



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POSGRADO
DOCTORADO EN CIENCIA TECNOLOGÍA Y MEDIO
AMBIