH, showing as the first option at a concentration of 0.25 M thiourea, pH 2 and a time of 90 minutes, a recovery of 89.71% gold and a thiourea consumption of 852.5085 ppm (14.217 kg/t).

Keywords: Agitation, concentration, leaching, mining, pH, thiourea.



INTRODUCCIÓN

En nuestra región y a nivel nacional se utiliza entre otros reactivos el cianuro para la recuperación del oro, el mismo que si se maneja sin el cuidado necesario o no se tienen los cuidados necesarios en la disposición final de los residuos generados pueden agredir el entorno de los lugares de operación en las plantas de procesamiento, por estos motivos es que el presente trabajo desarrolla procedimientos dirigidos a cuidar la seguridad de producción del oro cuidando la salud de las personas y entorno de la minera Antuyo ubicada en el distrito de Tiquillaca Provincia de Puno utilizando un reactivo alternativo al cianuro, el reactivo utilizado en este trabajo es la tiourea debido a su facilidad de degradación y la capacidad de formar complejos estables con el oro hace que pueda ser usado en la lixiviación de oro, por lo que se busca en sus objetivos determinar primero una concentración adecuada de tiourea, segundo el pH, y finalmente el tiempo de lixiviación necesario para conseguir la mejor recuperación de oro.

En cuanto a la producción de oro, el Perú se ubica en el decimosegundo lugar en la producción mundial aurífera con el 2.7% del total producido; por otro lado, en el mismo ranking, China, Australia y Rusia figuran en las tres primeras posiciones con participaciones del 11.8%, 10.0% y 9.4% de la producción global, respectivamente. Sin embargo, a nivel latinoamericano Perú se posicionó como el segundo mayor productor del metal precioso, superado solo por México quien ocupó el primer lugar y superando a Brasil quien quedó en tercera ubicación (Ministerio Energía y Minas, 2020).

CAPÍTULO I

REVISIÓN DE LITERATURA

1.1. Marco teórico

El oro se presenta en la naturaleza en estado elemental como el metal más noble conocido por el hombre (Barbosa-Filho y Monhemius, 1994). Para la recuperación de oro se utilizaron métodos primitivos hasta que los hermanos Forrest y John Stewart MacArthur en el año 1887 patentaron la cianuración, procedimiento que fue aceptado por muchos países y ahora se utiliza en casi todas las operaciones en el mundo, la exigua aparición del oro y la marcada diseminación en los continentes hacen que su valor sea muy importante como acumulación de dinero, riqueza y estatus por las propiedades físicas y químicas específicas, el atractivo brillo, el color y excelente durabilidad, utilizándose como un elemento de mucha importancia en las áreas de ciencia de los materiales, electrónica y uso en la estrategia espacial futurista. La recuperación de oro por lixiviación con cianuro en medio alcalino el procedimiento resulta lento, consumiendo un tiempo mínimo de 24 horas y excesivo consumo de cianuro cuando los minerales que lo contienen tienen propiedades cianicidas, la recuperación de oro con cianuro presenta algunos inconvenientes en la lixiviación, por ejemplo, la presencia de cobre resulta negativa en la lixiviación incrementando el consumo de cianuro por la cinética de disolución del cobre y la formación de complejos estables del cianuro con el cobre en el medio alcalino (Arias-Lafargue *et al.*, 2017), ante estos inconvenientes técnicos se buscó sistemas lixiviantes alternativos al uso del cianuro (Hilson y Monhemius, 2006), se utilizó un sistema sin la utilización de cianuro incluyendo el tiosulfato (Breuer y Jeffrey, 2002). Igualmente se inicia la utilización de la tiourea amigable con el medio ambiente con bajos costos y otras ventajas (Murthy *et al.*, 2003). Los investigadores I.N. Plaskin y M.A. Kozukhova en 1941 documentaron y patentaron el proceso con tiourea, (Ilyas y

Lee, 2018) mejorando su aplicación en la recuperación de oro con tiourea en los años siguientes, la tiourea se propone como reemplazo del cianuro por sus excelentes resultados en procedimientos de recuperación de metales, amigabilidad y no agresión al medio ambiente (Meza y Sanchez, 2012).

La lixiviación es la disolución de una parte soluble de un sólido por medio de un disolvente. En la lixiviación metalúrgica se dan en varias etapas como: sólido (mineral), agente lixivante (disolvente), disolución de sólido en la solución acuosa y adicionalmente un agente externo que actúa como oxidante o reductor participando en la disolución del metal de interés mediante un cambio en los potenciales de óxido-reducción de la solución acuosa. La lixiviación también puede realizarse con la intervención de presión distinta a la atmosférica, temperaturas inferiores o superiores a las del ambiente.

a) Métodos de lixiviación conocidos

- Lixiviación in situ

Conocido como un método primario de disolución usado para la recuperación de metales como cobre, oro, uranio y níquel con menor daño al medio ambiente, costos de operación muy bajos

- Lixiviación en botaderos

Se usa en minerales permeables a las soluciones, para este método el mineral es trasladado de la mina y debe de amontonarse sin recibir contaminación alguna, para luego recibir riego por goteo de la solución lixivante, por ejemplo, cianuro a muy baja concentración.

- Lixiviación en pilas

En este método el mineral es previamente aglomerado y enviado a las pilas de mineral para ser rociadas con soluciones cianuradas por los sistemas de goteo, aspersion o tipo ducha.

- Lixiviación en bateas o percolación

El mineral es ubicado en un recipiente tipo batea donde se agrega las soluciones cianuradas por inundación, el contenido y la recuperación de oro deben retornar los costos de operación, para realizar una aglomeración con el material procesado en la molienda a un tamaño adecuado.

- **Lixiviación bacteriológica**

Trata menas de metal base y oro refractario, se concentra en depósitos, columnas o pilas.

- **Lixiviación por agitación**

Se aplica a minerales sometidos a molienda fina que permita una mayor liberación de valores, obteniendo excelentes recuperaciones de oro, dependiendo del mayor tiempo de exposición a las soluciones. Existen dos formas para recuperar oro de las soluciones, con carbón activado y precipitación con polvo de zinc (método de Merrill Crowe).

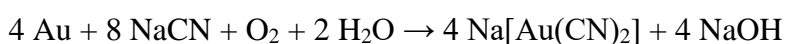
Es necesario mencionar que la lixiviación en pilas y por agitación son métodos, que requieren que el mineral sea reducido de tamaño hasta alcanzar una granulometría que permita a la solución lixivante tener contacto con el metal valioso y llevarlo a solución para asegurar la exposición de la superficie del mineral, la lixiviación en pilas asegura un buen porcentaje de la disolución del metal, el porcentaje no disuelto está asociado a la naturaleza refractaria.

Para determinar el método de lixiviación a usar se debe de tener en cuenta lo siguiente, la liberación del mineral de interés, el pH de la solución, la estabilidad de la solución lixivante, la preparación del mineral (aglomeración y tamaño de partícula), consumo de agua y tiempo de lixiviación.

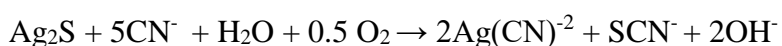
- **Lixiviación con cianuro**

La cianuración se realiza para la disolución de los metales preciosos de un mineral a determinada granulometría en una solución alcalina diluida de cianuro (Deschênes, 2005; Marsden y House, 2006). Se puede usar el cianuro de potasio KCN, cianuro de calcio $\text{Ca}(\text{CN})_2$; cianuro de sodio NaCN, es el que tiene mayor aceptación por su mayor contenido de CN^- activo por unidad de peso: 53% versus el 40% en el caso de KCN.

La siguiente ecuación representa el proceso de cianuración de oro:



La reacción de la lixiviación de sulfuro de plata (Ag_2S) con CN^- es la siguiente:



Los inconvenientes de este proceso son su lentitud, toxicidad y la severa contaminación del medio ambiente si no se tienen los cuidados necesarios.

La Figura 1, muestra la zona de estabilidad del complejo plata cianuro, es importante mencionar que para el proceso de lixiviación es necesario evaluar la estabilidad del cianuro y esta se encuentra presente en medio alcalino a pH mayor 10 con la finalidad de evitar la presencia del HCN (Figura 2) que es nocivo para el medio ambiente y la salud de los trabajadores.

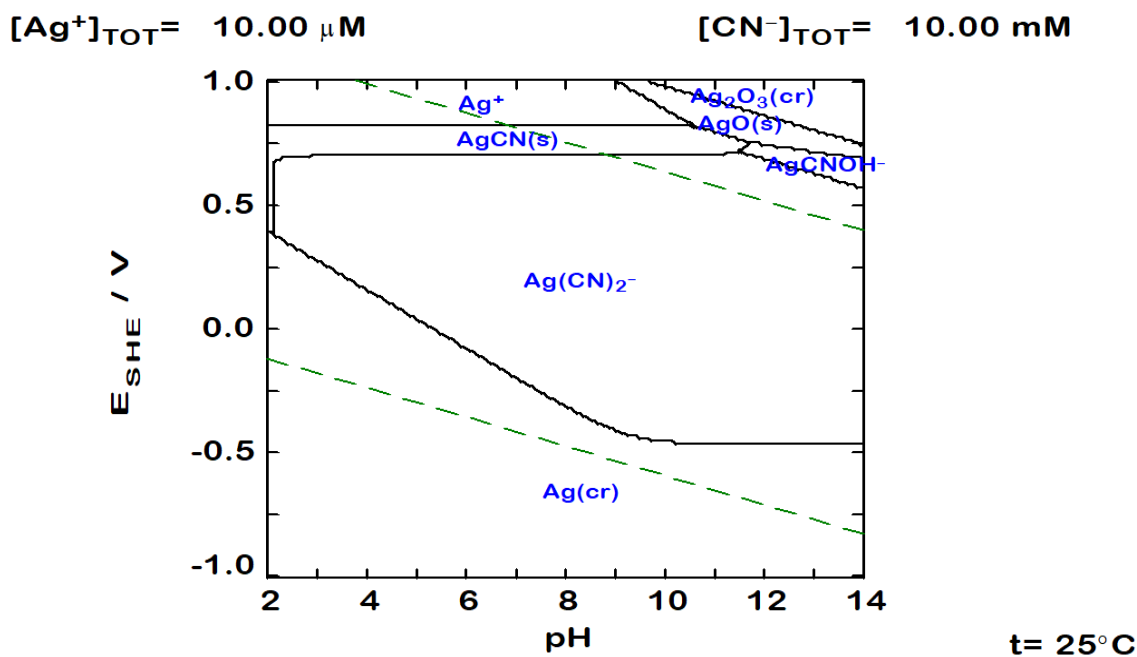


Figura 1. Diagrama Eh-pH para sistema Ag-CN⁻, 0.01 M CN⁻, 1x10⁻⁵ M Ag^a 25°C

Fuente: (Puigdomenech, 2004).

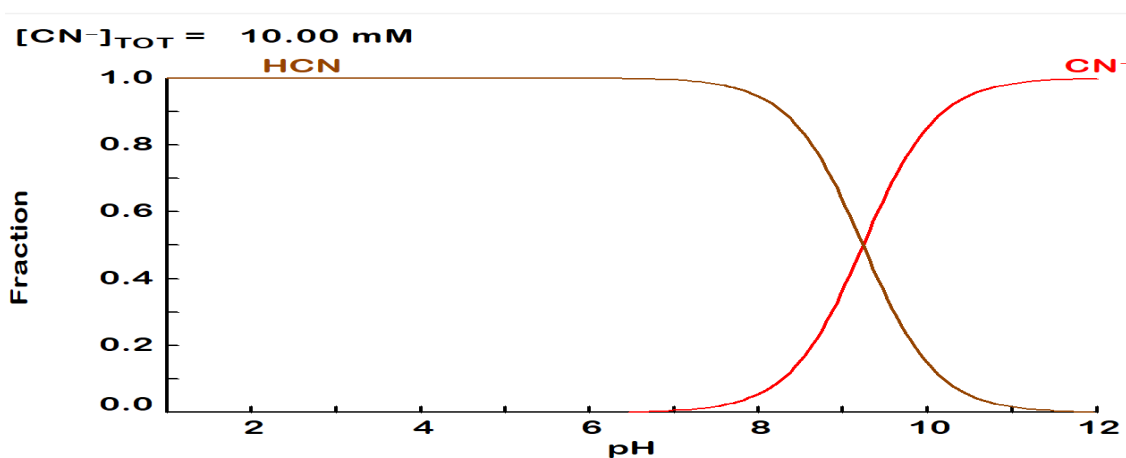


Figura 2. Diagrama de distribución de especies para sistema H₂O-CN⁻, 0.01 M CN a 25°C

Fuente (Puigdomenech, 2004).

- **El proceso de amalgamación**

Este proceso todavía es usado por mineros informales a nivel local, regional nacional y mundial aprovechando la propiedad del oro de unirse al mercurio y posteriormente se puede separar el oro del mercurio en un proceso a temperatura elevada dando lugar a la liberación del oro en forma sólida y al mercurio en la fase gaseosa.

El mercurio es un elemento tóxico y se busca que deje de ser usado en esta actividad, (Diario el Peruano, 2015) mediante el convenio de Minamata del 2017 el Perú está en proceso de incorporación, con propósitos de proteger la vida humana y el medio ambiente, busca la prohibición del uso del mercurio en estos procedimientos.

Por otro lado, el cianuro es usado a nivel regional, nacional y mundialmente en la extracción del oro por disolución alcalina (lixiviación), donde la solución con cianuro de sodio o potasio, promueve la disolución del mineral aurífero, el oro en la solución se puede recuperar con el uso del polvo de aluminio o zinc metálico y se obtiene el oro reducido o metálico; otra forma de recuperar el oro presente en la solución diluida es mediante el carbón activado y electrodeposición para obtener el oro metálico. Las dos formas de recuperación del oro con mayor aceptación es la amalgamación y cianuración cuando el oro esta grueso y fino respectivamente. Es indispensable evaluar la peligrosidad de los dos agentes; el mercurio al ser liberado al medio ambiente puede ser transformado por los microorganismos a mercurio orgánico, conocido como metilmercurio (HgCH_3) que actúa en un conjunto de reacciones bioquímicas y procesos fisicoquímicos convirtiéndose en un compuesto altamente tóxico y la formación de HCN que es perjudicial para el medio ambiente y las personas (Pohl y Mumtaz, 2022). Por lo que se busca alternativas menos peligrosas al medio ambiente y más prometedoras para tratar de solucionar los retos anteriores son agentes lixiviantes de cero-cianuro como el tiosulfato, tiourea y otros que forman complejos estables con el oro en medio básico y ácido respectivamente, a continuación, se muestra un resumen de las zonas de estabilidad (Figura 3).

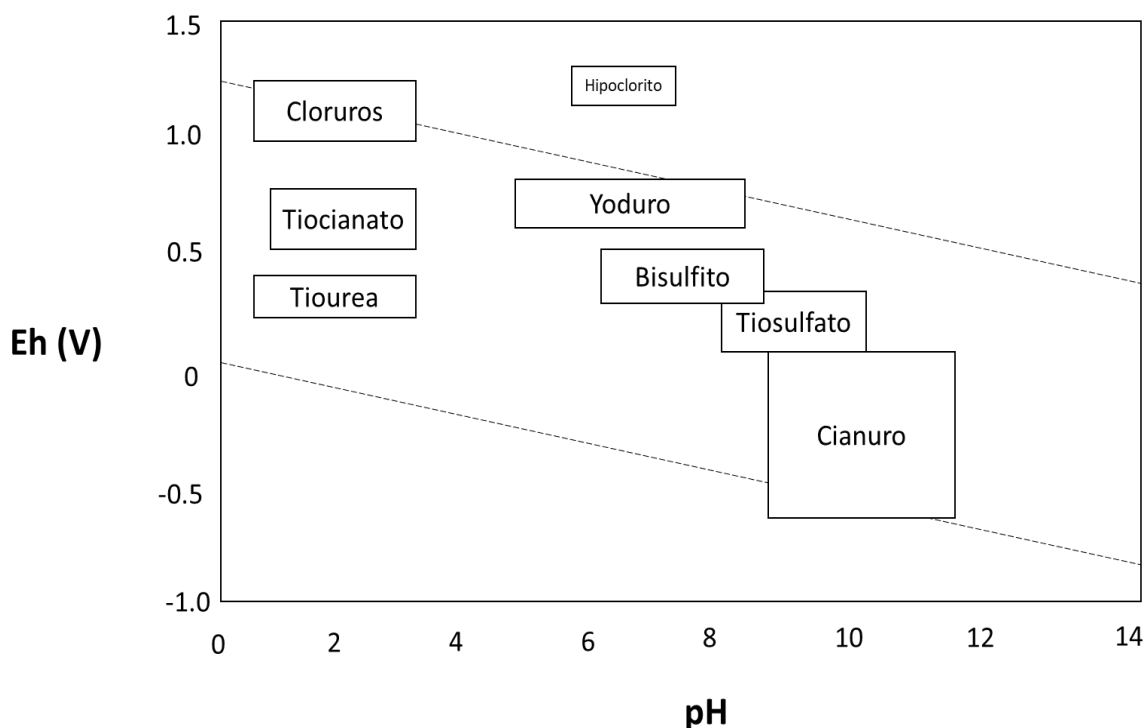


Figura 3. Zonas de estabilidad de los lixiviantes con respecto al pH y Eh.

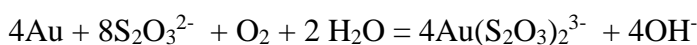
Fuente: (Marsden y House, 2006).

- Lixiviación con tiosulfato

El tiosulfato se utilizó en Europa para la lixiviación de minerales, Proceso Patera (Habashi, 2000), sin embargo, su uso fue propuesto para:

- Minerales o concentrados que contienen grandes cantidades de cobre soluble en cianuro (consumidores de cianuro)
- Minerales que contienen carbón el cual adsorbe el oro disuelto de manera irreversible.
- Sulfuros refractarios que contienen azufre (cianicida).

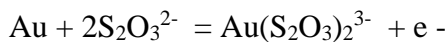
La lixiviación del oro usando tiosulfato se realiza en una solución alcalina para prevenir la descomposición del tiosulfato, usando oxígeno disuelto como oxidante y al tiosulfato para formar el complejo con el oro.



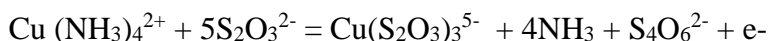
El complejo de $4\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ es estable cuya constante de estabilidad Log K es igual a 26.5 frente a 38.3 que corresponde al del $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (Aylmore y Muir, 2001).

La cinética de la reacción con oxígeno es muy lenta, por lo cual se utiliza al cobre como catalizador e incrementar las velocidades de lixiviación y recuperación de oro (Lam y Dreisinger, 2003) y promueve una reacción electroquímica cuyas medias reacciones son:

La oxidación del oro al tiosulfato de oro (I) como se muestra a continuación.



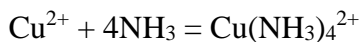
La reducción de la amina de cobre (II) a tiosulfato de cobre (I) como se indica en la ecuación siguiente:



Sin embargo, simultáneamente el complejo de tetramina cúprica ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$), actúa como catalizador de la oxidación del oro y acelera la oxidación del tiosulfato a tetrionato y otras especies.



El amoníaco en el sistema como hidróxido de amonio permite estabilizar al cobre (II) al formar un complejo soluble.

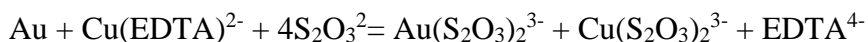


Por lo tanto, permite a disminución de la velocidad de reducción de cobre (II) por el tiosulfato y previene la pasivación del oro provocada por una película de azufre producto de la descomposición del tiosulfato (Jeffrey *et al.*, 2008).

Por otro lado, el amoníaco tiene la desventaja de disolver algunos óxidos de hierro, sílice, silicatos y carbonatos presentes en los minerales auríferos.

En años recientes muchos trabajos han sido dedicados a encontrar ligandos adicionales o sustitutos del complejo de tetramina cúprica ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) con la finalidad de evitar la oxidación del tiosulfato y a la vez tenga la capacidad de lixiviar al oro y plata.

El ácido etilendiaminotetracético (EDTA), es uno de estos ligandos que puede reducir la oxidación del tiosulfato, Figura 4 (Alonso *et al.*, 2001).



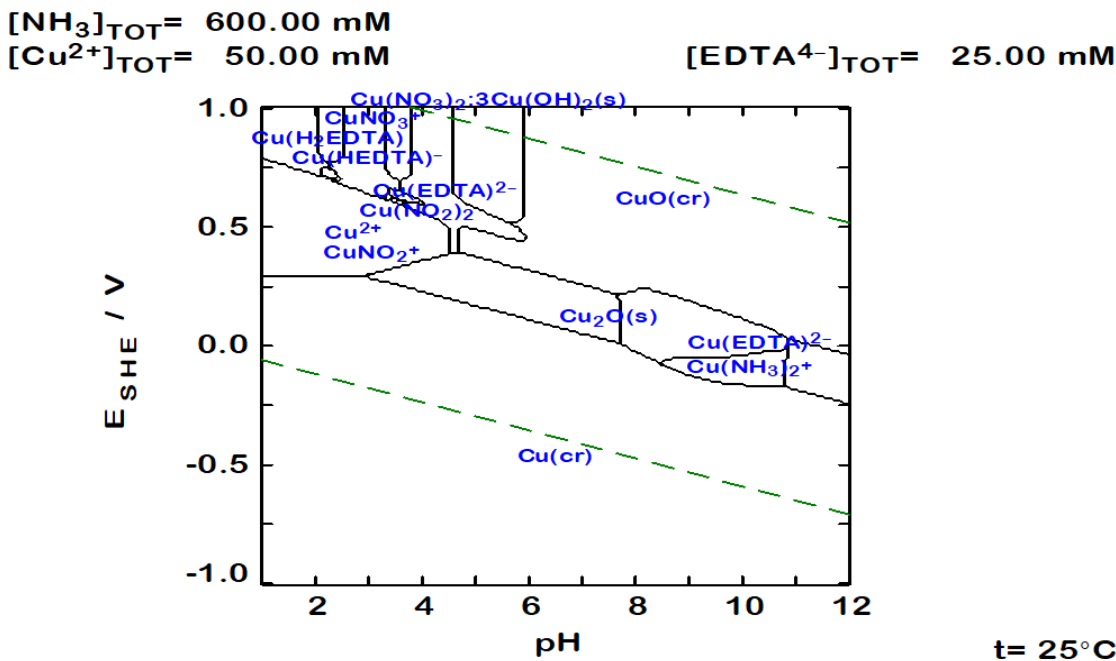


Figura 4. Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-amoniaco-EDTA a 25 °C. Concentraciones de las especies solubles Cu^{+2} 0.05 M, NH_3 0.6 M y EDTA^{-4} 0.025 M

Fuente: (Puigdomenech, 2004).

Los iones cúpricos pueden ser complejados además del EDTA con otros agentes orgánicos como el citrato (cit^{3-}) que forman complejos con el cobre y evitar la formación de sulfuro de cobre que son perjudiciales al proceso, Figura 5 (Puente-Siller *et al.*, 2014; Yahia *et al.*, 2015).

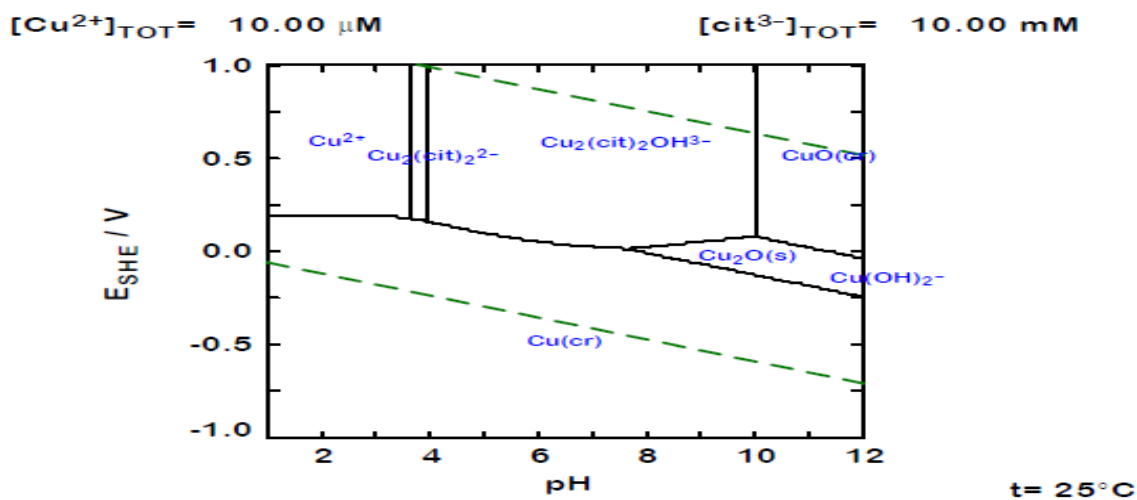
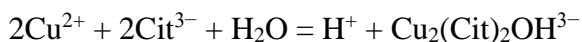


Figura 5. Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre- cit^{3-} a 25 °C. Cu^{+2} 1×10^{-5} M y Cit^{3-} 0.01M

Fuente: (Puigdomenech, 2004).

Finalmente, las razones por las cuales la química del sistema tiosulfato-cobre- amoniaco es complicada por la reducción y oxidación del Cu(I)-Cu(II) y la oxidación del tiosulfato que involucra la formación de tetrionato y otros compuestos del azufre (Tannverdi *et al.*, 2017).

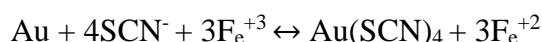
- **Lixiviación con tiocianato**

Una de las principales características del sistema de lixiviación con tiocianato (SCN⁻) es la lixiviación del oro y plata se lleva a cabo en soluciones ácidas, evitando así los problemas relacionados con la neutralización y manipulación de minerales de sulfuro aurífero, especialmente para lodos de pre-oxidación de minerales sulfurados (Li *et al.*, 2012). La lixiviación con tiocianato fue ampliamente estudiada desde 1905 donde fue reportada su habilidad de disolver oro en presencia de un agente oxidante adecuado, además se llevaron a cabo investigaciones para su en minerales sulfurados de bajo grado de bio-oxidación. (Kononova *et al.*, 2005), demostraron la carga eficiente del oro y plata en adsorbentes de carbón a partir de soluciones de tiocianato. Sin embargo, el inconveniente asociado con el uso de tiocianato como agente de lixiviación es que se conoce por formar complejos con cationes metálicos (Kononova *et al.*, 2005).

El oro es disuelto en soluciones acuosas en medio ácido con tiocianato (SCN) formando complejos con el Au(III) y Au(I), de acuerdo al potencial de las soluciones:



En condiciones normales el oro puede ser lixiviado con una concentración de 0.01 M a 0.05 M de tiocianato con un potencial de alrededor de 0.4 - 0.45 V a pH 1-3 en presencia del ion férrico (2-5 g/l) o peróxido como oxidante (Aylmore, 2005). La reacción simplificada puede ser escrita de la siguiente manera:



El Fe⁺³ es el oxidante (Marsden y House, 2006) para el sistema, debido a que si se utiliza oxígeno la cinética de la disolución se vuelve muy lenta, además en presencia de peróxido de hidrógeno con el tiocianato hace que este se oxide rápidamente, la estabilidad de tiocianato se incrementa en presencia de Fe⁺³ (Broadhurst y du Perez, 1993), esto debido a los complejos que forman estos iones.

El análisis termodinámico (Figura 1) indica que el límite superior del potencial el $\text{Au}(\text{SCN})_4$ es la especie del oro formada, pero con la disminución del potencial se forma $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$. Se propusieron especies intermedias actúan como $(\text{SCN})_2$ y $(\text{SCN})_3^-$, tanto el yodo como otros agentes oxidantes y acomplejantes, además de diversos complejos de hierro-tiocianato también pueden estar presentes en determinadas condiciones (Aylmore, 2005). A alrededor de pH 3, el Fe^{+3} es precipitado por hidrólisis. Consecuentemente, el pH óptimo para la lixiviación está en el rango de 1.5 a 2.5.

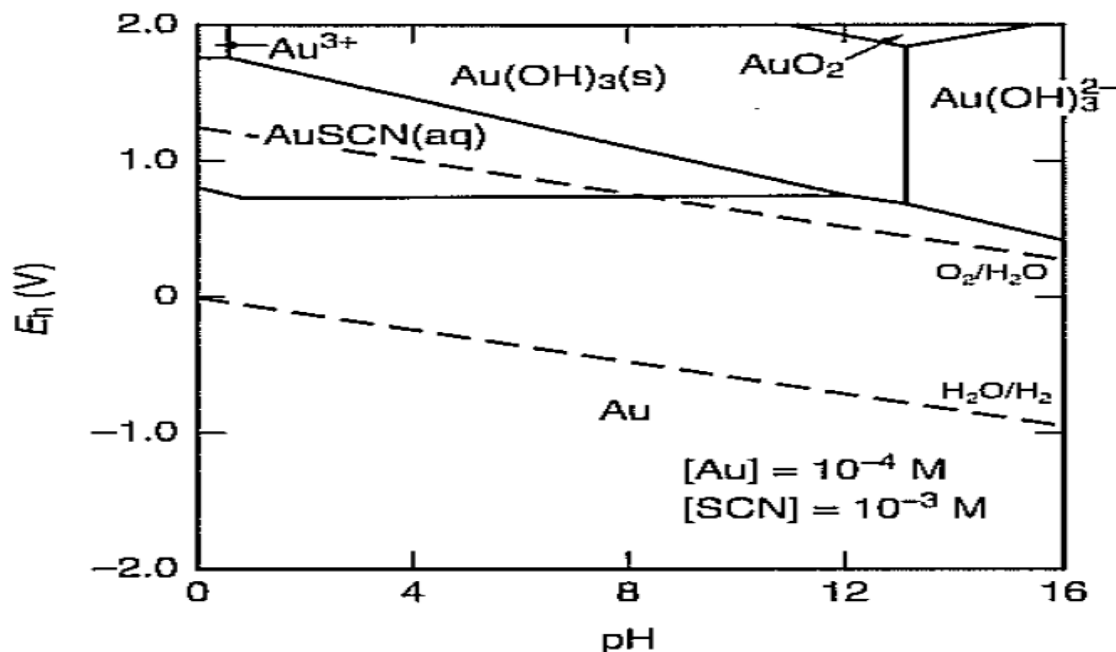


Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema Au-SCN-H₂O a 25°C.

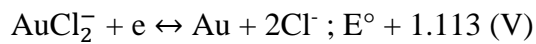
Finalmente, la combinación de lixiviantes puede producir un efecto sinérgico en la recuperación del oro y plata. La adición de pequeñas cantidades de tiourea en la solución de tiocianato puede catalizar la disolución del oro logrando beneficios significativos en la velocidad de lixiviación. Yang *et al.* (2010), encontraron una concentración óptima para la tiourea-tiocianato de 5 mM y 0.05 M respectivamente para la lixiviación del oro e indican que es posible la formación de un ligando mixto que implica la interacción de $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$ y SCN^- .

- Lixiviación con halógenos

Dentro de estos lixiviantes halógenos se encuentran el cloro (Cl), bromo (Br) y el yodo (I). La lixiviación con cloro fue ampliamente aplicada en el siglo XIX antes del proceso de cianuración para el tratamiento de minerales finos de oro y con minerales sulfurados. Donde no era fácil la concentración gravimétrica y la amalgamación (Marsden y House,

2006). Este es un método de oxidación química que es mayormente empleado en minerales carbonáceos que para minerales piríticos, ya que estos requieren condiciones de oxidación fuertes.

El oro se disuelve en una solución acuosa de cloruro para la formación de complejos con el A(I) y el Au(III)



La estabilidad del Au(III) en el complejo AuCl_4^- es fuertemente dependiente del pH y requiere altos niveles de cloro y cloruro, temperatura y el área superficial del mineral. El complejo es solo estable $\text{pH} < 3$ y una concentración superior de cloruro de sodio de 100 g/l (Aylmore, 2005). Debido a la presencia de iones cloruro no hay pasivación de superficies del oro durante la cloración (Figura 7); la desventaja principal del sistema es la alta reactividad del cloro en la relación con el sulfuro de la ganga en minerales carbonatados. Como resultado de ello, solo materiales de alta calidad pueden ser tratados por el sistema de forma económica (Sparrow y Woodcock, 1995).

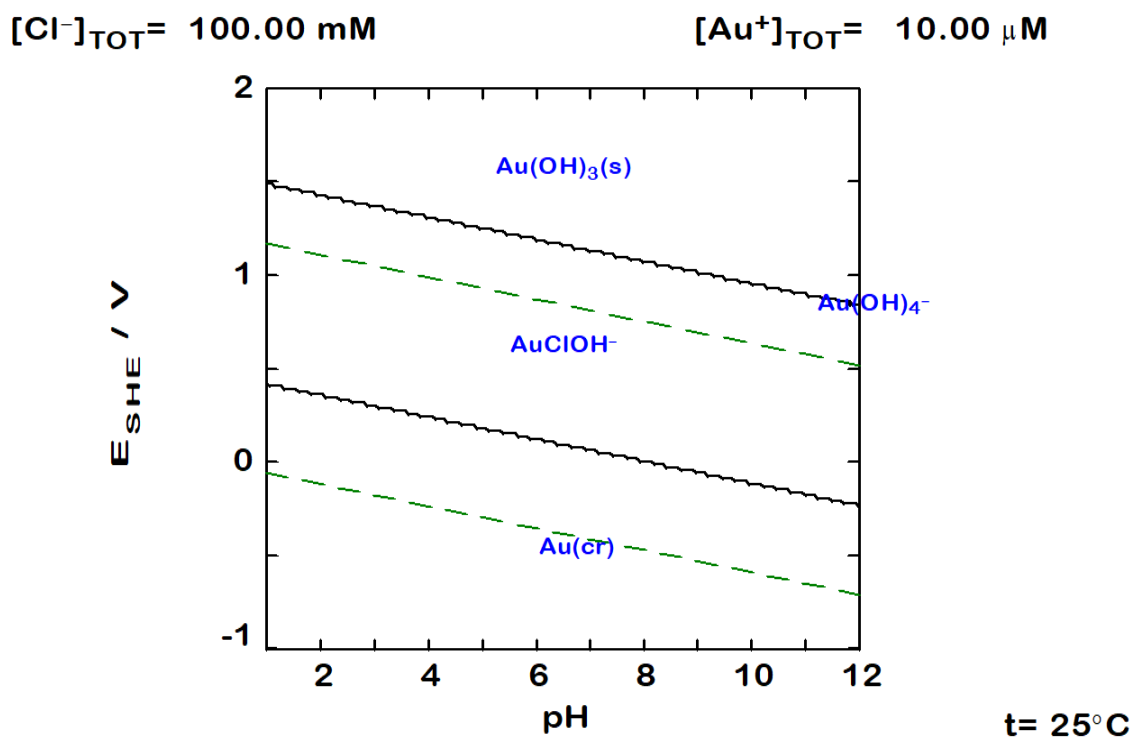


Figura 7. Diagrama Eh – pH del sistema Cl –H₂O a 25oC para 0.1 M Cl⁻ a 25°C.

- Lixiviación con tiourea

La tiourea es de color blanquecino, inodoro, de sabor amargo y es un compuesto orgánico derivado como organosulfurado, con tres grupos funcionales amino, imino y tiol con una estructura muy parecida a la urea, con un átomo de oxígeno reemplazado por uno de azufre el cual le confiere propiedades muy distintas a la urea.

El punto de ebullición es de 302 – 320 °F, se sublima en vacío, su descomposición se da en el punto de ebullición, el punto de fusión esta entre 176-178 °C.

La tiourea tiene aceptación en la extracción de metales reemplazando al cianuro en esta actividad metalúrgica, sin embargo, presenta algunos problemas de estabilidad debido a la degradación oxidativa se pueden producir especies intermedias que conducen a la formación de disulfuro de formamidina, cianamida y azufre elemental. El disulfuro de formamidina se forma a partir de la oxidación parcial de la tiourea, el cual es un agente oxidante dentro del proceso de lixiviación (Calla y Nava, 2020; Zhang *et al.*, 2022).

La Figura 8, presenta el diagrama Eh vs pH para el sistema Tiourea – Disulfuro de Formamidina – Agua a 25°C y a una concentración total de tiourea de 0.13 M, donde la tiourea es estable en un pH de 1.5 a 8, en medio ácido, la especie mayoritariamente estable es la tiourea protonada.

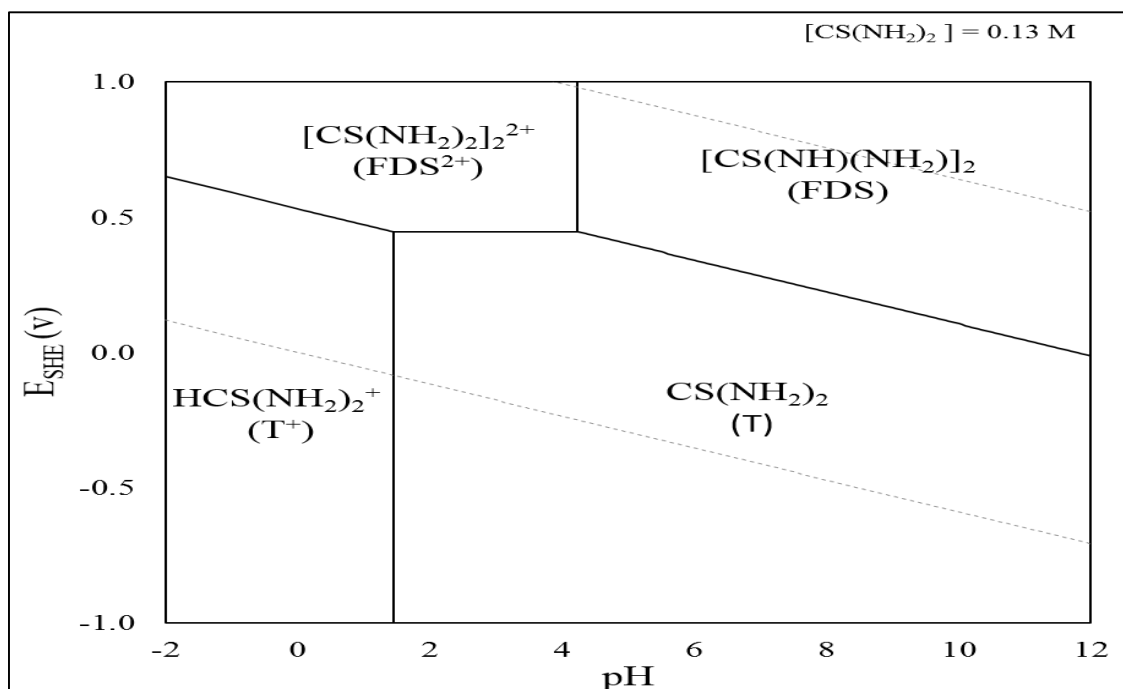
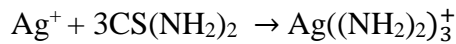


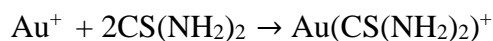
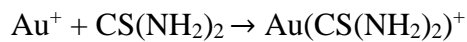
Figura 8. Diagrama Eh – pH del sistema Tiourea – H₂O a 25°C para 0.12 M Tiourea. Fuente: (Calla y Nava, 2020).

Las reacciones presentes en el proceso de recuperación de oro con tiourea se muestran a continuación:

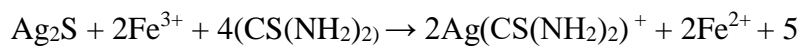
La reacción del ion plata con tiourea es la siguiente:



La reacción del ión de oro con la tiourea



Minerales de plata como la acantita, necesitan de condiciones de oxidación para la disolución del mineral en soluciones ácidas, reacción del sulfuro de plata con tiourea.



Gášpar *et al.* (1994) realizaron los diagramas Eh vs pH para el sistema Tiourea-Oro y Tiourea-Plata. En estos sistemas se observaron que un aumento considerable en las concentraciones de oro y/o plata causaba pequeñas zonas de estabilidad (observar Figura 9 y 10), además nos muestran la zona de estabilidad de los complejos tiourea-oro y tiourea-plata, en medio ácido con respecto al pH y potencial.

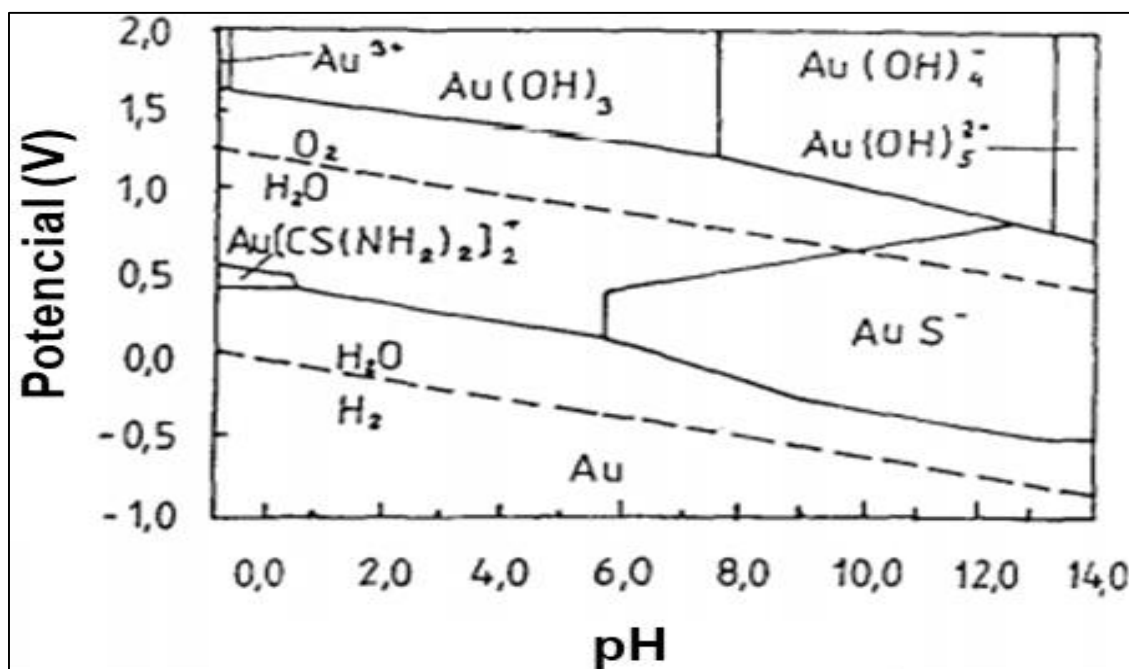


Figura 9. Diagrama Eh-pH para sistema el Tiourea - Oro; a 10^{-2} M de Tiourea y 10^{-6} M de Oro a 25°C

Fuente: (Gášpar *et al.*, 1994).

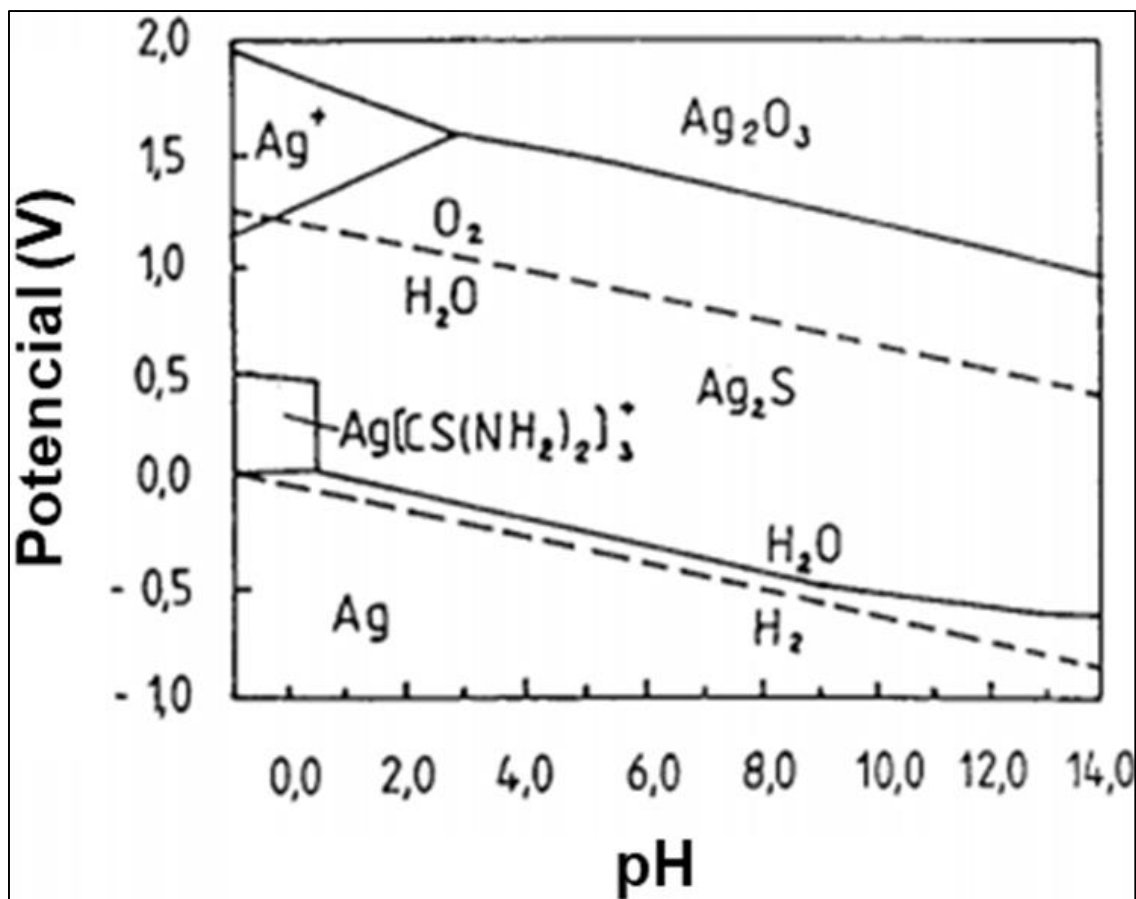
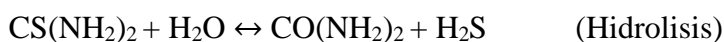


Figura 10. Diagrama Eh-pH para sistema el Tiourea - Plata; 10⁻² M de tiourea y plata 10⁻⁶ M de plata a 25°C.

Fuente: (Gašpar *et al.*, 1994).

Además, ocurren reacciones no deseadas las que consumen tiourea o sus productos intermedios

Se pierde reactivo a causa de la descomposición de tiourea a urea por hidratación y disociación:

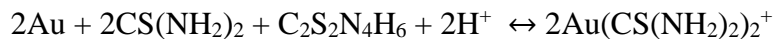


Descomposición del disulfuro de formamidina



La tiourea puede ser estabilizada por la introducción de dióxido de azufre a la solución, añadido en forma de bisulfito de sodio (Na₂S₂O₅), el cual invierte parcialmente la reacción de oxidación de la tiourea antes que el disulfuro de formamidina se oxide a azufre elemental.

Sin embargo, el disulfuro de formamidina es también capaz de oxidar al oro en las soluciones de tiourea y es considerado un buen agente oxidante para el Fe^{+3} .



Finalmente, para la extracción del oro a nivel local, nacional y mundial se realiza una serie de procesos dentro de los que podemos mencionar los gravimétricos, fisicoquímicos, amalgamación y cianuración.

1.2. Antecedentes

Es necesario mencionar que el proceso de lixiviación de los minerales es considerado como una actividad toxica y produce un efecto negativo al medio ambiente por esta razón es que se necesita encontrar alternativas menos agresivas con el entorno (Santamaría *et al.*, 2013).

Existen muchos estudios de la lixiviación de oro con agentes alternativos, el tiosulfato es uno de los agentes que se ha estudiado en los últimos años, sin embargo a la fecha su aplicación no tiene muchos adeptos a pesar que es una alternativa a considerar en relación al cianuro (Xu *et al.*, 2017).

En contraparte la recuperación de oro y plata con tiourea se producen recuperaciones más altas y mucho más rápidas que con el uso del cianuro (Hiskey, 1984).

La toxicidad de la tiourea en el ser humano y el medio ambiente es muy baja, estudios realizados indican que el ser humano al ser expuesto (78 mg/kg) a tiourea puede presentar daños en la glándula tiroidea y producir afecciones respiratorias, pero a un nivel de exposición que difícilmente se dan en el proceso y operación de procesamiento de minerales por lixiviación.

Santamaría *et al.* (2013) consideran que el proceso de lixiviación con cianuro es considerado dañino y tóxico al medio ambiente durante operatividad minera desde hace muchos años cuando no se maneja adecuadamente, ante esta problemática se busca solucionar este problema buscando otras alternativas en la lixiviación y se considera a la tiourea por ser un agente muy amigable con el medio ambiente. La lixiviación con tiourea para la extracción de oro y plata a temperatura baja disminuye imperceptiblemente sin embargo el resultado es alentador porque la velocidad de disolución es mucho más veloz,

10 veces más que el cianuro y con la opción de reducir el consumo de tiourea en el proceso (Kai *et al.*, 1997).

Gašpar *et al.* (1994) presentan la posibilidad de la recuperación y extracción de oro y plata de lodos anódicos de cobre con la elaboración de diagramas de pH vs potencial para Au-CS(NH₂)₂-H₂O y Ag-CS(NH₂)₂-H₂O, donde la lixiviación de 1 hora con concentración de tiourea de 10 g/L permiten una recuperación de oro del 99.8% con un valor del potencial redox de 500-523 mV vs SHE.

Para la lixiviación de oro con tiourea se debe tener en cuenta la concentración, velocidad de agitación y un potencial por lo menos de 300 mV vs SHE y como agente oxidante la presencia de peróxido de hidrogeno o sulfato férrico es necesaria (Guerrero, 2015). El consumo de tiourea es menor con sulfato férrico en relación con otros agentes oxidantes; el sulfato férrico aumenta la concentración de iones férricos incrementándose la extracción de oro con tiourea por tener mayor fuerza de disolución y tarda en descomponerse, el cobre por otro lado es considerado un agente oxidante nocivo para este proceso si su concentración no es monitoreada, es por ello que se recomienda un pretratamiento ácido para su control (Lacoste-Bouchet *et al.*, 1998).

Narváez y Sánchez (2013) determinan que con una solución de 2 g/L, de tiourea y 4 g/L, de sulfato férrico, se consigue un porcentaje de extracción de oro de 92% en la lixiviación de minerales auríferos y manifiestan que utilizan al sulfato férrico como oxidante y sulfato cúprico pentahidratado como catalizador oxidante.

La tiourea se puede usar en medio ácido y en medio alcalino. En medio alcalino se debe mejorar principalmente su estabilidad química, en combinación con un reactivo estabilizador se puede garantizar una alta velocidad y eficiencia en la lixiviación del oro, además de mejorar notablemente la disminución de la toxicidad al medio ambiente (Zheng *et al.*, 2006).

La diferencia de la velocidad de recuperación de oro y plata con tiourea en relación con el cianuro ha sido reportada por varios autores mostrando que la tiourea presenta una velocidad mayor que la del cianuro durante el proceso de disolución de oro. La recuperación de oro y plata en minerales auroargentíferos oxidados y sulfurados, la velocidad de disolución con tiourea es mayor que la del cianuro, con un porcentaje de disolución del oro con tiourea del 94% y para plata del 23% en un tiempo de 10 horas

para mineral oxidado y con cianuro del 88% oro y plata del 87% en un tiempo de 35 horas, para los minerales sulfurados presenta una disolución de oro de 97% y plata de 23% con tiourea y 46% oro y 12.1% plata para cianuro (Carrillo, 2013), por otro lado, (Cano, 2014) reporta la recuperación de oro de la solución con carbón activado y consigue una recuperación del 71.4% de oro en 9 horas de lixiviación y con cianuro 91.9% en 60 horas, la diferencia del 20.5% de recuperación, se relaciona con la presencia de cobre que promueve la oxidación degradativa de la tiourea.

La determinación de tiourea es un factor importante en el proceso de lixiviación de metales preciosos y se puede determinar mediante titulación con yodato de potasio (Calla y Nava, 2020), espectrofotometría UV/Vis, entre otros, las validaciones de estos métodos dependen de una curva patrón trazada a concentraciones conocidas (Camelino *et al.*, 2018).

El uso de otros agentes en conjunto con la tiourea permite en algunos casos mejorar el proceso de lixiviación, por ejemplo, (Peña y Escobar, 2016) utilizaron una combinación con tiourea y citrato a una concentración de 2 g/L de tiourea, 0.04 g/L de ácido cítrico para obtener una extracción de oro superior al 62%. La combinación de tiourea, tiocianato y férrico permite un efecto sinérgico en la disolución del oro, en comparación a cuando estas son utilizadas en forma separada (Altansukh *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2011). El uso de los polímeros con la tiourea fue estudiada por Altansukh *et al.*, (2014) donde determinan que en la lixiviación de tiourea y un polímero de organosilicio PSTM en solución de ácido nítrico con tiourea producen complejo catiónico $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ la lixiviación del oro es veloz en el sistema tiourea-sulfato de hierro absorbiendo el 94% del oro.

Para concentrados en presencia de oro refractario, la tiourea con ayuda de la biooxidación es determinante para el procesamiento de minerales concentrados de sulfuros refractarios y su considerable amigabilidad con el medio ambiente (Guo *et al.*, 2017). Durante un estudio electroquímico se indica que la lixiviación con tiourea disuelve el oro en el OCP de un electrodo de perlas de Au (111) en medio ácido; y aumentando la concentración de tiourea, se logra la disolución electroquímica de oro (Li *et al.*, 2020). Torres de la Cruz *et al.* (2012), determinan que las reacciones de los electrodos, dentro de los resultados experimentales, los mejores resultados muestran una adsorción de especies electroactivas

con un desarrollo en el equilibrio pausado de la adsorción previa a la reacción electroquímica.

Hasta el momento se presentaron casos donde la tiourea se usó en la lixiviación por agitación, la lixiviación por percolación fue estudiada por Tremblay *et al.* (1996) donde determinan que al lixiviar por percolación con tiourea permite excelentes velocidades de recuperación de oro, disminuyendo el consumo de tiourea y demostrando que el porcentaje de recuperación de oro llega a 76% y 83% con peróxido de hidrógeno y iones férricos respectivamente en 7.5 días de lixiviación.

Para la cementación de oro a partir de soluciones con iones de tiourea-oro con polvo de hierro es posible, además si el sistema no tiene ion férrico desarrolla una cinética de primer orden resultando una difusión controlada, con la presencia de ion férrico se incrementa en la solución el potencial redox y con la adición de citrato trisódico este permite notable recuperación de oro (Wang *et al.*, 2011).

a) Tratamiento estadístico

El análisis de varianza (ANOVA) compara promedios de varios tratamientos en forma simple (Gutiérrez y De La Vara, 2008) además compara diversos tratamientos determinando la igualdad de más de dos promedios y estudia dos distribuciones a más con la estadística F, esto significa que estudia efectos de más de dos "tratamientos," es decir, de la hipótesis nula (Quevedo, 2006).

Significando que las varianzas de los promedios son igual a cero ($\sigma^2_{\mu} = 0$). Este análisis de varianza estudia los promedios y analiza la varianza de las poblaciones.

Las propiedades y suposiciones son:

- En las pruebas del análisis de varianza usamos la distribución de F. Esta distribución F no es simétrica, sino sesgada, oblicua hacia la derecha.
- Los valores de F pueden ser cero o positivos, no pudiendo ser negativos.
- La prueba de hipótesis es siempre unilateral derecha.
- Siempre se da una distribución de F diferente para cada par de grados de libertad
- Las poblaciones tienen distribuciones normales.

- Las poblaciones tienen la misma varianza o desviación estándar. Cuando esta condición no es cumplida, la prueba de F no es válida. se debe de usar una prueba de hipótesis diferente.
- Las muestras son aleatorias e independientes una de la otra.

b) Diseños de análisis de varianza completamente aleatorizados

Se dan dos tipos de análisis de varianza: el diseño completamente aleatorizado y el diseño de bloque completamente aleatorizado.

En el caso del diseño completamente aleatorizado, conocido por análisis de varianza en un sentido (ANOVA de una clasificación), se asignan los tratamientos aleatoriamente a las unidades experimentales. En este diseño sacando muestras independientemente, por lo tanto, la selección de una muestra no afecta la selección de cualquier otra muestra. Para cada muestra se puede calcular el promedio, \bar{X}_j y la varianza s^2_j .

En el caso de ANOVA de diseño de bloques completamente aleatorios, es usado cuando el error experimental es grande, lo que conlleva al no rechazo de hipótesis debido a que hay mucha variación. De manera que al “bloquear” las observaciones se reduce la variación.

Una suposición importante del modelo para un diseño de bloques completos aleatorizados es que los efectos de tratamiento y de bloqueo se asume que son aditivos.

El formato de la tabla de ANOVA de un sentido completamente aleatorizado (Tabla 1):

Tabla 1

Anova

Fuente de variación	Suma de cuadrados (SS)	Grados de libertad	Cuadrado medio (MSa)	Fcalc.	Ftab.	Valor de p
Tratamientos	SSa	a - 1	$MSa = \frac{SSa}{a - 1}$	$F_c = \frac{MSa}{S_e^2}$	$F[1-\alpha; a-1, a(n-1)]$	
Error	SSe	a(n - 1)	$S_e^2 = \frac{SSe}{a(n - 1)}$			
Total	SS _t	an - 1				

Dónde: $SSa = n \sum_{y=1}^a (\bar{Y}_{i.} - \bar{Y}_{i..})^2$, $SSe = n \sum_{y=1}^a \sum_{y=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_{i.})^2$, $SSt = n \sum_{y=1}^a \sum_{y=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_{..})^2$

Dónde: a número de tratamientos y n tamaño de la muestra. Para denotar los simbolismos se usa la Tabla 2:

Tabla 2

Simbolismos

Tratamiento	1	2	...	i	...	k	Total
	Y_{11}	Y_{12}	...	Y_{1i}	...	Y_{1k}	
	Y_{21}	Y_{22}	...	Y_{2i}	...	Y_{2k}	
	
	Y_{1n}	Y_{2n}	...	Y_{in}		Y_{kn}	
Total	$T_{1.}$	$T_{2.}$...	$T_{i.}$...	$T_{k.}$	$T_{..}$
Promedio	$\bar{Y}_{1.}$	$\bar{Y}_{2.}$...	$\bar{Y}_{i.}$...	$\bar{Y}_{k.}$	$\bar{Y}_{..}$

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1. Identificación del problema

A nivel mundial, nacional y regional, se está produciendo una gran contaminación ambiental debido al uso de malas prácticas en el procesamiento de minerales para la obtención de oro utilizando principalmente cianuro, el mismo que junto con los relaves y residuos expuestos a la intemperie son dejados en el lugar o en los alrededores de la operación causando un envenenamiento de la naturaleza, produciendo enfermedades y muerte, vemos con gran preocupación la contaminación que se está produciendo en nuestra región. Ante estos acontecimientos es necesario buscar nuevas alternativas más amigables con el medio ambiente y más fáciles de manejar en el proceso de recuperación por lixiviación de minerales con contenido de oro para la obtención de este metal precioso.

Últimamente se están haciendo muchos esfuerzos en todo el mundo incluido el Perú y en particular nuestra región preocupados por los efectos nocivos que dejan el procesamiento de minerales, por lo que se decidió utilizar la tiourea como una alternativa menos contaminante en la lixiviación de minerales con contenidos de oro para la recuperación de oro en la comunidad de Cayrani sector Antuyo de Tiquillaca, Región Puno, en esta zona se explota el mineral aurífero de forma artesanal. El mineral proviene de vetas angostas de baja ley el cual es colectado y enviado para su procesamiento en algunas plantas de tratamiento de minerales ubicadas en el departamento de Arequipa.

Por lo tanto, con este trabajo se pretende implementar un método para recuperar oro de la zona de trabajo con ayuda de la tiourea en medio ácido.

2.2. Enunciados del problema

2.2.1. Problema general

¿Cómo lixiviar por agitación con tiourea en medio ácido para mejorar la recuperación de oro en la Minera Antuyo, Tiquillaca – Puno?

2.2.2. Problemas específicos

- ¿Cuál es el efecto del pH en la lixiviación por agitación de minerales para mejorar la recuperación de oro con tiourea en medio ácido?
- ¿Cuál es el efecto de la concentración de la tiourea durante el proceso de lixiviación de oro?
- ¿Cuál es el efecto del tiempo sobre la lixiviación de oro con tiourea?

2.3. Justificación

La presente investigación se debe principalmente a la necesidad de la implementación de alternativas con urgencia para el tratamiento de minerales con resultados óptimos y rentables, que eviten dañar más el medio ambiente por lo que utilizamos a la tiourea para demostrar que su intervención en el procedimiento de lixiviación de minerales de oro beneficia el proceso de recuperación de oro a partir del procesamiento de minerales auríferos en la región Puno protegiendo al medio ambiente, entorno y la vida humana.

2.4. Objetivos

2.4.1. Objetivo general

Como resultado de la utilización de agentes lixiviantes muy complicados, agresivos con el medio ambiente y altamente riesgoso en su manejo como el cianuro, utilizamos la tiourea definiendo como objetivo general lo siguiente:

Recuperación de oro mediante lixiviación por agitación con tiourea en medio ácido en la Minera Antuyo, Tiquillaca – Puno.

2.4.2. Objetivos específicos

- Determinar el efecto del pH en la lixiviación por agitación de minerales de oro con tiourea.

- Evaluar el efecto de la concentración de la tiourea en la recuperación de oro.
- Determinar el efecto del tiempo de lixiviación por agitación en la recuperación de oro con tiourea.

2.5. Hipótesis

La propuesta de nuestra investigación considera lo siguiente:

2.5.1. Hipótesis general

La lixiviación por agitación con tiourea en medio ácido permite la recuperación de oro en la minera Antuyo, Tiquillaca – Puno.

2.5.2. Hipótesis específicas

- Con el pH adecuado se consigue una reducción del tiempo de la lixiviación por agitación de minerales de oro con tiourea.
- Con el incremento de la concentración de tiourea se incrementa la recuperación de oro.
- Con un tiempo de agitación adecuado la lixiviación de oro con tiourea se incrementa y permite una reducción del consumo de tiourea.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Lugar de estudio

El lugar de donde proviene las muestras de mineral para la investigación está ubicado en la comunidad de Cayrani sector Antuyo en el distrito de Tiquillaca Región Puno, en este lugar la población se dedica a la agricultura y ganadería, además es importante señalar que un reducido grupo de pobladores se dedica a la minería. Todo el desarrollo experimental del trabajo de investigación se desarrolló en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería Geológica y Metalúrgica de la Universidad Nacional del Altiplano.

3.2. Población

Se seleccionaron muestras de diferentes lugares del sector Antuyo de tamaño y granulometría gruesa mediante un muestreo aleatorio no probabilístico simple a un volumen de 12 kilogramos, la misma que fue tratada por reducción de tamaño y pulverizado en cantidad suficiente para los análisis de caracterización por vía seca, difracción de rayos X y microscopia de barrido electrónico.

3.3. Muestra

La muestra del mineral fue pulverizada a malla -200/+325 en un total de 6 kilogramos, las pruebas se realizaron utilizando soluciones de tiourea a tres diferentes concentraciones (0.0625 M, 0.125 M y 0.25 M) con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración de tiourea sobre el porcentaje de recuperación de oro, el pH se ajustó con ácido sulfúrico diluido a diferentes valores (1, 2 y 3) con la finalidad de evaluar su efecto en la recuperación de oro con tiourea, finalmente se evalúa el tiempo de lixiviación con el

porcentaje de recuperación de oro y consumo de tiourea con la finalidad de evaluar su estabilidad química (Figura 11).

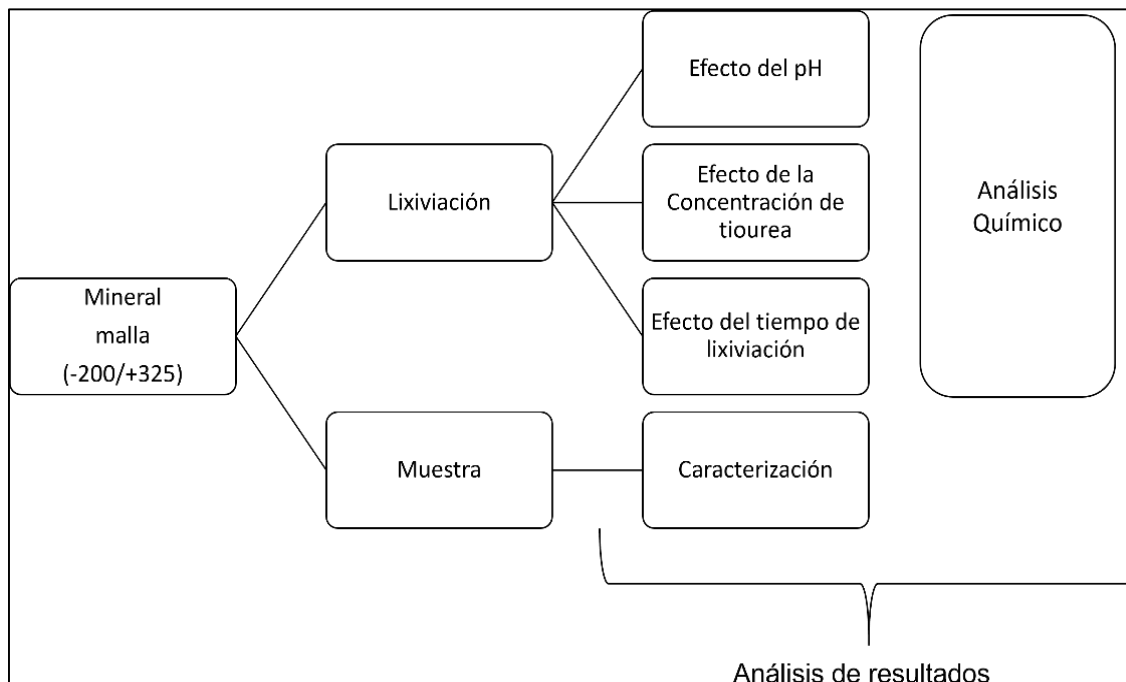


Figura 11. Diagrama de bloques.

3.4. Método de investigación

Se preparó la solución de tiourea en un volumen de un litro para cada concentración (0.0625, 0.125 y 0.25 M). Las pruebas de lixiviación se realizaron con quince gramos de mineral y doscientos cincuenta mililitros de solución lixivante en un vaso pírrex® de un volumen de seiscientos mililitros (60 g/L), la velocidad de agitación del reactor se fijó a mil revoluciones por minuto (Figura 12).



Figura 12. Agitador múltiple

Seguidamente se determinó los valores del pH, temperatura y se midió potencial oxido-reducción del sistema; el pH se fijó a valores de 1, 2, 3 de acuerdo con cada prueba. Para cada prueba de lixiviación se tomaron alícuotas a los 5, 30, 60, 90, 120 minutos. Finalmente se regula el pH ajustando si es necesario, además se registra el potencial oxido-reducción con un electrodo de plata/cloruro de plata (Figura 13).

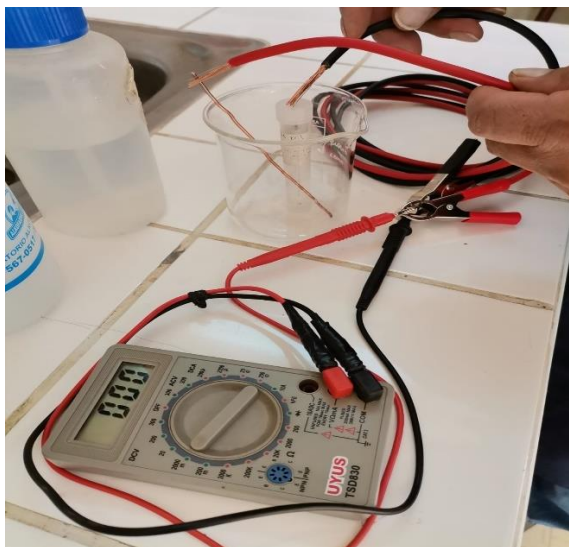


Figura 13. Medición del potencial

Para la cuantificación de tiourea libre en solución se efectuó por titulación con yodato de potasio como agente oxidante y almidón como indicador. Se usó una alícuota de 2 mL. de muestra, 6 mL. de ácido sulfúrico al 1 M y dos gotas de almidón al 2% (Figura 14).



Figura 14. Titulación de tiourea.

Para la cuantificación de metales en solución se determinó por espectroscopia de absorción atómica.

3.5. Descripción detallada de métodos por objetivos específicos

- Para determinar el pH adecuado en la lixiviación por agitación en el mineral de oro con tiourea en medio ácido se logra con el ajuste del pH hasta obtener el nivel predeterminado de pH 1.0, 2.0 y 3.0
- Para evaluar el efecto de la concentración de tiourea se usan tres concentraciones de tiourea, 0.0625 M, 0.125 M y 0.25 M (Tabla 3).
- Las pruebas de lixiviación se realizaron en un tiempo de agitación de 120 minutos y se toman 6 muestras a 0 minutos, 5 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 90 minutos, y 120 minutos, el sistema tienen una velocidad de agitación constante de 1000 rpm.

a) Diseño experimental

Para el desarrollo del diseño experimental se utilizó el diseño factorial 3^k donde $k=3$ (Tabla 3), este diseño es parecido al que se utiliza en las factoriales 2^k . Los diseños factoriales 3^3 los efectos principales tienen 2 grados de libertad (gl), las interacciones dobles 4 gl, las interacciones triples 8 gl y así de manera sucesiva. Dado que el número de gl en cada caso es distinto, resulta imposible tener efectos principales completamente confundidos con interacciones de diferente grado.

Tabla 3

Factores y sus valores en cada nivel

Factores	Niveles			% Recuperación	Consumo de Tu
	Bajo	Medio	Alto		
	1	2	3		
pH	1	2	3	Y1	Y2
Tu: Consumo de tiourea, ppm	0.0625	0.125	0.25		
T: tiempo, min	30	60	90		

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de la muestra

La caracterización de la muestra utilizada en el estudio se caracterizó por difracción de rayos X, mostrando que dentro de los minerales cristalinos se encuentran plagioclasa 36%, moscovita 25%, feldespato 20%, calcita 3% y finalmente pirita 16% (Tabla 4); estos resultados se corroboran con el análisis de microscopía de barrido electrónico (MEB) y análisis puntual de la muestra (Figura 15), en la Figura 1a presenta la muestra de cabeza analizada y en los análisis puntuales en las Figuras 15b a 15c, en la Figura 15b se muestra la presencia de Fe y S denotando la presencia de pirita, en la 15c se muestra la presencia de Si, Al, Na, y O, mostrando la presencia del feldespato y finalmente en la Figura 15d con una composición de Fe, S, y Mg que manifiesta la presencia de pirita con contenidos de magnesio.

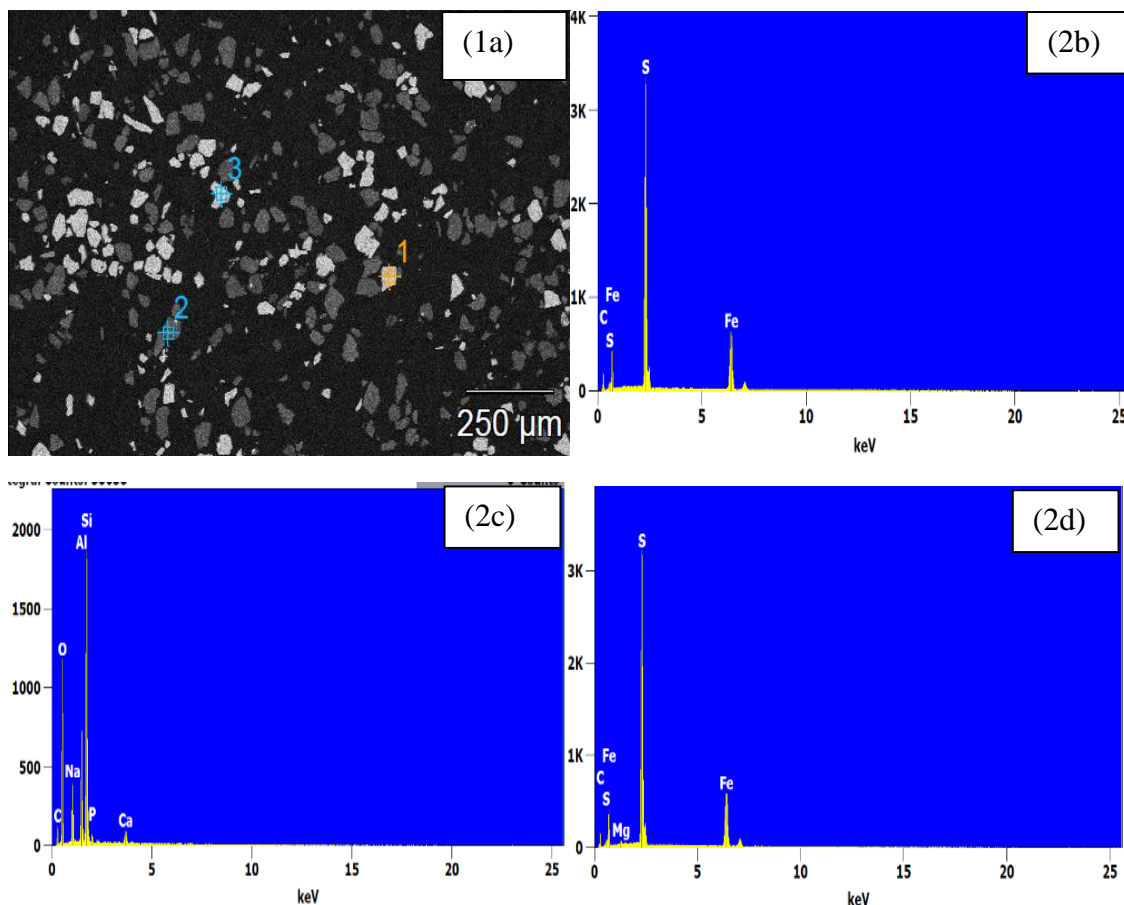


Figura 15. Análisis por microscopía de barrido electrónico de la muestra de cabeza y análisis de determinación puntual (a) muestra, (b) punto 1, (c) punto 2 y (d) punto 3.

Tabla 4

Composición mineralógica de la muestra

Especie	%
Plagioclasa	36
Moscovita	25
Feldespatos	20
Pirita	16
Calcita	3

Para la determinación del oro se utilizó el método de ensayo de fuego y se determinó una ley de 3.88 g/t y para los demás elementos mediante la digestión ácida por análisis multi-elemental por plasma de acoplamiento inductivo junto a un espectrofotómetro de emisión

óptico (ICP-OES) se determinó las leyes cobre 0.41% y hierro con una concentración de 1.10%.

Tabla 5

Concentración de oro, cobre y hierro en el mineral de cabeza

	g/t		% wt	
Elemento	Au	Fe	Cu	
Composición	3.88	1.10	0.41	

Es importante señalar que a pesar de la concentración del oro (3.88 g/t) en la muestra de cabeza no se logró observar su presencia por microscopia de barrido electrónico y difracción de rayos X debido a la sensibilidad de método, el cual requiere una concentración igual o mayor del 15% para su observación.

4.2. Pruebas de lixiviación

Para las pruebas de lixiviación se seleccionaron los parámetros descritos en la sección 3.4 (método de investigación) con la finalidad de encontrar los parámetros adecuados para obtener una mayor disolución de oro a partir del mineral presentado en este estudio.

4.2.1. Efecto de la concentración de tiourea a pH 1

La Figura 16, muestra que la recuperación de oro a pH 1 a tres diferentes concentraciones de tiourea (0.0625, 0.125 y 0.25 M). A una concentración de tiourea de 0.0625 M se tiene una menor recuperación de oro (69%) comparado a la concentración de 0.125 y 0.25 M con una recuperación de 90% y 100%, respectivamente en un tiempo de 120 minutos. Por otro lado, a los 90 minutos se presenta un 73% a 0.0625 M, 90% a 0.125 M y 100% para una concentración de tiourea de 0.25 M, es importante mencionar que a una mayor concentración de tiourea se presenta una mayor recuperación de oro en la solución (Figura 16), este comportamiento está relacionado a la capacidad de formar complejos estables de la tiourea con el oro en medio ácido.

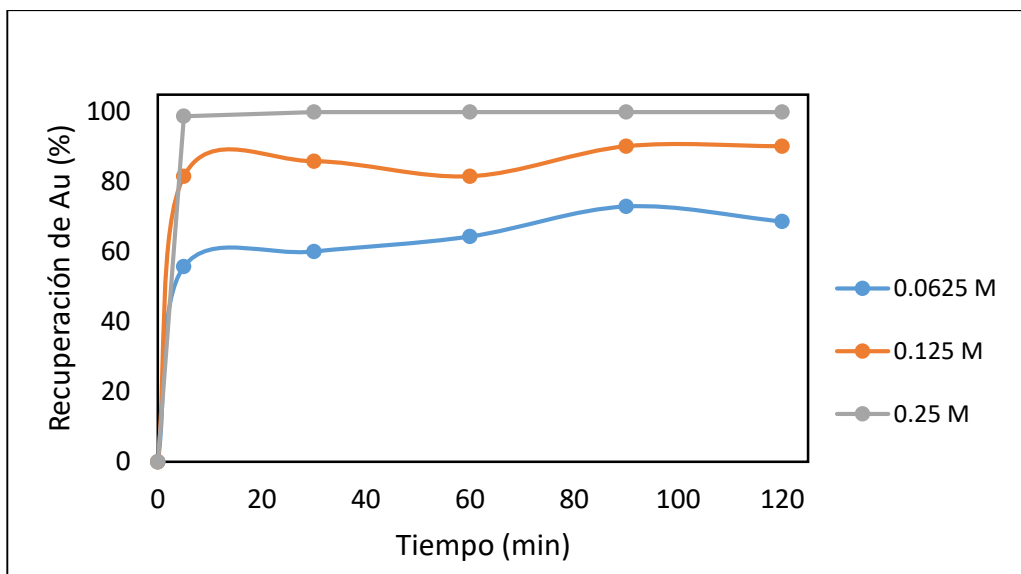


Figura 16. Recuperación de oro a pH 1 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.

La Figura 17, muestra que el comportamiento del potencial oxido-reducción en relación a la concentración de tiourea a 0.0625 M, 0.125 M y 0.25 M, donde se puede observar que a una mayor concentración de tiourea, el valor del potencial disminuye, por ejemplo a una concentración de 0.25 M y 0.125 M de tiourea el potencial de sistema se mantiene a 0.22 V vs SHE y cuando la concentración disminuye a 0.0625 M el potencial se incrementa a 0.32 V vs SHE, este valor es coherente con la naturaleza reductora de la tiourea en este medio, por lo tanto, a una mayor concentración de tiourea el potencial del sistema disminuye.

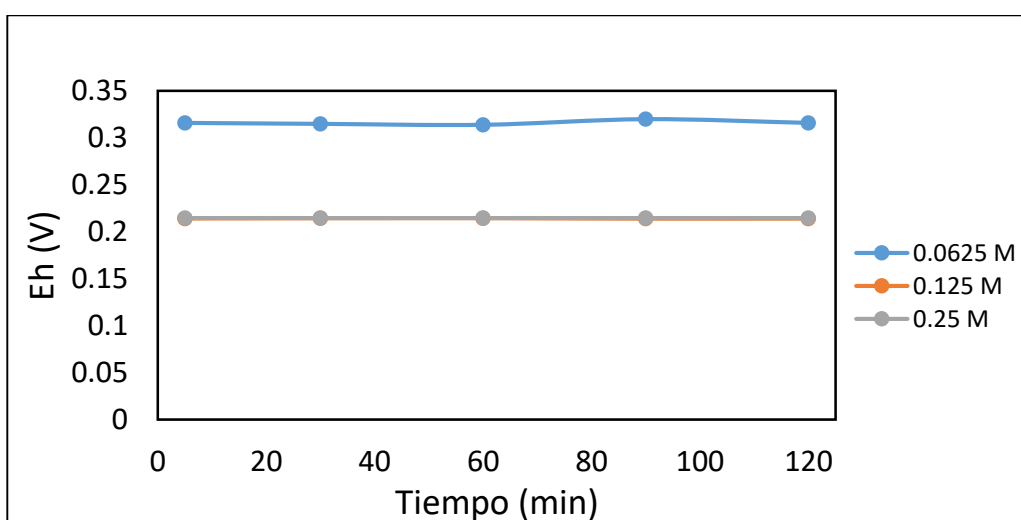


Figura 17. Potencial oxido-reducción del sistema a pH 1 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.

La Figura 18 nos muestra que la concentración de la tiourea se mantiene constante después de los 5 min de iniciado la prueba de lixiviación, el consumo inicial está relacionado al grado de disolución del oro, para evaluar el efecto del pH sobre la concentración de tiourea se tiene que a una concentración inicial de 0.25 M al final de la prueba se tienen un 87%, 83% y 76% de tiourea a una concentración de 0.25 M, 0.125 M y 0.0625 M respectivamente, permitiendo definir que a una mayor concentración de tiourea se tienen una mayor estabilidad de sistema y por lo tanto una mayor concentración de tiourea.

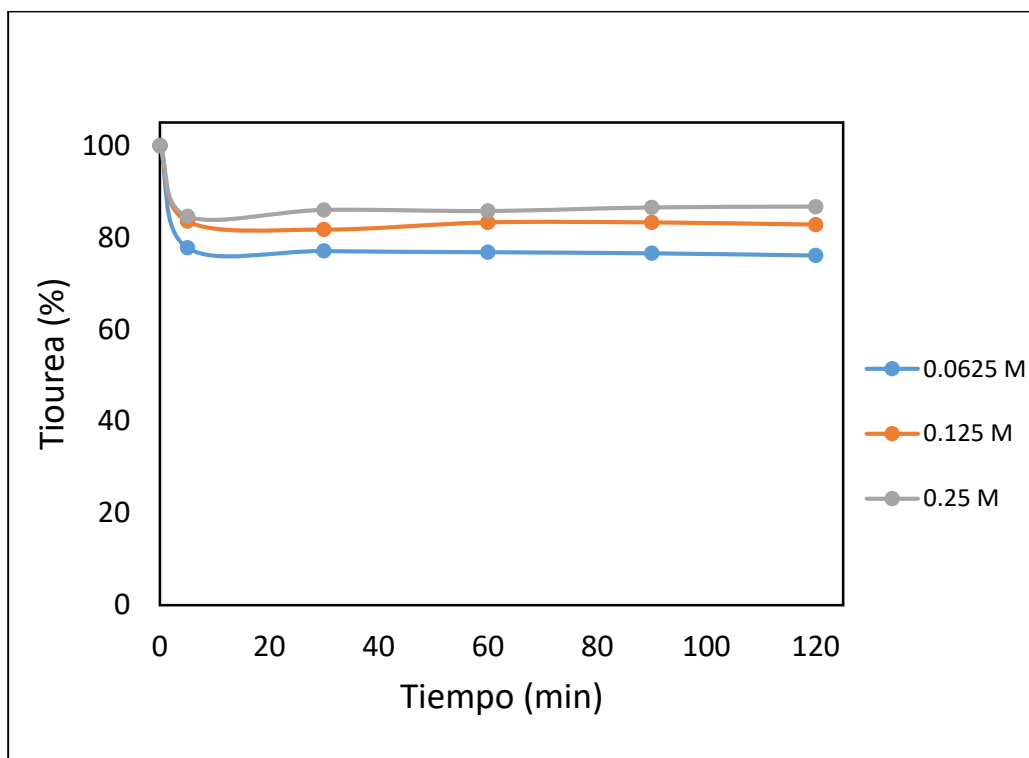


Figura 18. Concentración de tiourea a pH 1 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.

La Figura 19. presenta el consumo de tiourea a pH 1 y 120 minutos de lixiviación con concentración de 0.25 M, 0.125 M, 0.0625 M se tiene un consumo de 3090, 1785, y 1138 ppm respectivamente a los 120 minutos de iniciada cada prueba, por lo tanto, a una mayor concentración de tiourea tenemos un mayor consumo de tiourea relacionado a la extracción de oro del mineral, por lo que al incrementar la concentración de tiourea se reduce la selectividad del proceso generando un mayor consumo de tiourea.

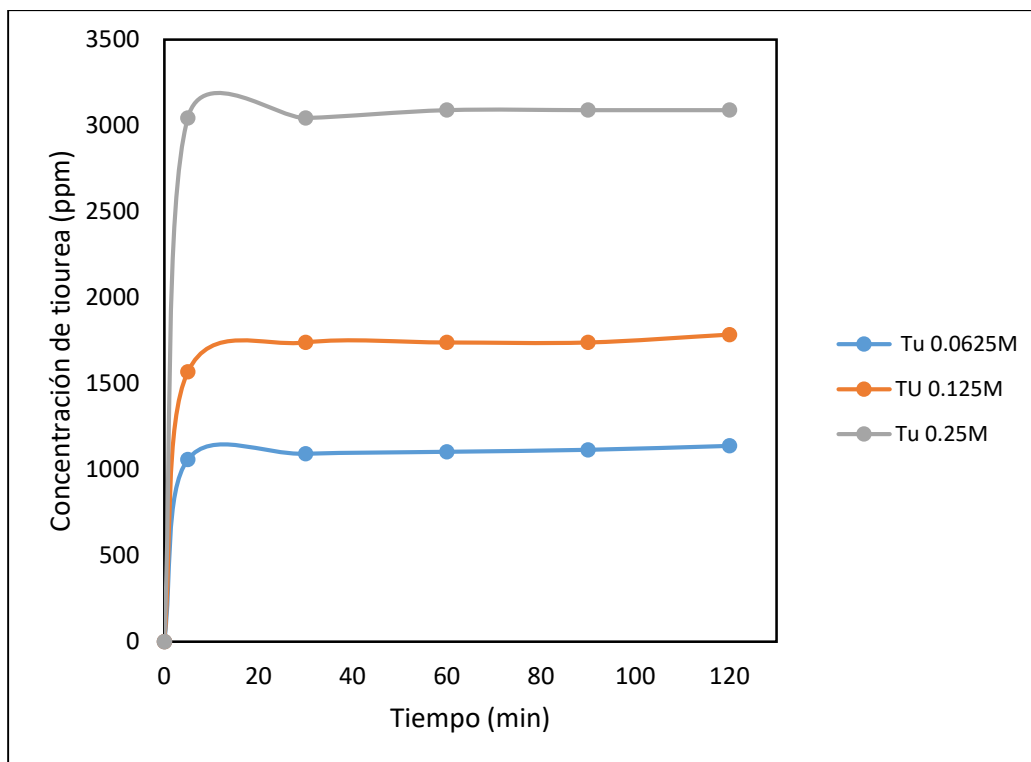


Figura 19. Consumo de tiourea a pH 1 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.

4.2.2. Efecto de la concentración de tiourea a pH 2

La Figura 20, muestra que la recuperación de oro a pH 2 a tres diferentes concentraciones de tiourea 0.0625, 0.125 y 0.25 M, a este valor de pH podemos observar que a medida que la concentración de tiourea se incrementa, el porcentaje de recuperación de oro se ve favorecido, sin embargo después de los 10 min de iniciado cada prueba podemos observar una inestabilidad en relación al porcentaje de recuperación de oro este efecto está relacionado a las especies de tiourea presentes en la solución, de acuerdo a la Figura 11, se muestra que a pH 2 se tiene una menor cantidad de tiourea ácida (HTu^+), el cual tiene una mayor capacidad de reaccionar con el oro presente en el mineral, por ejemplo a una concentración de tiourea de 0.0625 M, 0.125 M y 0.25 M se tiene una recuperación de oro de 47%, 64% y 86%, respectivamente en un tiempo de 5 minutos, después de este tiempo viene la etapa de inestabilidad química del proceso relacionado a la capacidad de formar complejos estables de la tiourea con el oro en medio ácido.

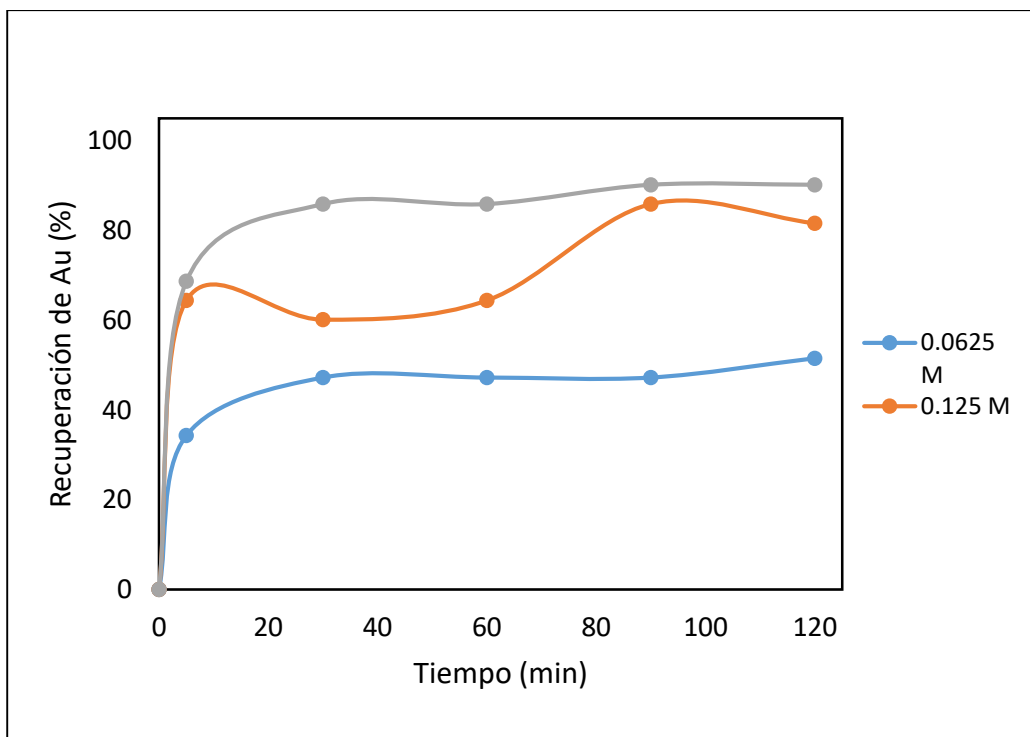


Figura 20. Recuperación de oro a pH 2 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.

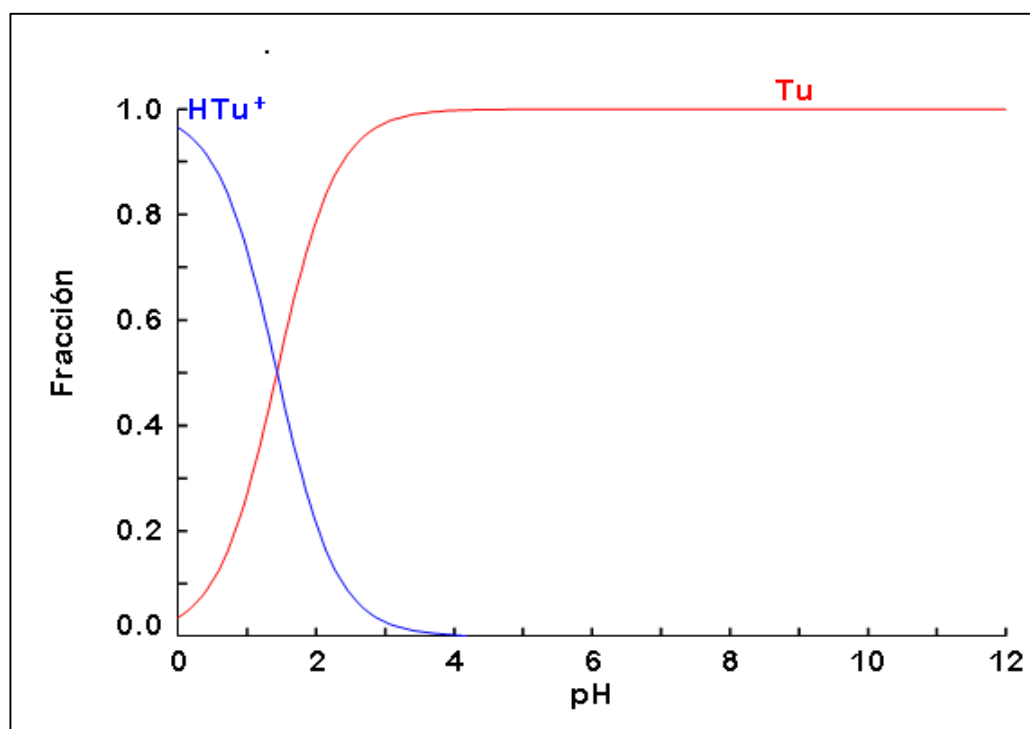


Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema tiourea-agua a 25°C.

La Figura 22, nos muestra que el comportamiento del potencial oxido-reducción en relación a la concentración de tiourea a 0.0625 M, 0.125 M y 0.25 M, donde observamos que a una mayor concentración de tiourea, el valor del potencial

disminuye, por ejemplo a una concentración de 0.25 M de tiourea el potencial de sistema se mantiene a 0.33 V vs SHE, y cuando la concentración disminuye a 0.0625 M y 0.125 M el potencial disminuye a 0.21 V vs SHE, evidenciando una vez más el carácter reductor de la tiourea. La Figura 23 muestra que a 0.25 M, 0.125 M, y 0.0625 M la tiourea se mantiene constante a 97.32%, 93.36% y 83.52% respectivamente a los 120 min, este comportamiento demuestra la estabilidad de la tiourea en este medio.

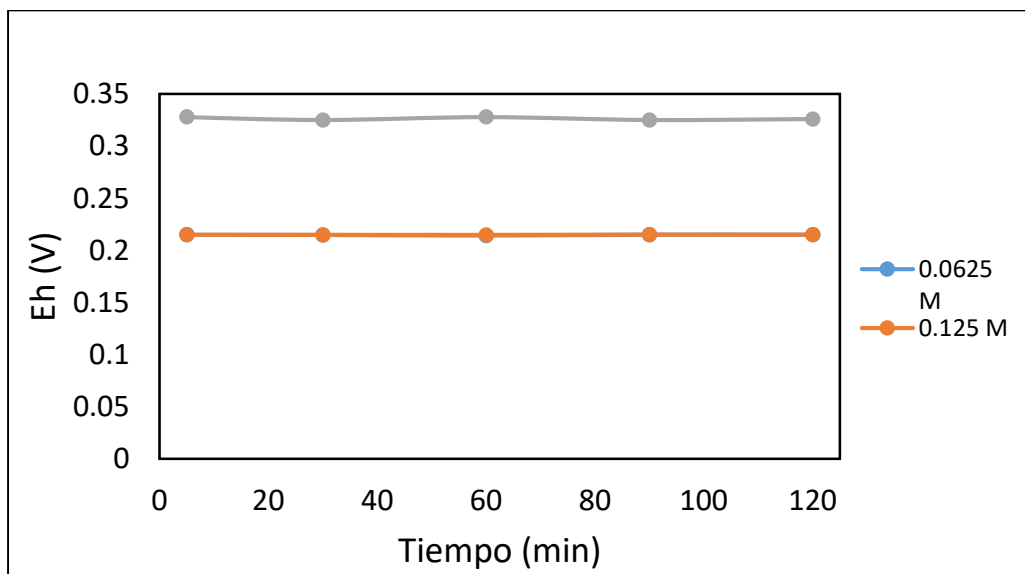


Figura 22. Potencial oxido-reducción del sistema a pH 2 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.

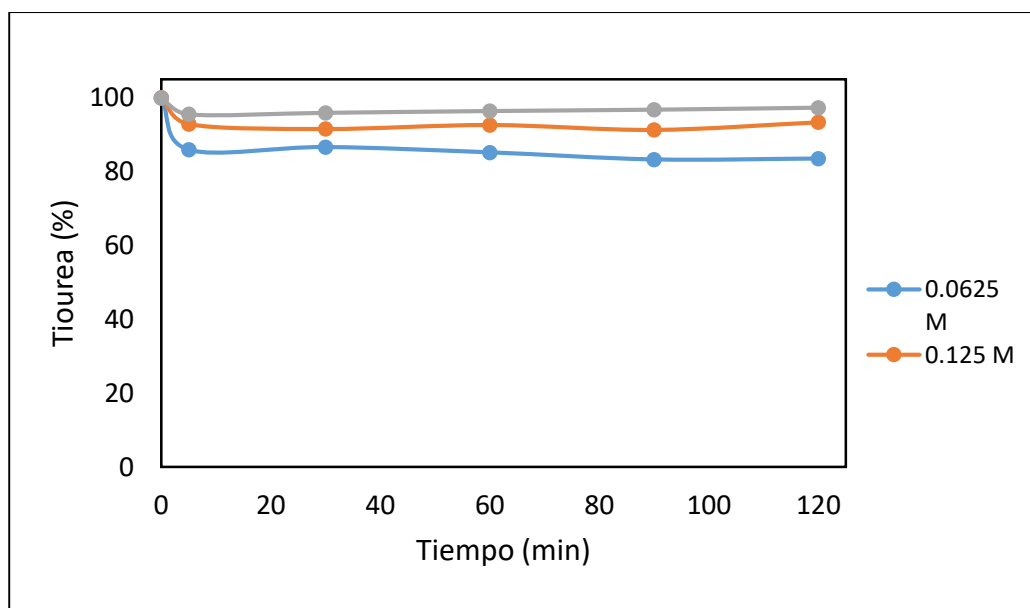


Figura 23. Concentración de tiourea a pH 2 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.

Figura 24, presenta el consumo de tiourea a diferente concentración de tiourea durante los 120 minutos de lixiviación, se tiene un consumo de 928.62, 852.51, 829.67 ppm de tiourea a concentración de tiourea 0.125, 0.25, y 0.0625 M respectivamente por lo que podemos relacionar la recuperación de oro con el consumo de tiourea, por ejemplo, si se tienen un consumo 928.62 ppm de tiourea se alcanza una recuperación de oro del 85.91% a los 90 min de iniciado la prueba a 0.125 M.

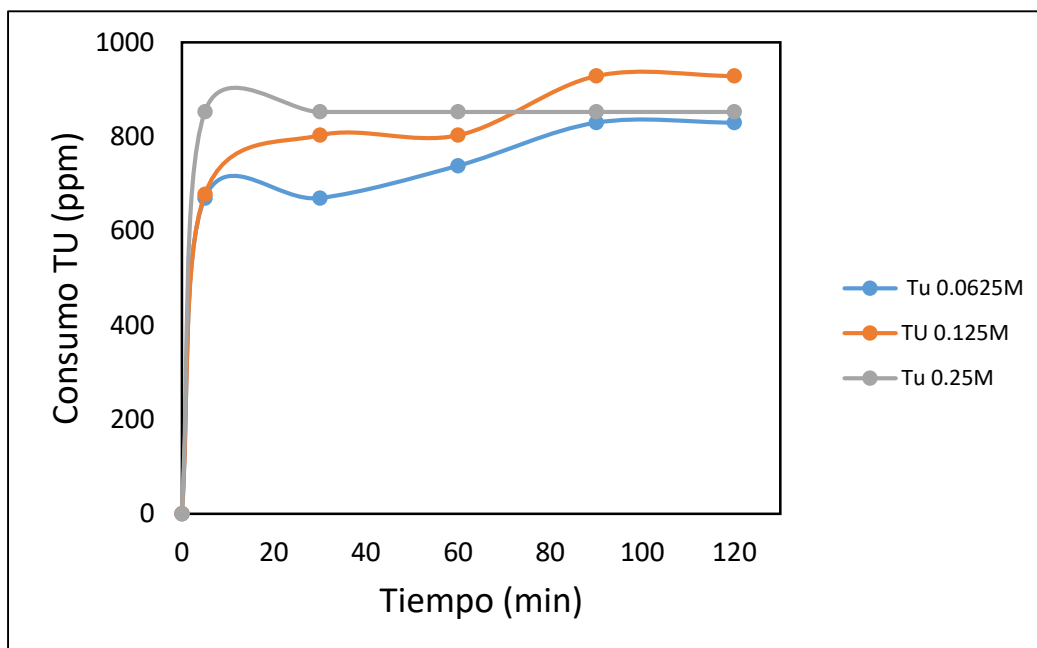


Figura 24. Consumo de tiourea a pH 2 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.

4.2.3. Efecto de la concentración de tiourea a pH 3

La Figura 25, muestra que la recuperación de oro a pH 3 a tres diferentes concentraciones de tiourea 0.0625, 0.125 y 0.25 M, a este valor de pH se tiene las recuperaciones de oro más bajas a en relación con los otros valores de pH ensayados por ejemplo se alcanza el 100%, 90% a pH 1 y 2 respectivamente a una concentración de 0.25 M y solo el 82% a pH 3, además a este valor de pH se muestra una inestabilidad del sistema a una concentración de 0.125 M donde se tiene una recuperación ascendente en los primeros minutos hasta los 60 min donde se alcanza el valor máximo (85.91%) luego se presenta un disminución de la recuperación el cual está relacionado a la inestabilidad química de la tiourea y la reducción de la presencia de la tiourea ácida como se muestra en el diagrama de distribución de especies para el sistema tiourea-agua a 25°C (Figura 21).

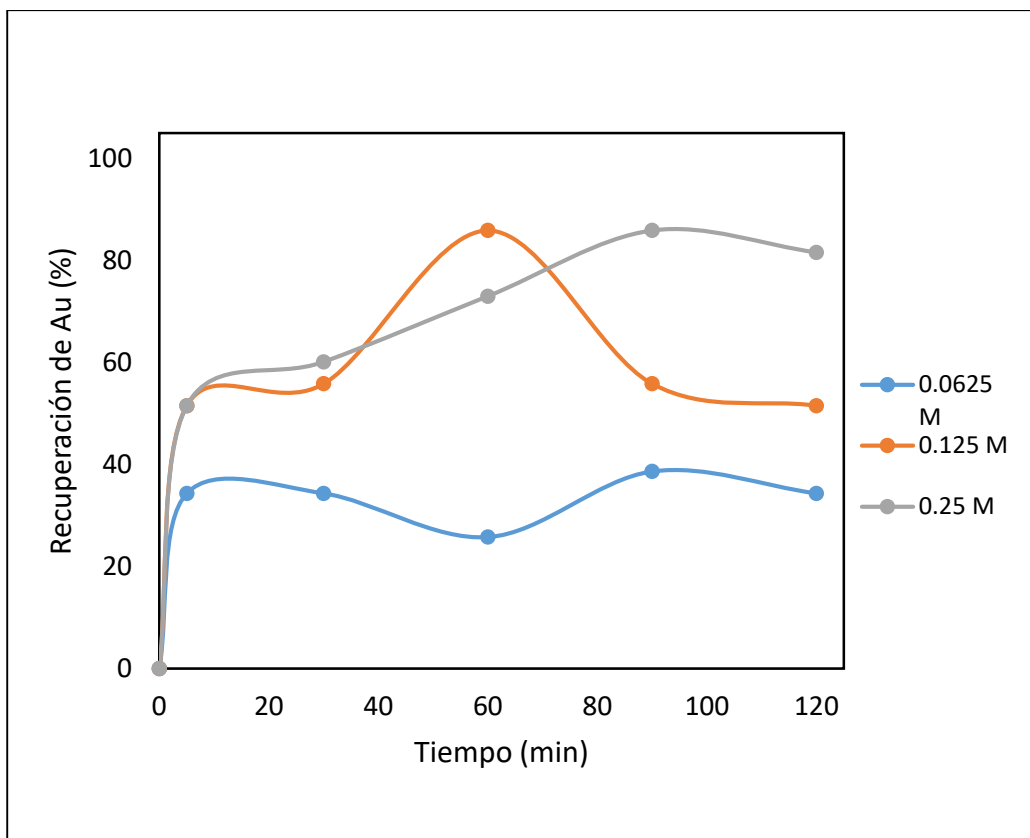


Figura 25. Recuperación de oro a pH 3 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.

El comportamiento del potencial oxido-reducción a 0.25 M de tiourea el potencial de sistema se mantiene a 0.33 V vs SHE, y cuando la concentración disminuye a 0.0625 M y 0.125 M el potencial disminuye a 0.22 y 0.30 V vs SHE, respectivamente por la recuperación lo cual reafirma el carácter reductor del sistema.

La Figura 26a y 26b muestran el efecto del pH sobre la concentración de tiourea y consumo de tiourea respectivamente a 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea, donde la concentración de tiourea a estas concentraciones se mantiene constante a 98%, 95% y 88% para cada concentración, con un consumo de tiourea 871.54, 681.24 y 669.83 ppm, es decir a una mayor concentración de tiourea se tiene un menor porcentaje de descomposición, pero un mayor consumo de tiourea, este comportamiento está relacionado a la formación de complejos estables entre oro-tiourea y otras especies liberadas del mineral a la solución.

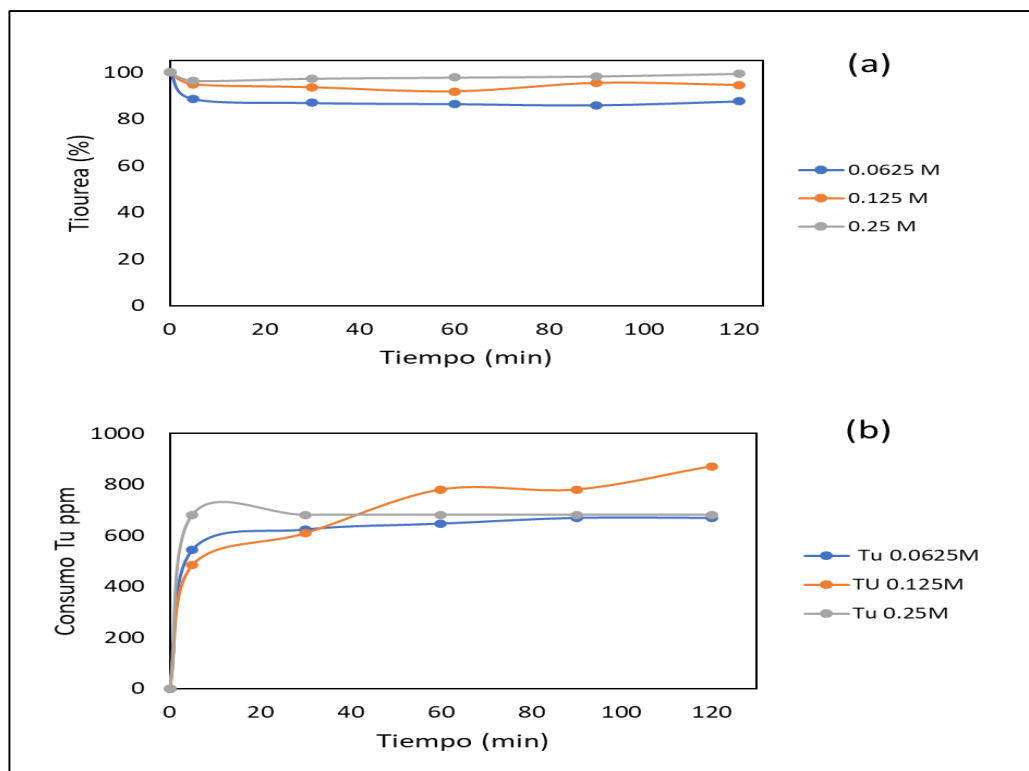


Figura 26. a) Concentración de tiourea a pH 3, b) Consumo de tiourea a pH 3 a una concentración de 0.25, 0.125 y 0.0625 M de tiourea.

4.2.4. Efecto del pH a diferente concentración de tiourea

Figura 27 muestra el efecto del pH y la concentración de tiourea sobre el porcentaje de recuperación de oro, % de tiourea, consumo y potencial del sistema. La Figura 27a muestra que a 0.25 M de tiourea es posible recuperar el oro en un 100% en los primeros 5 min a pH 1, si el valor de pH se incrementa a pH 2 y 3 para este tiempo (5 min) la recuperación de oro disminuye a 82% y 56% respectivamente, este comportamiento está relacionado con la facilidad de formar complejos estables entre la tiourea y el oro en el medio ácido del sistema propuesto con respecto al potencial (Figura 27d) a menor pH el potencial del sistema disminuye mostrando la capacidad reductora de la tiourea. La Figura 27b y 27e muestra el comportamiento de la extracción de oro y el potencial del sistema, respectivamente en relación al tiempo a diferentes valores de pH a una concentración de 0.125 M donde se muestra un efecto similar que el caso anterior es decir a un menor valor de pH se tiene una recuperación alta de oro a partir del mineral, por ejemplo a los 120 minutos de iniciado la prueba se tienen recuperaciones del 90%, 82% y 52% de oro a pH 1, 2 y 3 respectivamente; en este

caso se puede observar una disminución de la cantidad de oro con respecto al caso anterior el cual está relacionado con la cantidad de tiourea presente en el sistema, por lo tanto se puede decir que a una mayor concentración de tiourea en el sistema se obtendrá una cinética de disolución de oro más alta (Figura 27b y 27e), sin embargo, se puede observar a pH 3 la inestabilidad del sistema relacionado a la estabilidad de la tiourea con respecto al pH (Figura 21). Este comportamiento es constante cuando la concentración de tiourea se reduce a 0.0625 M donde se obtienen recuperaciones del 69, 52 y 35% de oro a pH 1, 2 y 3 respectivamente (Figura 27c), es decir a una menor concentración de tiourea el porcentaje de disolución del oro disminuye, para el potencial del sistema observamos que de un mayor pH a más bajo el potencial del sistema se incrementa, este comportamiento está relacionado a la presencia o liberación de iones oxidantes del mineral a la solución.

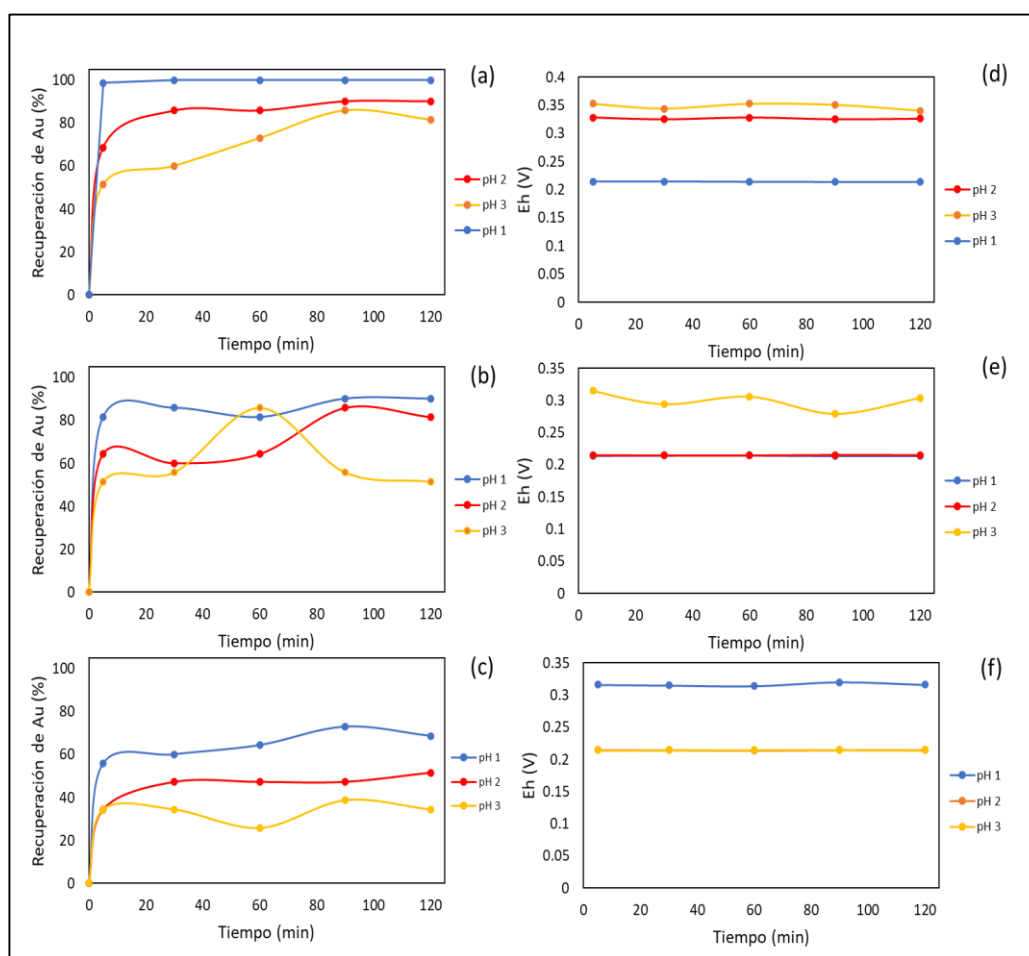


Figura 27. Efecto del pH en la recuperación de oro y potencial a una concentración de tiourea de (a) y (d) 0.25 M, (b) y (e) 0.125 M y (c) y (f) 0.0625 M, respectivamente.

La Figura 28 presenta el porcentaje de tiourea presente y el consumo de la tiourea en relación con la concentración de tiourea inicial y el pH del sistema. La Figura 28a y 28c presentan el % de tiourea y consumo a una concentración inicial de 0.25 M, es necesario recordar que en estas pruebas se obtuvieron las recuperaciones de oro más altas (100%, 91% y 81% a pH 1, pH 2 y pH 3, respectivamente) por lo que se puede relacionar que para conseguir a una mayor liberación de oro es necesario una concentración de tiourea alta, pero bajo estas condiciones se tiene un consumo de tiourea alto (3090, 850, 680 ppm a pH 1, pH 2 y pH 3, respectivamente), el elevado consumo de tiourea está relacionado a la formación de complejos con otros metales en solución por lo tanto bajo estas condiciones se pierde la selectividad del proceso propuesto; por lo que es necesario reducir la concentración de tiourea a 0.125 M (Figuras 28a y 28c) donde se puede observar que el porcentaje de tiourea se mantiene constante a lo largo de la prueba, sin embargo cuando se evalúa el consumo podemos observar que a un menor pH se tiene un mayor consumo de la tiourea libre (1785, 871, 871 ppm de Tu a pH 1, pH 2 y pH 3 respectivamente), debido al reducido consumo de tiourea a pH 2 (871 ppm) y una recuperación del 82% a los 120 min esta es una opción interesante para el sistema donde se tiene un potencial controlado, estabilidad de la tiourea y una recuperación constante, a estas condiciones se tienen las especies de Au-Tu en forma estable (Figura 29) .

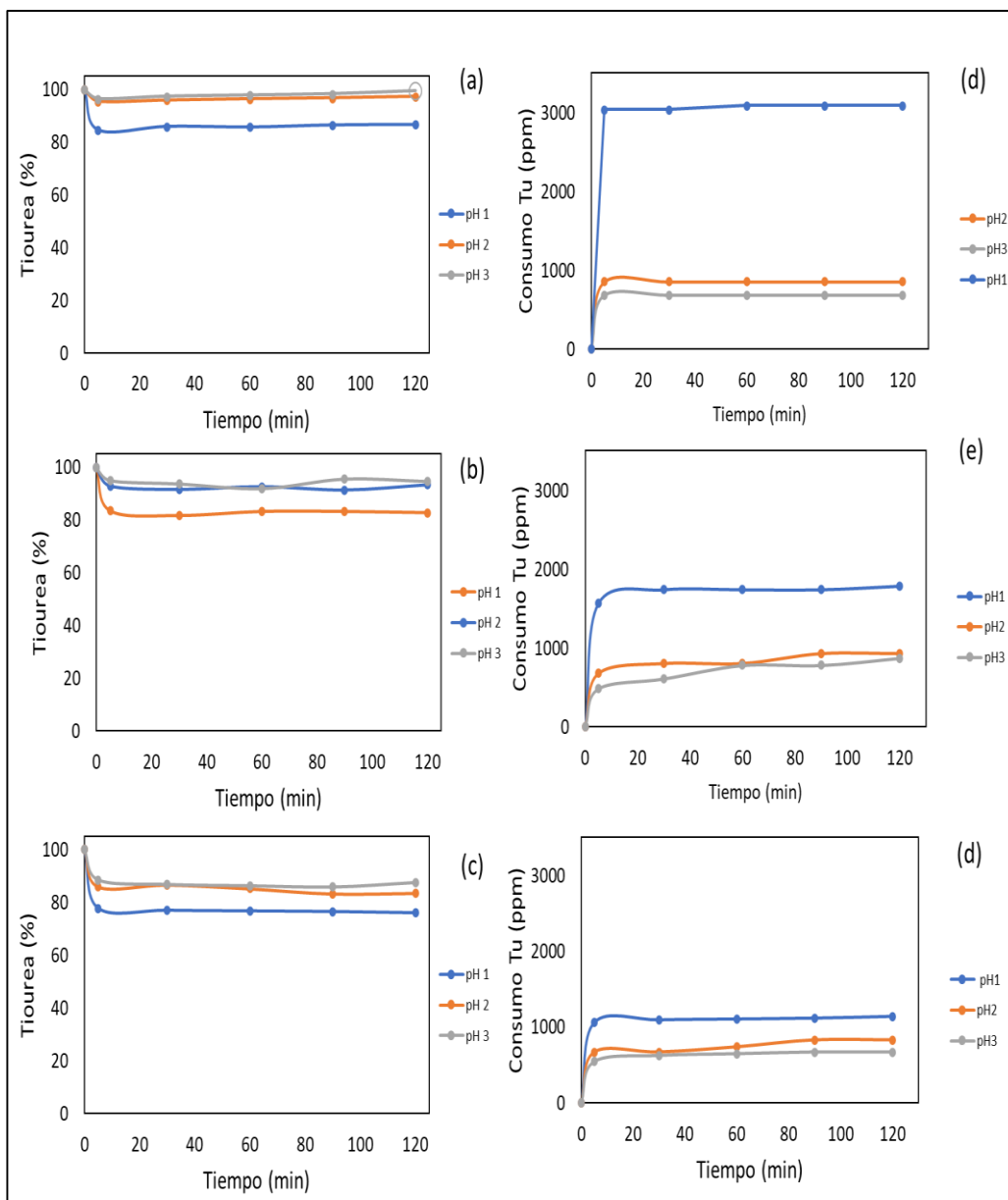


Figura 28. Efecto del pH en % de tiourea presente y consumo de tiourea de (a) y (d) 0.25 M, (b) y (e) 0.125 M y (c) y (d) 0.0625 M, respectivamente.

Finalmente se presente el efecto de la concentración de tiourea a 0.0625 M variando los valores de pH a estas condiciones tenemos las recuperaciones más bajas, el porcentaje de tiourea se mantiene constante y se puede observar el consumo de tiourea más bajo sin embargo al tener las recuperaciones bajas (menores que el 60%) este sistema muestra una desventaja frente a las anteriores.

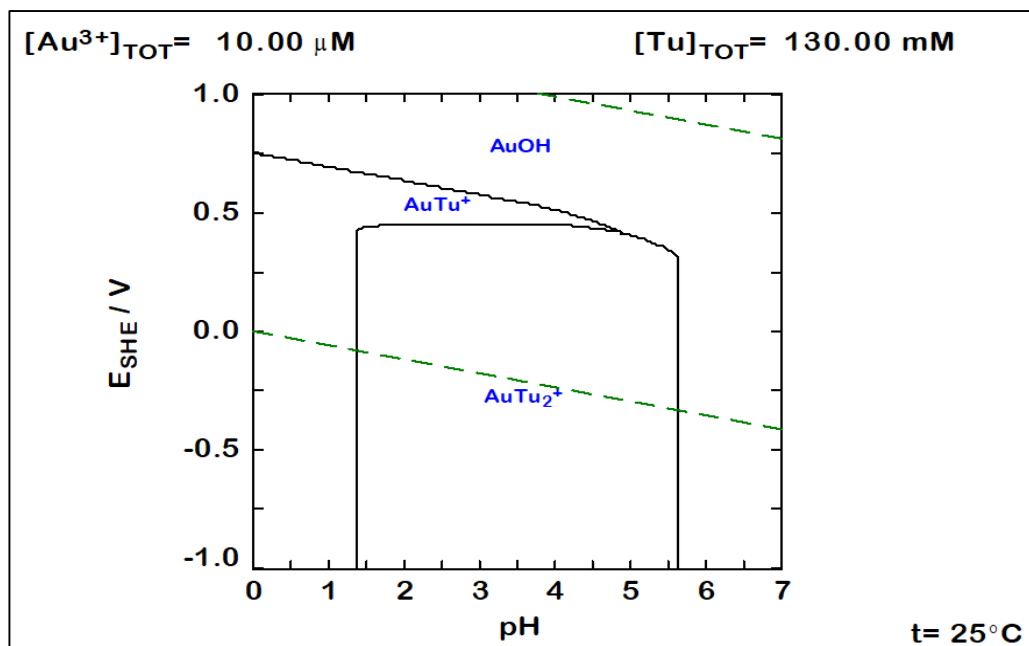


Figura 29. Diagrama Eh - pH para el sistema Oro-Tiourea.

4.3. Diseño experimental

Para el diseño 3^3 (Figura 30) se cuentan con tres factores (A, B y C) que representan al pH, tiempo (T) en minutos, y concentración de tiourea (Tu) con tres niveles 1 (bajo), 2 (intermedio) y 3 (alto), este tipo de denotación es elegida por ser un sistema cuantitativo por lo tanto facilita el ajuste a un modelo de regresión que relaciona la respuesta (% de recuperación de oro) con los niveles de los factores (pH, T, y Tu).

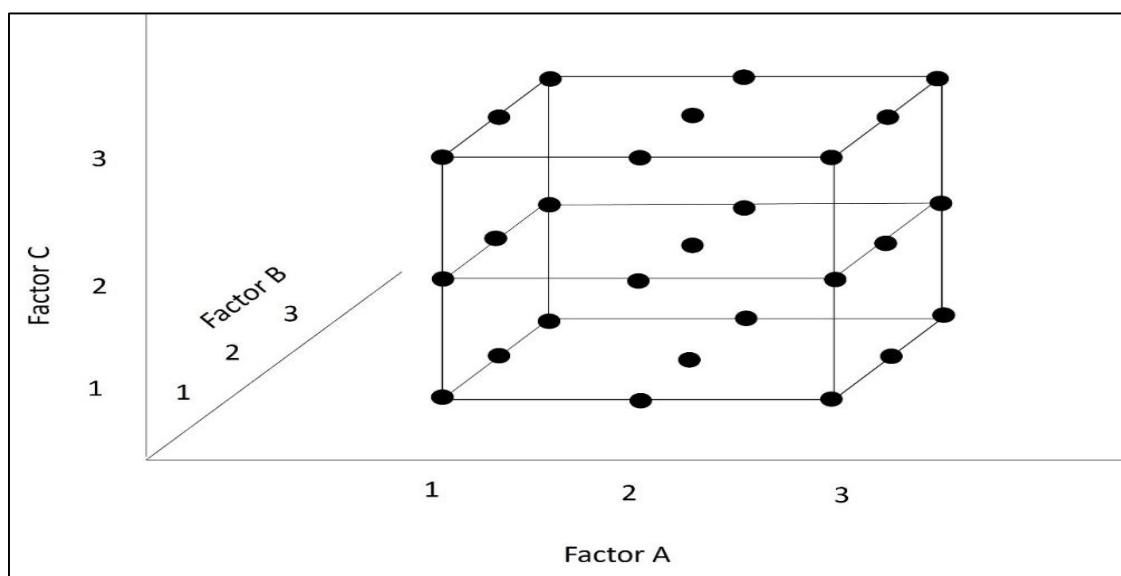


Figura 30. Combinaciones de tratamientos 3^3

Los valores de los niveles, así como la información de cada factor se presenta en la Tabla 6, donde la concentración de tiourea es de 0.625, 0.125 y 0.25 M, pH de 1, 2, y 3; finalmente el tiempo en minutos de 30, 60 y 90.

Tabla 6

Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Tu	3	0.0625, 0.1250, 0.2500
pH	3	1, 2, 3
T	3	30, 60, 90

Para el diseño se tienen 27 combinaciones de tratamientos con 26 grados de libertad. Cada efecto principal tiene 2 grados de libertad (gl), cada interacción de dos factores tiene 4 grados de libertad y la interacción de tres factores tiene 8 grados de libertad (Tabla 7).

Tabla 7

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	26	23208.0	892.62	1493.47	0.000
Lineal	6	20359.7	3393.29	5677.42	0.000
Tu	2	13257.0	6628.51	11090.38	0.000
pH	2	6442.5	3221.23	5389.54	0.000
T	2	660.2	330.12	552.34	0.000
Interacciones de 2 términos	12	872.4	72.70	121.64	0.000
Tu*pH	4	326.9	81.73	136.74	0.000
Tu*T	4	261.8	65.45	109.50	0.000
pH*T	4	283.7	70.93	118.67	0.000
Interacciones de 3 términos	8	1975.9	246.98	413.24	0.000
Tu*pH*T	8	1975.9	246.98	413.24	0.000
Error	27	16.1	0.60		
Total	53	23224.2			

La Tabla 7, presenta el análisis de varianza el cual tiene un valor de probabilidad de error de 0.000, inferior al parámetro de 0.05, donde el valor calculado de F es mayor al valor crítico por lo que se determina que hubo incremento en la recuperación de oro, de acuerdo a la concentración en tiempos distintos de lixiviación y a los valores de pH en los tres niveles, de la misma forma la interacción de la concentración de tiourea con pH, así como el de la concentración de tiourea con el tiempo y el pH con el tiempo, muestran valores de significancia. La interacción de los tres factores, concentración de tiourea, pH y tiempo, también muestran que la prueba es significativa.

La Figura 31 muestra los efectos principales para porcentaje de recuperación de oro con medias ajustadas y nos muestra que a menor concentración de tiourea la recuperación de oro es baja, en la medida que se incrementa la concentración de tiourea la recuperación de oro aumenta como el caso de la concentración de Tu a 0.25 M. En relación con el pH se tiene un efecto opuesto es decir al aumentar el pH de 1 a 3 el porcentaje de recuperación de oro se ve desfavorecido por lo tanto a pH más bajo se obtienen mejores recuperaciones en los tiempos estudiados.

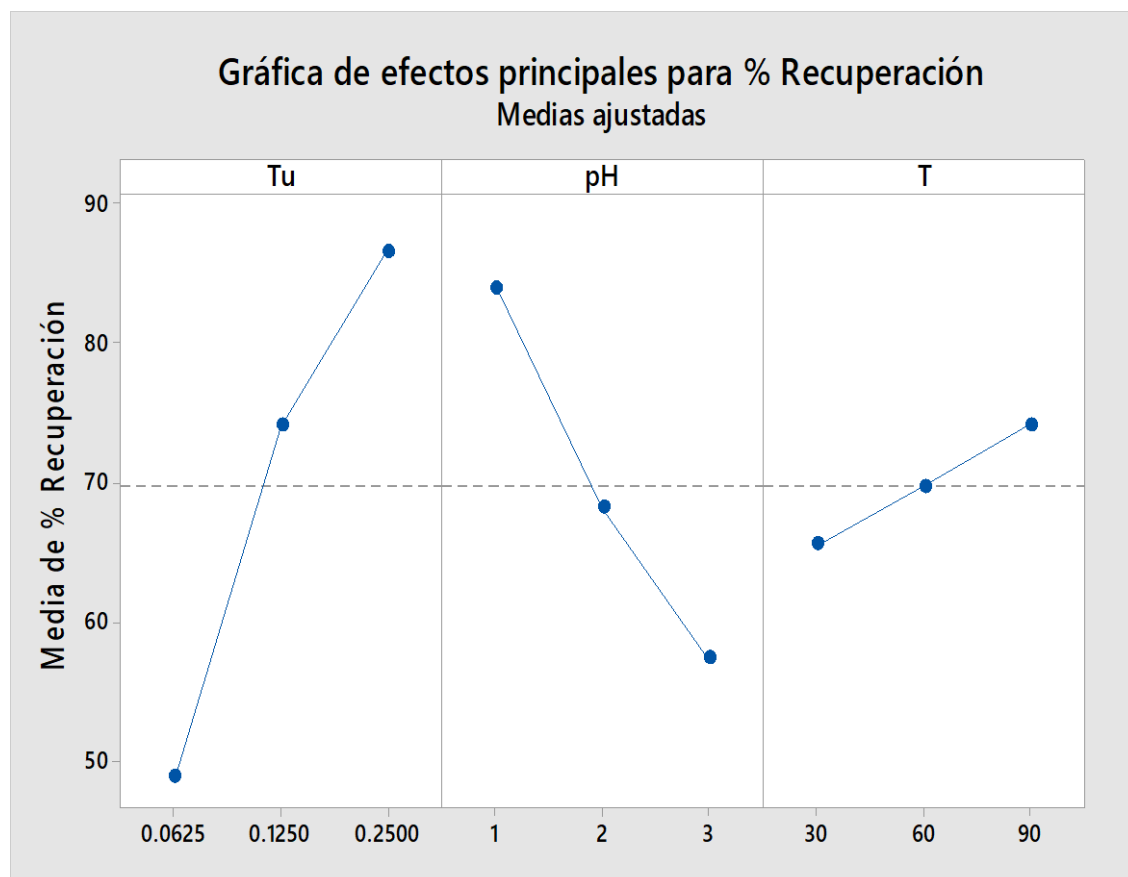


Figura 31. Graficas factoriales para el porcentaje de recuperación.

La ecuación de regresión alcanzado con el diseño se presenta a continuación

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Recuperación de oro} = & 69.838 - 20.949 Tu_{0.0625} + 4.220 Tu_{0.1250} \\
 & + 16.729 Tu_{0.2500} + 14.140 pH_1 - 1.684 pH_2 - 12.456 pH_3 - 4.240 T_{30} \\
 & - 0.083 T_{60} + 4.324 T_{90} + 2.998 Tu * pH_{0.0625} \quad 1 + 0.009 Tu * pH_{0.0625} \quad 2 \\
 & - 3.007 Tu * pH_{0.0625} \quad 3 - 2.291 Tu * pH_{0.1250} \quad 1 - 2.136 Tu * pH_{0.1250} \quad 2 \\
 & + 4.428 Tu * pH_{0.1250} \quad 3 - 0.706 Tu * pH_{0.2500} \quad 1 + 2.127 Tu * pH_{0.2500} \quad 2 \\
 & - 1.421 Tu * pH_{0.2500} \quad 3 + 3.253 Tu * T_{0.0625} \quad 30 - 3.501 Tu * T_{0.0625} \quad 60 \\
 & + 0.249 Tu * T_{0.0625} \quad 90 - 2.443 Tu * T_{0.1250} \quad 30 + 3.508 Tu * T_{0.1250} \quad 60 \\
 & - 1.065 Tu * T_{0.1250} \quad 90 - 0.810 Tu * T_{0.2500} \quad 30 - 0.007 Tu * T_{0.2500} \quad 60 \\
 & + 0.816 Tu * T_{0.2500} \quad 90 + 2.609 pH * T_1 \quad 30 - 2.381 pH * T_1 \quad 60 - 0.228 pH * T_1 \quad 90 \\
 & + 0.086 pH * T_2 \quad 30 - 1.886 pH * T_2 \quad 60 + 1.800 pH * T_2 \quad 90 - 2.695 pH * T_3 \quad 30 \\
 & + 4.268 pH * T_3 \quad 60 - 1.572 pH * T_3 \quad 90 - 6.518 Tu * pH * T_{0.0625} \quad 1 \quad 30 \\
 & + 3.369 Tu * pH * T_{0.0625} \quad 1 \quad 60 + 3.149 Tu * pH * T_{0.0625} \quad 1 \quad 90 \\
 & + 0.902 Tu * pH * T_{0.0625} \quad 2 \quad 30 + 5.471 Tu * pH * T_{0.0625} \quad 2 \quad 60 - 6.373 Tu * pH * T_{0.0625} \\
 & 2 \quad 90 + 5.616 Tu * pH * T_{0.0625} \quad 3 \quad 30 - 8.840 Tu * pH * T_{0.0625} \quad 3 \quad 60 \\
 & + 3.224 Tu * pH * T_{0.0625} \quad 3 \quad 90 + 4.077 Tu * pH * T_{0.1250} \quad 1 \quad 30 - 5.840 Tu * pH * T_{0.1250} \\
 & 1 \quad 60 + 1.763 Tu * pH * T_{0.1250} \quad 1 \quad 90 - 3.766 Tu * pH * T_{0.1250} \quad 2 \quad 30 \\
 & - 6.847 Tu * pH * T_{0.1250} \quad 2 \quad 60 + 10.613 Tu * pH * T_{0.1250} \quad 2 \quad 90 \\
 & - 0.311 Tu * pH * T_{0.1250} \quad 3 \quad 30 + 12.687 Tu * pH * T_{0.1250} \quad 3 \quad 60 \\
 & - 12.376 Tu * pH * T_{0.1250} \quad 3 \quad 90 + 2.441 Tu * pH * T_{0.2500} \quad 1 \quad 30 \\
 & + 2.471 Tu * pH * T_{0.2500} \quad 1 \quad 60 - 4.912 Tu * pH * T_{0.2500} \quad 1 \quad 90 + 2.864 Tu * pH * T_{0.2500} \\
 & 2 \quad 30 + 1.376 Tu * pH * T_{0.2500} \quad 2 \quad 60 - 4.240 Tu * pH * T_{0.2500} \quad 2 \quad 90 \\
 & - 5.305 Tu * pH * T_{0.2500} \quad 3 \quad 30 - 3.848 Tu * pH * T_{0.2500} \quad 3 \quad 60 + 9.152 Tu * pH * T_{0.2500} \\
 & 3 \quad 90
 \end{aligned}$$

En modelo presentado presenta un R^2 de 99.93% y R^2 ajustado de 99.86%, lo cual asegura un ajuste adecuado para el sistema donde la concentración de tiourea, el pH y el tiempo influyen en incremento en la recuperación de oro (vea Tabla 7).

Tabla 8

Resumen *del modelo*

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
0.773099	99.93%	99.86%	99.72%

Adicionalmente se realizó el análisis como variable de respuesta del consumo de tiourea y el análisis de varianza se presenta en la Tabla 9

Tabla 9

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	26	30897294	1188357	3560.53	0.000
Lineal	6	23078297	3846383	11524.43	0.000
Tu	2	4546697	2273349	6811.35	0.000
pH	2	18484465	9242232	27691.33	0.000
T	2	47135	23567	70.61	0.000
Interacciones de 2 factores	12	7798992	649916	1947.26	0.000
Tu*pH	4	7774145	1943536	5823.17	0.000
Tu*T	4	14768	3692	11.06	0.000
pH*T	4	10079	2520	7.55	0.000
Interacciones de 3 factores	8	20006	2501	7.49	0.000
Tu*pH*T	8	20006	2501	7.49	0.000
Error	27	9011	334		
Total	53	30906306			

El valor de probabilidad de error es de 0.000, inferior al parámetro de 0.05 y el valor calculado de F es mayor al valor crítico (valor p) por lo que se determina que hubo consumo de tiourea (ppm), de acuerdo con la concentración inicial a tiempos distintos de lixiviación a los tres niveles de pH ensayados, de la misma forma la interacción de la concentración de tiourea con pH, de la concentración de tiourea con el tiempo y el pH con el tiempo se muestran valores de significancia. La interacción de los tres factores, concentración de tiourea, pH y tiempo nos muestran que la prueba es significativa, determinando el consumo de tiourea en ppm.

En el resumen del modelo alcanzado presenta un coeficiente, R^2 de 99.97% (Tabla 10), que asegura un ajuste adecuado y finalmente permite mostrar que la concentración de tiourea, el pH, y el tiempo influyen en el consumo de tiourea.

Tabla 10

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
18.2691	99.97%	99.94%	99.88%

Con los resultados anteriores se relacionó el consumo de tiourea con el porcentaje de recuperación contra el pH en una gráfica de superficie (Figura 32), donde nos muestra que para una mayor recuperación de oro se tiene un mayor consumo de tiourea a un pH más ácido.

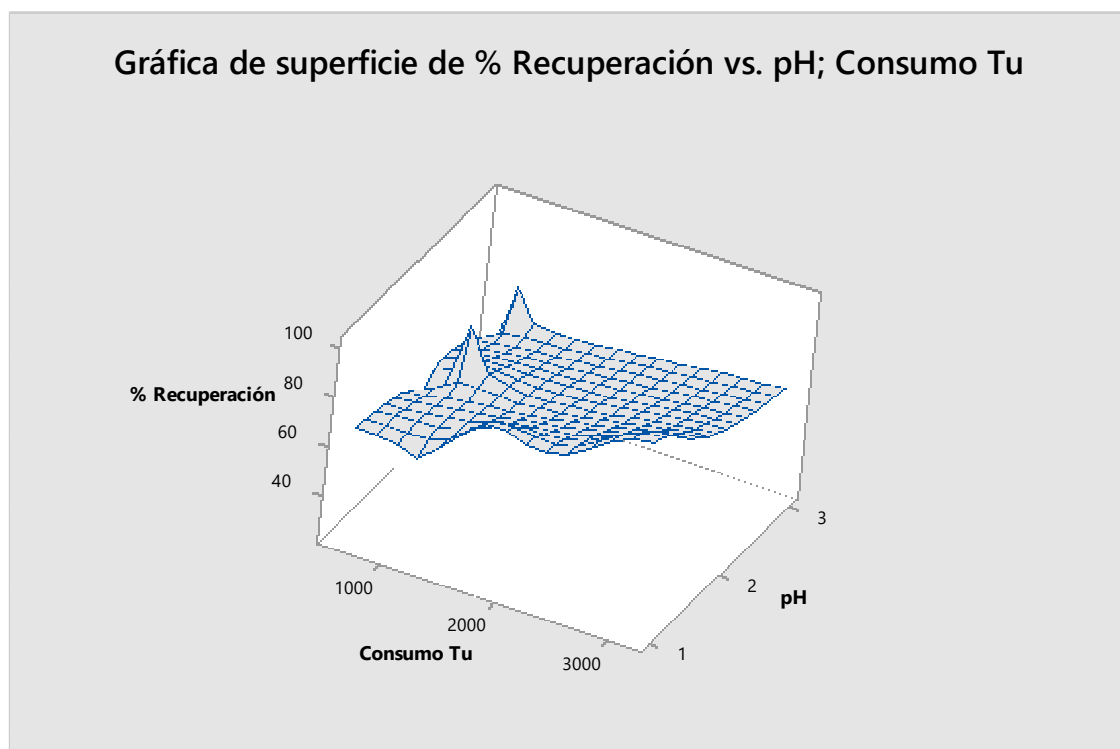


Figura 32. Grafica de superficie de % de recuperación vs pH, consumo de Tu.

Para la optimización de la respuesta es necesario evaluar el % de recuperación de oro y el consumo de tiourea, donde se busca minimizar el consumo de tiourea y maximizar el porcentaje de recuperación de oro (Tabla 11).

Tabla 11

Parámetros de optimización de respuesta: Consumo Tu; % Recuperación

Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
Consumo Tu	Mínimo		597.157	3137.34	1	1
% Recuperación	Máximo	24.77	100.000		1	2

Respecto a la optimización de respuesta (Tabla 12) de los factores concentración de tiourea, pH y tiempo, frente al consumo de Tu y porcentaje de recuperación de oro, se consiguieron 5 soluciones favorables para el sistema. La solución 1 a 0.25 M tiourea, pH 2 y 90 minutos, se obtiene una recuperación de oro del 89.71%, con un consumo de tiourea de 852.509 ppm, seguido de la solución 2 a 0.25 M de tiourea, pH 3 y 90 minutos, obteniendo una recuperación de oro del 85.41% con un consumo de 679.742 ppm, se muestra que la concentración es igual al anterior, pero con pH 3 (menos ácido) disminuye la recuperación de oro en un 0.4%, sin embargo, disminuye el consumo de tiourea en 173 ppm, finalmente para las cinco soluciones presentadas se observa que a pH 3 se tienen menores consumos de tiourea. Con respecto al pH 2, en las soluciones no sale como respuesta el pH a pesar de tener las recuperaciones más altas debido a los altos consumos de tiourea que presentan.

Tabla 12

Soluciones de optimización de respuesta: Consumo Tu; % Recuperación

Solución				Consumo Tu	% Recuperación	Deseabilidad compuesta
	Tu	pH	T	Ajuste	Ajuste	
1	0.25	2	90	852.509	89.71	0.875139
2	0.25	3	90	679.742	85.41	0.856631
3	0.125	3	60	768.698	86.41	0.855446
4	0.25	2	60	852.509	86.41	0.845235
5	0.25	2	30	852.509	84.91	0.831466

La Figura 33, presenta la predicción de respuesta múltiple en la que se observa y nos muestra en rojo la deseabilidad compuesta optima de (D:0.8751), resultando en la selección de variable la más alta y mejor concentración de tiourea es de 0.25 M, considerando en la prioridad el pH 2 como intermedio en la selección de esta variable y seleccionando el tiempo más alto de 90 minutos de procesamiento para la deseabilidad compuesta, seguidamente y continuando con la predicción de respuesta múltiple de igual forma nos muestra el consumo mínimo determinado por el sistema en la forma siguiente considerando en su predicción con la concentración más alta de tiourea de 0.25 M igualmente determina la selección del pH intermedio pH 2 no muy ácido y definiendo la utilización del tiempo más alto de la serie de 90 minutos en el consumo y mostrando con $y = 852.5085$ ppm y $d = 0.89948$ (Deseabilidad), finalmente la predicción de respuesta múltiple en su procesamiento para el porcentaje de recuperación máximo de oro en el procesamiento de las variables utilizadas en el presente proceso determina la concentración de tiourea máxima de 0.25 M seleccionando para la optimización y resultados óptimos combinando el pH intermedio como eficiente define el pH 2 y determinando la consideración para mejor porcentaje de recuperación de oro en el presente proceso la selección del tiempo máximo utilizado como optimo sugerido de 90 minutos en el procesamiento con $y = 89.710$ % por una parte y $d = 0.86322$ como determinación final, este procedimiento muestra una alternativa que es considerada en el sistema como muy importante ya que reduce el consumo de tiourea como consecuencia los costos se reducen considerablemente debido al pH seleccionado esta combinación tiourea con Concentracion 0.25 M y pH 2 son apoyadas en los objetivos a lograr con la determinación y selección del tiempo de lixiviación y agitación de todo el proceso de 90 minutos para una recuperación a considerar para la determinación final del procesamiento del proyecto en su ejecución final.

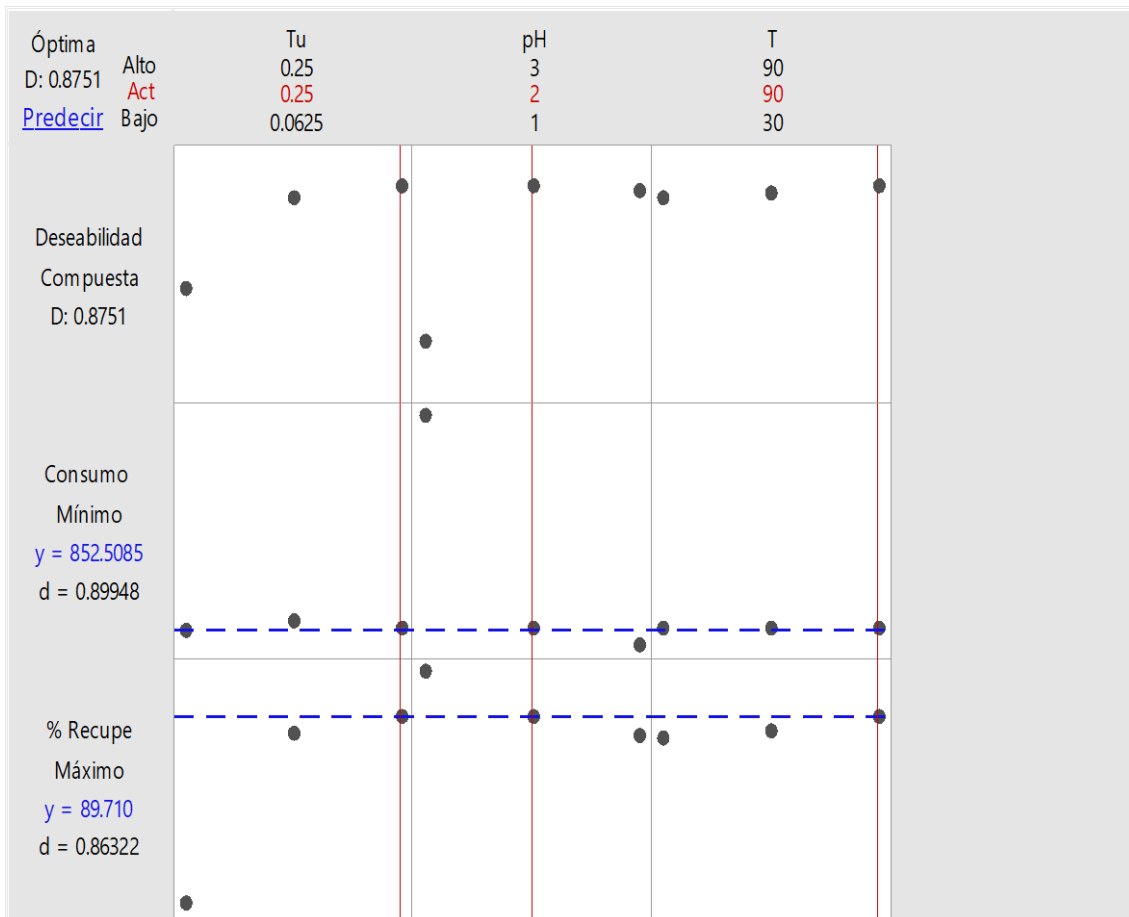


Figura 33. Predicción de respuesta múltiple.

CONCLUSIONES

- Para el efecto de la concentración de tiourea y pH se determinó que a 0.25 M de tiourea y pH 1 se consigue un 100% recuperación de oro por agitación, sin embargo, presenta un consumo de tiourea que podría llegar a ser restrictivo (3090.34 ppm de Tu = 51.5 kg/t), por otro lado, al mismo valor de pH a una concentración de 0.125 M de tiourea se obtiene una recuperación de 90.20% de oro a los 90 minutos con un consumo de tiourea de 1739.27 ppm (28.99 kg/t)
- Para el tiempo de lixiviación en las diferentes pruebas realizadas se determinó que es posible obtener una recuperación del 98.97% y 100% del oro en un menor tiempo de lixiviación a 5 y 30 minutos respectivamente con una agitación constante de 1000 rpm a una concentración de tiourea de 0.25 M.
- Con los resultados de las predicciones estadísticas se busca una recuperación alta de oro con un menor consumo de tiourea, con este análisis se obtiene como mejor alternativa usar una concentración de 0.25 M de tiourea, pH 2 y 90 minutos de lixiviación para obtener una recuperación de 89.71% de oro y un consumo de tiourea de 852.5085 ppm. (14.22 kg/t).



RECOMENDACIONES

- Procurar ser muy estrictos con las medidas del pH en todo el tiempo que dura el proceso de lixiviación y en cada toma de muestra, verificar y utilizar instrumentos que estén calibrados antes del inicio de cada prueba, tener muy clara la distribución de los tiempos para las tomas de muestras en cada segmento de tiempo durante todo el tiempo de lixiviación.
- Las lecturas de muestras deben de encargarse a laboratorios con experiencia y calidad en el rubro, además se recomienda a la universidad implementar un laboratorio donde se realicen estos análisis y evitar el transporte, así como pérdidas del material.
- Para el trabajo a futuro se recomienda evaluar el efecto del tamaño de partícula sobre el porcentaje de recuperación de oro, usar diferentes relaciones sólido/líquido, finalmente es necesario incluir el efecto de la temperatura sobre la recuperación del oro a las condiciones implementadas.

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, A., Cervantes, J., Mendoza, P. & Ortiz, M. (2001). *Diseño de una planta de extracción de oro y plata por lixiviación con tiosulfato, extracción por solventes y electrodeposición*. [Tesis de licenciatura, en Ingeniería Química]. Universidad Autónoma Metropolitana.
- <http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/asp/am/presentatesis.php?recno=3582&docs=UAM3582.PDF>
- Altansukh, B., Burmaa, G., Nyamdelger, S., Ariunbolor, N., Shibayama, A. & Haga, K. (2014). Gold recovery from its flotation concentrate using acidic thiourea leaching and organosilicon polymer. *International Journal of the Society of Material Engineering for Resources*, 20(1), 29–34. <https://doi.org/10.5188/IJSMER.20.29>
- Arias-Lafargue, T., Fernández-Compta, D., Sánchez-Rodríguez, Y. & Lasserra-Portuondo, A. (2017). Influencia de la lixiviación en la recuperación de oro en la Mina Oro-Barita de Santiago de Cuba. *SciELO*, XXXVII(3). http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852017000300008
- Aylmore, M. G. (2005). Alternative lixivants to cyanide for leaching gold ores. In *Developments in Mineral Processing* (Vol. 15, Issue C). [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(05\)15021-2](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(05)15021-2)
- Aylmore, M. G. & Muir, D. M. (2001). Thiosulfate leaching of gold—A review. *Minerals Engineering*, 14(2), 135–174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2)
- Barbosa-Filho, O. & Monhemius, A. J. (1994). Leaching of gold in thiocyanate solutions - part 1: chemistry and thermodynamics. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 103(January).
- https://www.researchgate.net/publication/290605399_Leaching_of_gold_in_thiocyanate_solutions_Part_1_chemistry_and_thermodynamics
- Breuer, P. L. & Jeffrey, M. I. (2002). An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia. *Hydrometallurgy*, 65(2–3), 145–157. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00086-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00086-5)

- Broadhurst, J. L. & du Perez, J. G. H. (1993). A thermodynamic study of the dissolution of gold in an acidic aqueous thiocyanate medium using iron (III) sulphate as an oxidant. *Hydrometallurgy*, 32(3). [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(93\)90045-F](https://doi.org/10.1016/0304-386X(93)90045-F)
- Calla, D. & Nava, F. (2020). Thiourea determination for the precious metals leaching process by iodate titration. *Revista Mexicana de Ingeniera Quimica*, 19(1), 275–284. <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA539>
- Camelino, S. O., Minchiotti, M., Bariles, R., Padilla, R. L. & Colazo, J. (2018). Optimización de un procedimiento para la determinación de oro mediante espectrofotometría UV/Vis. *Revista Materia*, 23(2), 2–8. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0342>
- Cano, J. (2014). *Extracción y adsorción de metales preciosos en medio ácido con tiourea y carbón activado* [Tesis de licenciatura, en Ingeniería Metalúrgica]. Universidad Nacional de San Agustín. <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/2633>
- Carrillo, M. (2013). *Estudio comparativo de la lixiviación de dos minerales auroargentíferos (oxidado y sulfurado) con cianuro y tiourea*. [Tesis de licenciatura, en Ingeniería Metalúrgica]. Universidad Industrial de Santander. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2013/148325.pdf>
- Deschênes, G. (2005). Advances in the cyanidation of gold. In *Developments in Mineral Processing* (Vol. 15, Issue C). [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(05\)15020-0](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(05)15020-0)
- Diario el Peruano. (2015, October 27). *Resolución Legislativa que aprueba el Convenio de Minamata sobre el Mercurio - RESOLUCION LEGISLATIVA - N° 30352*. <https://busquedas.elperuano.pe/normaslegales/resolucion-legislativa-que-aprueba-el-convenio-de-minamata-s-resolucion-legislativa-n-30352-1304735-1/>
- Gášpar, V., Mejerovich, A. S., Meretukov, M. A. & Schmiedl, J. (1994). Practical application of potential-pH diagrams for Au-CS(NH₂)₂-H₂O and Ag-CS(NH₂)₂-H₂O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution. *Hydrometallurgy*, 34(3). [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)90073-6](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)90073-6)
- Guerrero, R. (2015). *Estudio físico – químico comparativo de lixiviación con cianuro y tiourea en concentrados de oro, procedente de la planta de beneficio “FRANROMECA” del Cantón Camilo Ponce Enríquez, provincia del Azuay*. [Tesis

- de licenciatura, en Ingeniería Química]. Universidad Técnica de Machala.
<http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/4272>
- Guo, Y., Guo, X., Wu, H., Li, S., Wang, G., Liu, X., Qiu, G. & Wang, D. (2017). A novel bio-oxidation and two-step thiourea leaching method applied to a refractory gold concentrate. *Hydrometallurgy*, 171(October 2016), 213–221.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.023>
- Gutiérrez, H. & De La Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (2da ed., Vol. 1).
https://gc.scalahed.com/recursos/files/r161r/w19537w/analisis_y_diseno_experimentos.pdf
- Habashi, F. (2000). *A Textbook of Hydrometallurgy. Métallurgie Extractive Québec, Quebec City.* (2nd ed.). [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00127-8](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00127-8)
- Hilson, G. & Monhemius, A. J. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 14, Issues 12-13 SPEC. ISS.). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.005>
- Hiskey, J. B. (1984). Thiourea leaching of gold and silver - technology update and additional applications. *Minerals & Metallurgical Processing*, 1(3).
<https://doi.org/10.1007/bf03402573>
- Ilyas, S. & Lee, J. (2018). Gold Metallurgy and the Environment. In *Gold Metallurgy and the Environment*. <https://doi.org/10.1201/9781315150475>
- Jeffrey, M. I., Watling, K., Hope, G. A. & Woods, R. (2008). Identification of surface species that inhibit and passivate thiosulfate leaching of gold. *Minerals Engineering*, 21(6). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.01.006>
- Kai, T., Hagiwara, T., Haseba, H. & Takahashi, T. (1997). Reduction of Thiourea Consumption in Gold Extraction by Acid Thiourea Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(7), 2757–2759.
<https://doi.org/10.1021/ie970064r>
- Kononova, O. N., Kholmogorov, A. G., Danilenko, N. V., Kachin, S. V., Kononov, Y. S., & Dmitrieva, Z. V. (2005). Sorption of gold and silver on carbon adsorbents

from thiocyanate solutions. *Carbon*, 43(1).
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.021>

Lacoste-Bouchet, P., Deschênes, G. & Ghali, E. (1998). Thiourea leaching of a copper-gold ore using statistical design. *Hydrometallurgy*, 47(2–3), 189–203.
[https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(97\)00043-1](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(97)00043-1)

Lam, A. E. & Dreisinger, D. B. (2003). The importance of the Cu(II) catalyst in the thiosulfate leaching of gold. *Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference, 1*. <https://www.mendeley.com/catalogue/44c3d6fc-9e2e-3af6-bb4f-23fb62186215/>

Li, J., Safarzadeh, M. S., Moats, M. S., Miller, J. D., Levier, K. M., Dietrich, M. & Wan, R. Y. (2012). Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: Chemical and thermodynamic considerations. *Hydrometallurgy*, 113–114.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.11.005>

Li, L., Pan, C., Shan, J., She, W., You, X., Ji, C. & Gao, Q. (2020). Pit-Induced Electrochemical Layer Dissolution and Wave Propagation on an Au(111) Surface in an Acidic Thiourea Solution. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(35), 19112–19118. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.0C05329>

Marsden, J. & House, C. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction John O Marsden and C Lain House* (2nd ed.). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. <https://es.scribd.com/document/395508207/239714895-The-Chemistry-of-Gold-Extraction-John-O-Marsden-and-C-Lain-House-pdf>

Meza, E. & Sanchez, R. (2012). *Utilización de la thiourea como agente alternativo para lixiviar minerales altamente refractarios en la recuperación de oro* [Tesis de licenciatura, en Ingeniería Química]. Universidad Nacional de Trujillo. <http://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/8984>

Murthy, D. S. R., Kumar, V. & Rao, K. V. (2003). Extraction of gold from an Indian low-grade refractory gold ore through physical beneficiation and thiourea leaching. *Hydrometallurgy*, 68(1–3), 125–130. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00197-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00197-4)

- Narváez, E. & Sánchez, L. (2013). *Evaluación de la viabilidad del uso de la tiourea utilizando SO_2 y agentes oxidantes, para disminuir el consumo de tiourea y aumentar el porcentaje de recuperación de oro 2013* [Tesis de licenciatura, en Ingeniería Química]. Universidad Nacional de Trujillo. <http://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/8984>
- Peña, I. & Escobar, E. (2016). *Influencia de la concentración de Thiourea sobre la extracción de oro por lixiviación de un mineral oxidado a pH ácido controlado con ácido cítrico* [Tesis de licenciatura, en Ingeniería Química]. Universidad Nacional de Trujillo. <http://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/9002>
- Pohl, H. & Mumtaz, M. (2022). Evaluation of interactions in chemical mixtures containing cyanides. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 132, 105187. <https://doi.org/10.1016/J.YRTPH.2022.105187>
- Puente-Siller, D. M., Fuentes-Aceituno, J. C. & Nava-Alonso, F. (2014). Study of thiosulfate leaching of silver sulfide in the presence of EDTA and sodium citrate. Effect of NaOH and NH_4OH . *Hydrometallurgy*, 149, 1–11. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2014.06.004>
- Puigdomenech, I. (2004). *MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*. <http://www.inorg.kth.se/Research/Ignasi;/Index.html>.
- Quevedo, H. (2006). *Métodos estadísticos para la ingeniería ambiental y la ciencia* (1st ed., Vol. 1). <http://bivir.uacj.mx/LibrosElectronicosLibres/UACJ/ua00001.pdf>
- Santamaría, J. I., Torres, R. D. J., Parra, M. & Ortiz, C. A. (2013). Comparación de cianuro y tiourea como agentes lixiviantes de un mineral aurífero colombiano. *Revista Facultad De Ingeniería*, 22(34), 97. <https://doi.org/10.19053/01211129.2222>
- Sparrow, G. J. & Woodcock, J. T. (1995). Cyanide and Other Lixiviant Leaching Systems for Gold with Some Practical Applications. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 14(3–4). <https://doi.org/10.1080/08827509508914125>
- Tannverdi, M., Mordoğan, H., İpekoglu, U. & İrgiil, S. (2017). Thiosulphate: An alternative lixiviant for gold ore. *Mineral Processing on the Verge of the 21st Century*, 511–515. <https://doi.org/10.1201/9780203747117-89>

- Torres, R. W., Mejía, J. J. & Reátegui R., W. (2012). Determinación experimental de los parámetros óptimos de operación en el proceso de electrolixiviación y electrodeposición secuencial de oro en soluciones ácidas de tiourea a partir de sulfuros concentrados. *Revista Científica TECNIA*, 22(1), 55. <https://doi.org/10.21754/tecnia.v22i1.90>
- Tremblay, L., Deschênes, G., Ghali, E., McMullen, J. & Lanouette, M. (1996). Gold recovery from a sulphide bearing gold ore by percolation leaching with thiourea. *International Journal of Mineral Processing*, 48(3–4), 225–244. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(96\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00029-4)
- Wang, Z., Li, Y. & Ye, C. (2011). The effect of tri-sodium citrate on the cementation of gold from ferric/thiourea solutions. *Hydrometallurgy*, 110(1–4), 128–132. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2011.08.011>
- Xu, B., Kong, W., Li, Q., Yang, Y., Jiang, T. & Liu, X. (2017). A review of thiosulfate leaching of gold: Focus on thiosulfate consumption and gold recovery from pregnant solution. *Metals*, 7(6). <https://doi.org/10.3390/met7060222>
- Yahia, Z., Hamada, R. C. & Hasan, H. (2015). Cu²⁺-Citrate Dimer Complexes in Aqueous Solutions. *Journal of Basic & Applied Sciences*, 11. <https://doi.org/10.6000/1927-5129.2015.11.78>
- Yang, X., Moats, M. S. & Miller, J. D. (2010). Gold dissolution in acidic thiourea and thiocyanate solutions. *Electrochimica Acta*, 55(11). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.105>
- Yang, X., Shi, X., Xu, H., Moats, M. S., Miller, J. D., Xiao, X. & Ma, L. (2011). Leaching of gold in acid thiourea-thiocyanate solutions using ferric sulfate as oxidant. *TMS Annual Meeting*, 1, 299–307. <https://doi.org/10.1002/9781118062111.ch32>
- Zhang, L., Guo, X. yi, Tian, Q. hua, Li, D., Zhong, S. ping & Qin, H. (2022). Improved thiourea leaching of gold with additives from calcine by mechanical activation and its mechanism. *Minerals Engineering*, 178. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2022.107403>



Zheng, S., Wang, Y. yan, & Chai, L. yuan. (2006). Research status and prospect of gold leaching in alkaline thiourea solution. In *Minerals Engineering* (Vol. 19, Issue 13, pp. 1301–1306). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.12.009>



ANEXOS

Anexo 1. Estadística

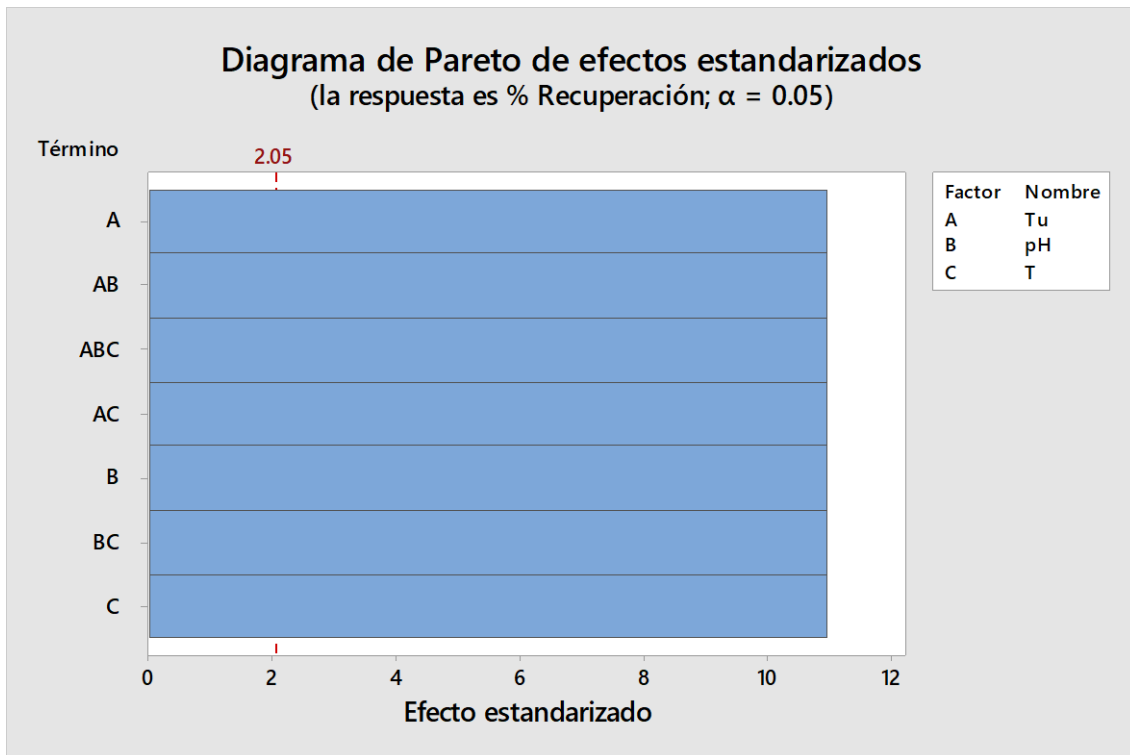


Figura 34. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados

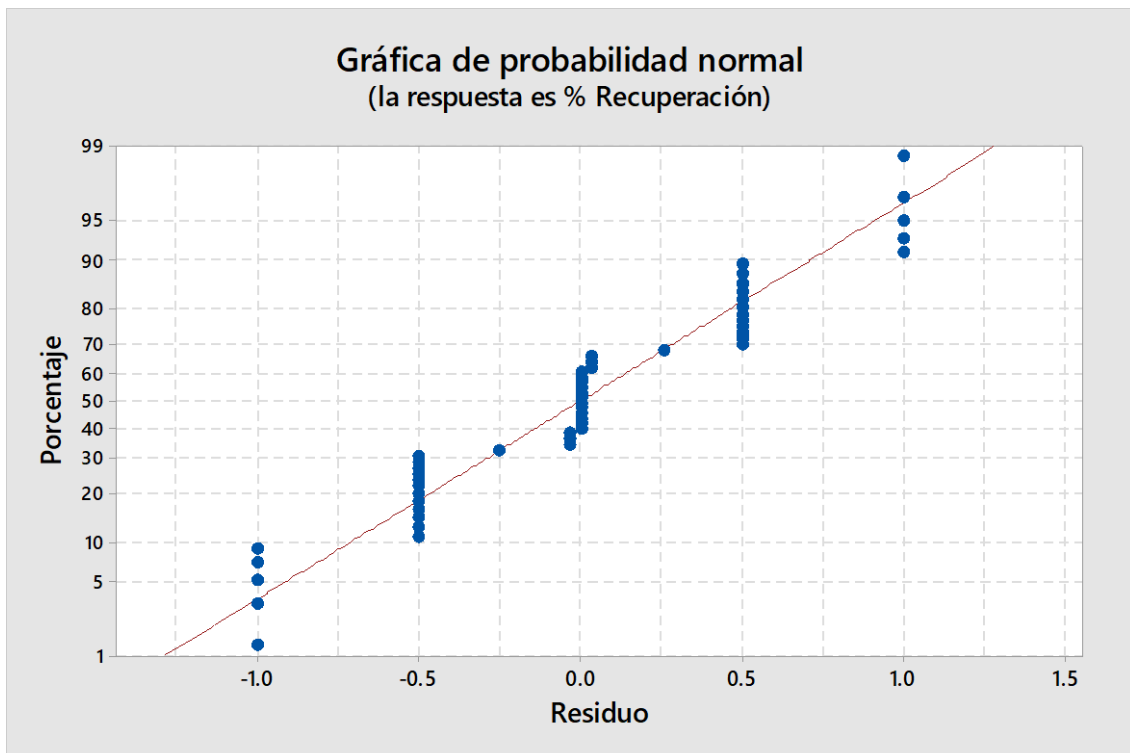


Figura 35. Gráfica de probabilidad normal

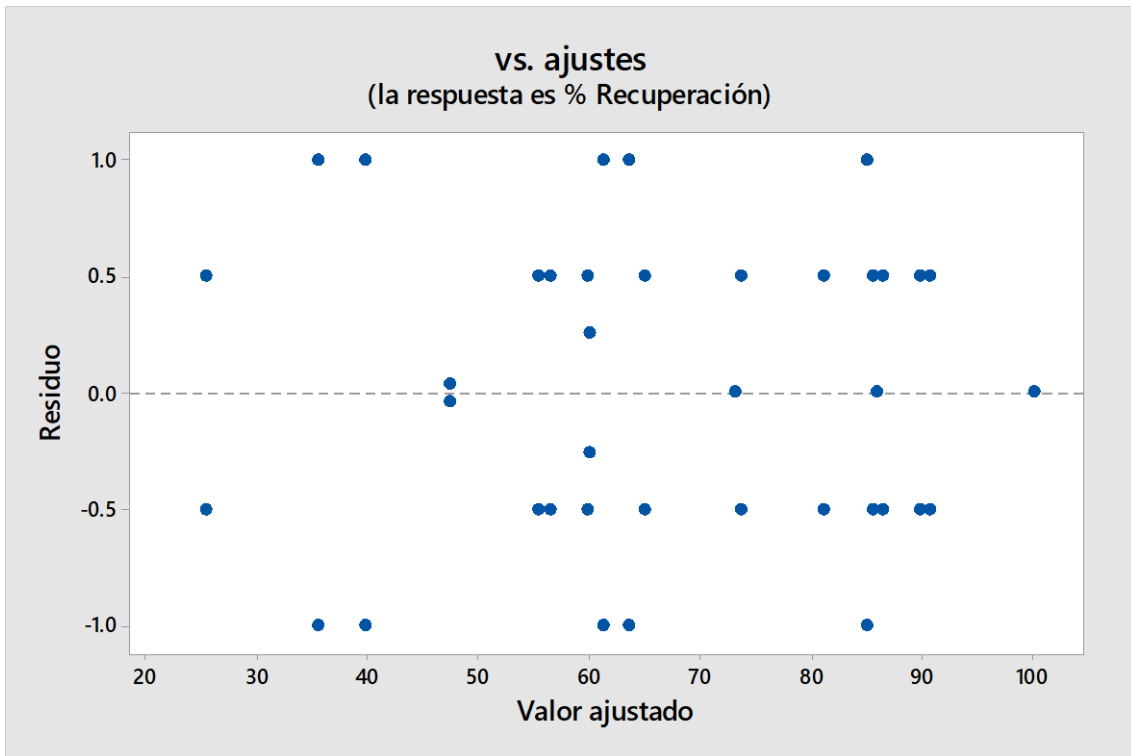


Figura 36. Vs. ajustes

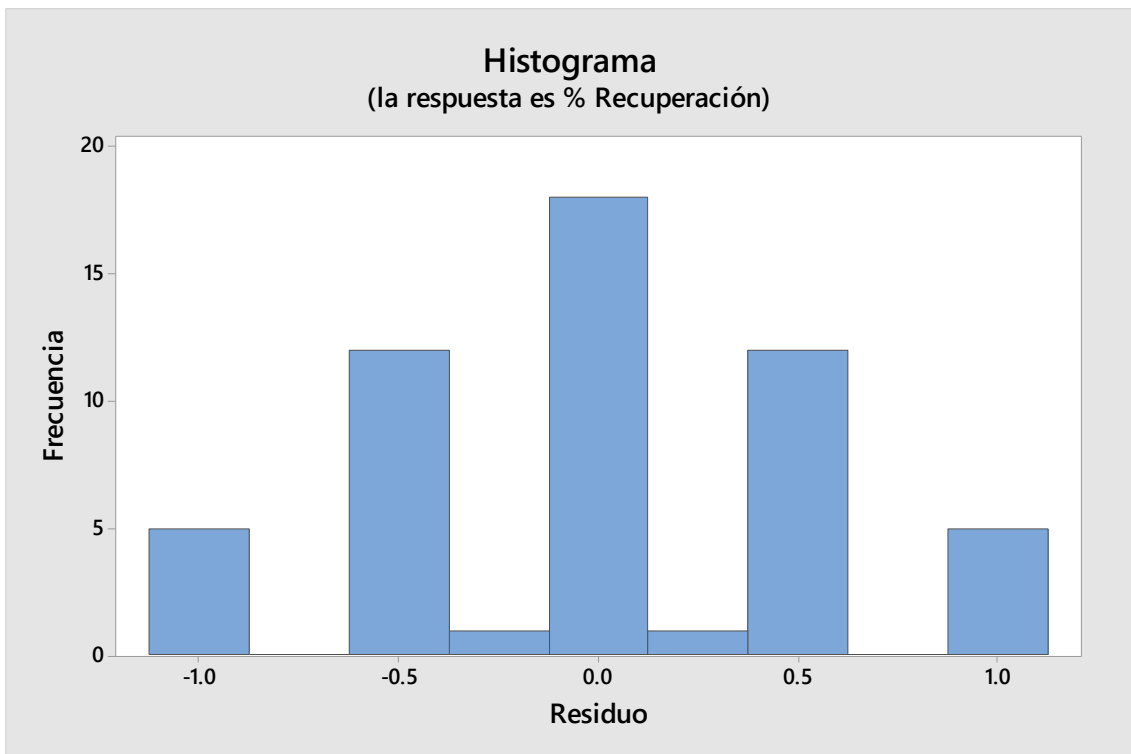


Figura 37. Histograma

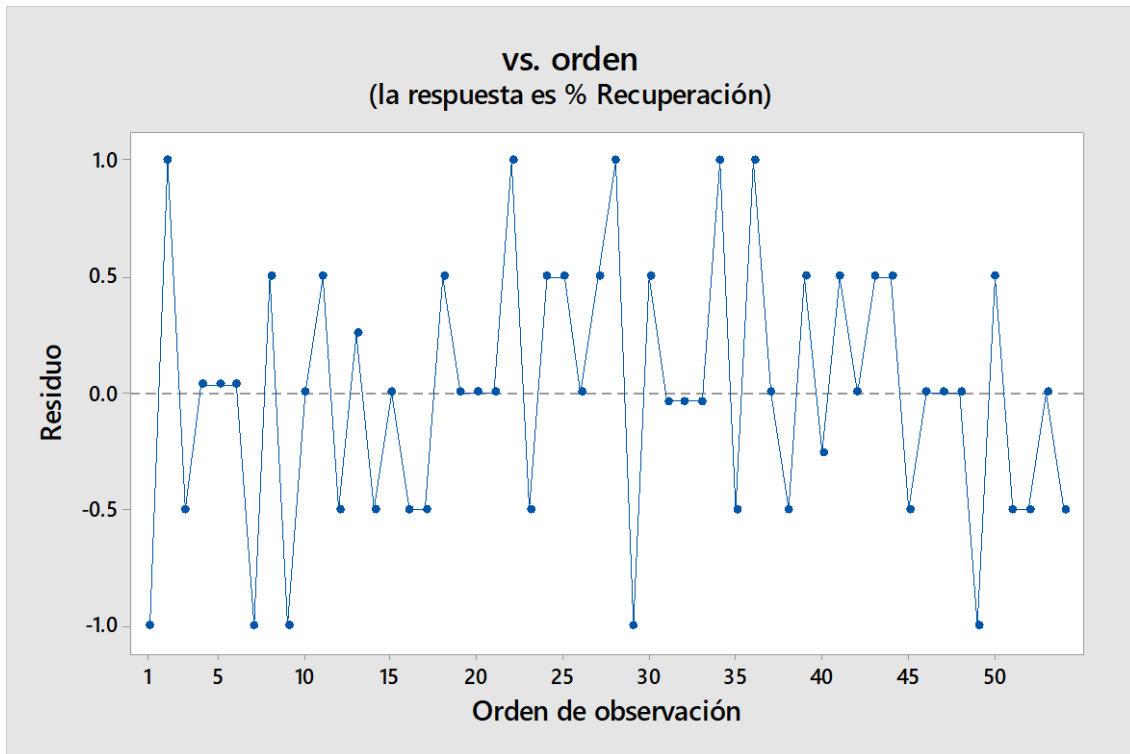


Figura 38. Vs. orden

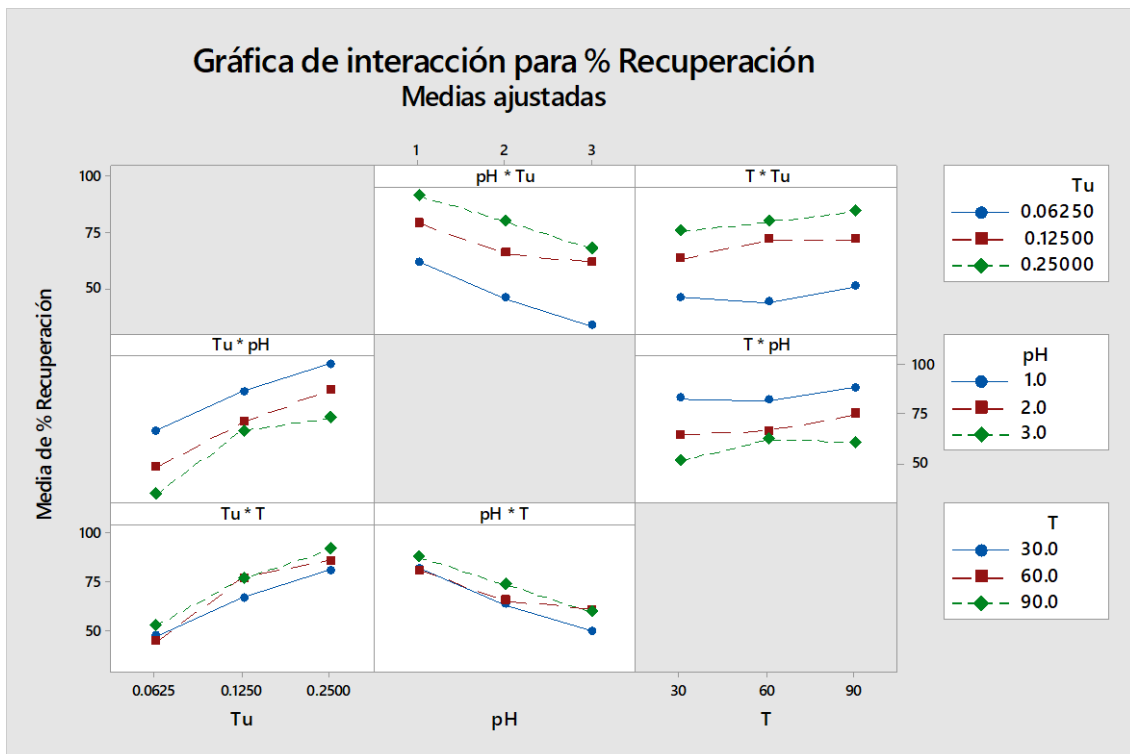


Figura 39. Gráfica de interacción para % recuperación

Tabla 13

Coefficientes, variable de respuesta (consumo de Tu)

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	1163.97	2.49	468.19	0.000	
Tu					
0.0625	-325.88	3.52	-92.69	0.000	1.33
0.1250	-53.05	3.52	-15.09	0.000	1.33
pH					
1	823.83	3.52	234.32	0.000	1.33
2	-345.30	3.52	-98.21	0.000	1.33
T					
30	-37.21	3.52	-10.58	0.000	1.33
60	2.14	3.52	0.61	0.548	1.33
Tu*pH					
0.0625 1	-544.07	4.97	-109.42	0.000	1.78
0.0625 2	258.15	4.97	51.92	0.000	1.78
0.1250 1	-185.65	4.97	-37.34	0.000	1.78
0.1250 2	86.94	4.97	17.49	0.000	1.78
Tu*T					
0.0625 30	-7.31	4.97	-1.47	0.153	1.78
0.0625 60	-1.93	4.97	-0.39	0.701	1.78
0.1250 30	-18.97	4.97	-3.82	0.001	1.78
0.1250 60	-1.06	4.97	-0.21	0.832	1.78
pH*T					
1 30	11.64	4.97	2.34	0.027	1.78
1 60	7.66	4.97	1.54	0.135	1.78
2 30	-3.68	4.97	-0.74	0.466	1.78
2 60	-19.19	4.97	-3.86	0.001	1.78
Tu*pH*T					
0.0625 1 30	10.79	7.03	1.53	0.137	2.37
0.0625 1 60	-3.54	7.03	-0.50	0.619	2.37
0.0625 2 30	-28.43	7.03	-4.04	0.000	2.37
0.0625 2 60	11.86	7.03	1.69	0.103	2.37
0.1250 1 30	22.71	7.03	3.23	0.003	2.37
0.1250 1 60	0.93	7.03	0.13	0.895	2.37
0.1250 2 30	13.82	7.03	1.97	0.060	2.37
0.1250 2 60	-25.92	7.03	-3.69	0.001	2.37

Tabla 14

Ecuación de regresión

Ecuación de regresión	
Co	= 1163.97 - 325.88 Tu_0.0625 - 53.05 Tu_0.1250 + 378.93 Tu_0.2500
nsu	+ 823.83 pH_1- 345.30 pH_2 - 478.53 pH_3 - 37.21 T_30 + 2.14 T_60
mo	+ 35.07 T_90
Tu	- 544.07 Tu*pH_0.0625 1 + 258.15 Tu*pH_0.0625 2
	+ 285.92 Tu*pH_0.0625 3
	- 185.65 Tu*pH_0.1250 1 + 86.94 Tu*pH_0.1250 2 + 98.71 Tu*pH_0.1250 3
	+ 729.72 Tu*pH_0.2500 1 - 345.09 Tu*pH_0.2500 2 - 384.63 Tu*pH_0.2500 3
	- 7.31 Tu*T_0.0625 30 - 1.93 Tu*T_0.0625 60 + 9.23 Tu*T_0.0625 90
	- 18.97 Tu*T_0.1250 30 - 1.06 Tu*T_0.1250 60 + 20.04 Tu*T_0.1250 90
	+ 26.28 Tu*T_0.2500 30 + 2.99 Tu*T_0.2500 60 - 29.27 Tu*T_0.2500 90
	+ 11.64 pH*T_1 30 + 7.66 pH*T_1 60 - 19.30 pH*T_1 90 - 3.68 pH*T_2 30
	- 19.19 pH*T_2 60 + 22.86 pH*T_2 90 - 7.96 pH*T_3 30 + 11.53 pH*T_3 60
	- 3.56 pH*T_3 90 + 10.79 Tu*pH*T_0.0625 1 30 - 3.54 Tu*pH*T_0.0625 1 60
	- 7.25 Tu*pH*T_0.0625 1 90 - 28.43 Tu*pH*T_0.0625 2 30
	+ 11.86 Tu*pH*T_0.0625 2 60
	+ 16.57 Tu*pH*T_0.0625 2 90 + 17.64 Tu*pH*T_0.0625 3 30
	- 8.33 Tu*pH*T_0.0625 3 60 - 9.32 Tu*pH*T_0.0625 3 90
	+ 22.71 Tu*pH*T_0.1250 1 30 + 0.93 Tu*pH*T_0.1250 1 60
	- 23.64 Tu*pH*T_0.1250 1 90 + 13.82 Tu*pH*T_0.1250 2 30
	- 25.92 Tu*pH*T_0.1250 2 60 + 12.09 Tu*pH*T_0.1250 2 90
	- 36.53 Tu*pH*T_0.1250 3 30 + 24.98 Tu*pH*T_0.1250 3 60
	+ 11.55 Tu*pH*T_0.1250 3 90
	- 33.49 Tu*pH*T_0.2500 1 30 + 2.60 Tu*pH*T_0.2500 1 60
	+ 30.89 Tu*pH*T_0.2500 1 90
	+ 14.60 Tu*pH*T_0.2500 2 30 + 14.06 Tu*pH*T_0.2500 2 60
	- 28.66 Tu*pH*T_0.2500 2 90 + 18.89 Tu*pH*T_0.2500 3 30
	- 16.66 Tu*pH*T_0.2500 3 60
	- 2.23 Tu*pH*T_0.2500 3 90

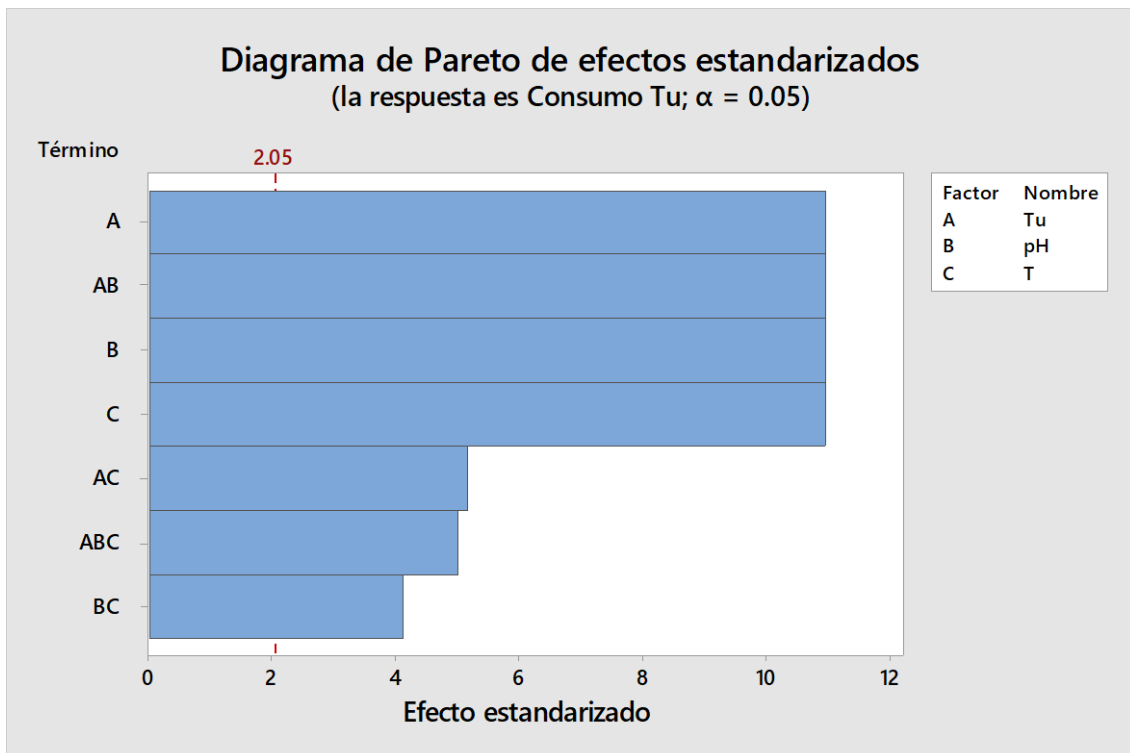


Figura 40. Diagrama de pareto de efectos estandarizados

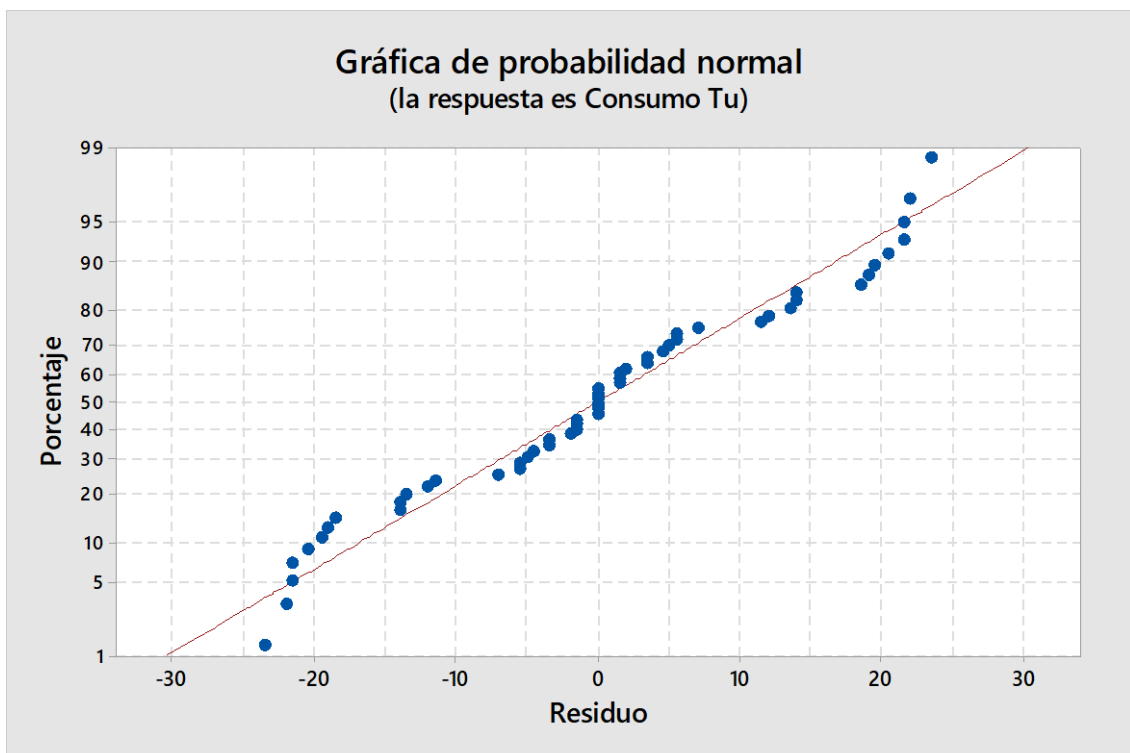


Figura 41. Gráfica de probabilidad normal

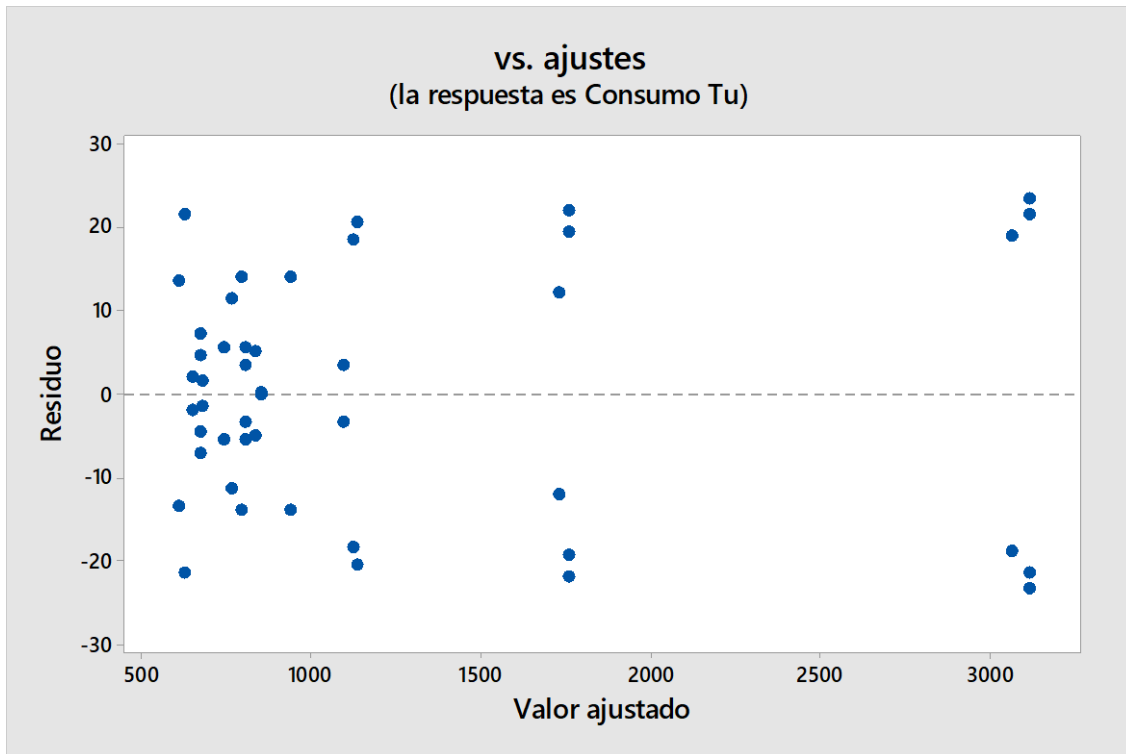


Figura 42. Vs. ajustes

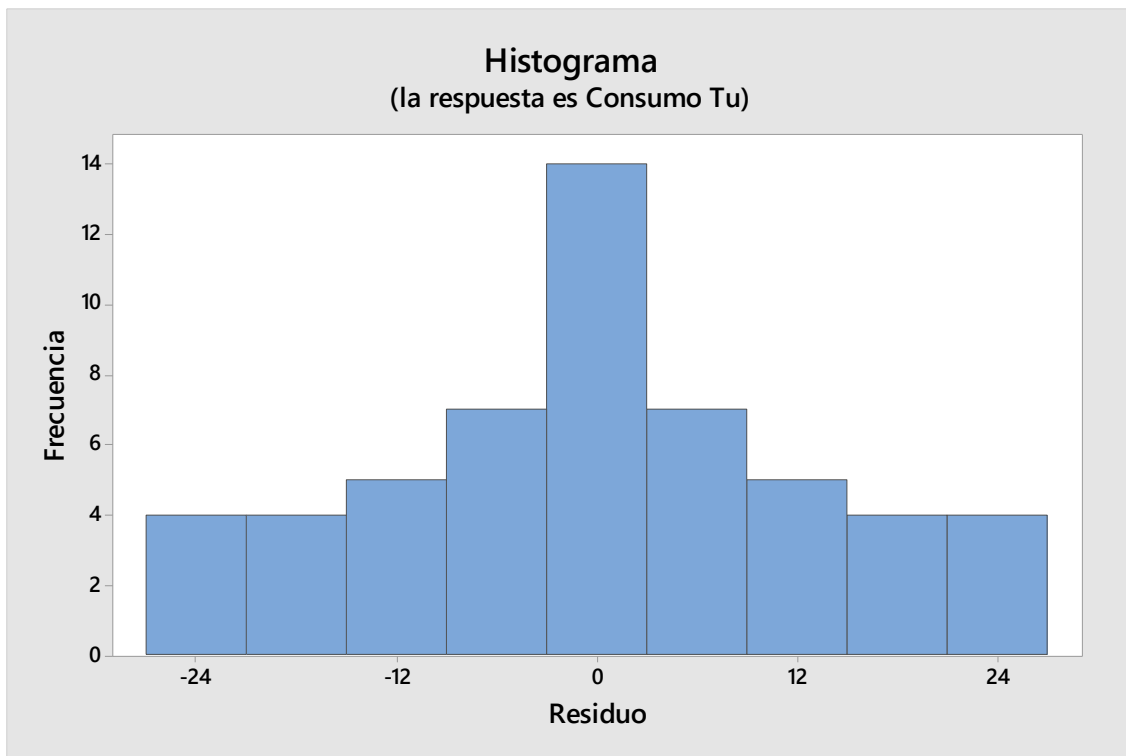


Figura 43. Histogramas

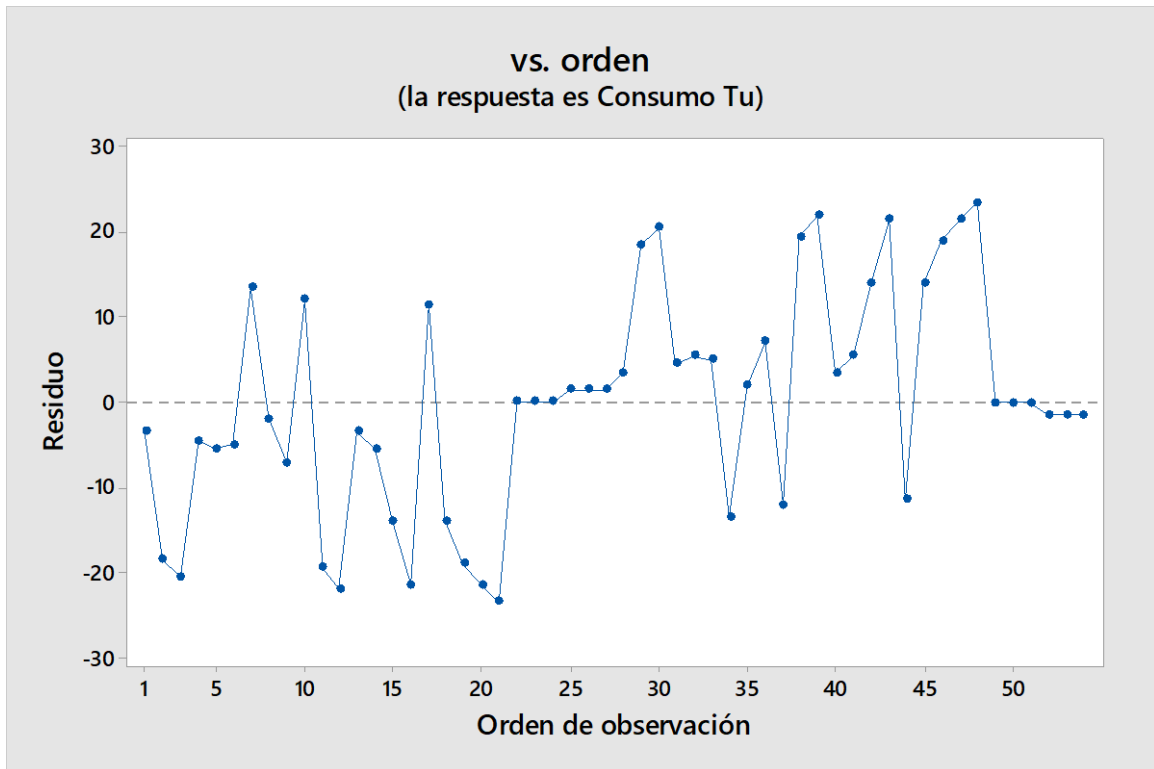


Figura 44. Vs. orden

Tabla 15

Recuperación de oro %

	Recuperación de oro %					
	Tiempo, min					
	0	5	30	60	90	120
Tu 0.0625 - pH 1	0.00	55.84	60.13	64.43	73.02	68.72
Tu 0.0625 - pH 2	0.00	34.36	47.25	47.25	47.25	51.54
Tu 0.0625 - pH 3	0.00	34.36	34.36	25.77	38.65	34.36
Tu 0.125 - pH 1	0.00	81.61	85.91	81.61	90.20	90.20
Tu 0.125 - pH 2	0.00	64.43	60.13	64.43	85.91	81.61
Tu 0.125 - pH 3	0.00	51.54	55.84	85.91	55.84	51.54
Tu 0.25 - pH 1	0.00	98.80	100.00	100.00	100.00	100.00
Tu 0.25 - pH 2	0.00	68.73	85.91	85.91	90.21	90.21
Tu 0.25 - pH 3	0.00	51.55	60.14	73.02	85.91	81.62
Consumo de TU	Tiempo, min					
	0	5	30	60	90	120
Tu 0.0625 - pH 1	0.00	1058.02	1092.27	1103.69	1115.11	1137.94
Tu 0.0625 - pH 2	0.00	669.83	669.83	738.33	829.67	829.67
Tu 0.0625 - pH 3	0.00	544.23	624.16	646.99	669.83	669.83



Laboratorios Analíticos del Sur
Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado – Arequipa – Perú
www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

+51 (054) 443294
+51 (054) 444582
+51 958 961 254
+51 958 961 253

INFORME DE ENSAYO LAS01-MN-20-05714

Fecha de emisión: 7/01/2021

Página 1 de 1
Clave generada : 7355EE82

Señores: RIVERA MENDOZA DOMINGO GUZMAN
Dirección: URB CHANI CHANI 2DA ETAPA A-2 L-5 PUNO PUNO
Atención: RIVERA MENDOZA DOMINGO GUZMAN
Recepción: 29/12/2020
Realización: 29/12/2020
Observación: El Laboratorio no realiza la toma de muestra.

Métodos ensayados

*552 Método de Ensayo a fuego para Oro por reconocimiento Gravimetría
*598 Método de ensayo Multi-elemental por ICP-OES digestión multi-ácida

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Procedencia de Muestra	Descripción de Muestra	*552		*598									
				g/TM	oz/TC	Au	Ag	Al	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co
MN20011305	ANTUYO 2 SIN HIERRO	No proporcionado por el cliente.	mineral pulverizado	3,88	0,1133	13,06	>10000	3937	540,7	1,48	44,3	2777	1,88	33,75	

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Procedencia de Muestra	Descripción de Muestra	*598										
				Cr	Cu	Fe	Ga	In	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na
MN20011305	ANTUYO 2 SIN HIERRO	No proporcionado por el cliente.	mineral pulverizado	9,95	4062	>10000	26,73	25,68	>10000	6,3	5819	61,9	1,07	4404

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Procedencia de Muestra	Descripción de Muestra	*598										
				Ni	P	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Te	Ti	Tl	V
MN20011305	ANTUYO 2 SIN HIERRO	No proporcionado por el cliente.	mineral pulverizado	13,28	2655	193,81	14,69	<0,64	<16	63,60	<0,80	260,96	<0,64	158,31

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Procedencia de Muestra	Descripción de Muestra	*598
				Zn
MN20011305	ANTUYO 2 SIN HIERRO	No proporcionado por el cliente.	mineral pulverizado	53,60

Fin del informe

 Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
 Sixto Vicente Juárez Neira
 Gerente General
 Ing. Químico C.I.P. 19474

"<Valor numérico">=Limite de detección del método, ">Valor Numérico">=Limite de cuantificación del método
 Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados sólo están relacionados a la muestra ensayada. Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Web: <https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com>. Parque Ind. Río Seco C-1 C. Colorado-Arequipa-Perú.(054)443294 - (054)444582.



Figura 45. Informe de ensayo

Anexo 2. Arreglo experimental



Figura 46. Secado Yodato de Potasio (KIO_3).



Figura 47. Agitador múltiple



Figura 48. Proceso de titulación con tiourea



Figura 49. Rotulado de muestras.

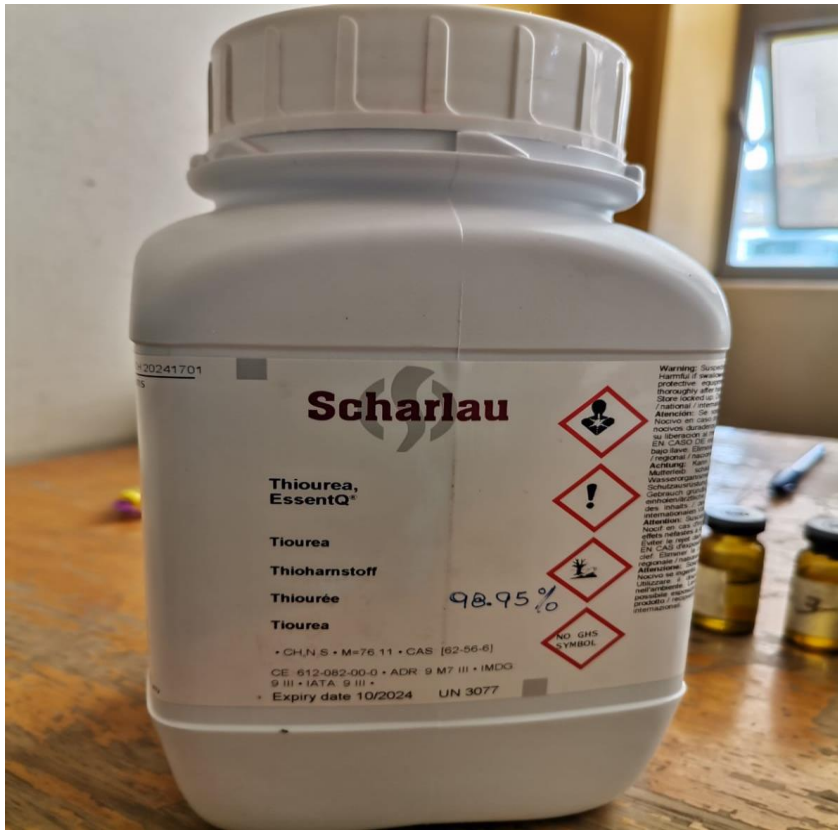


Figura 50. Tiourea.



Figura 51. Balanza de cuatro dígitos



Figura 52. Mineral a diferentes mallas.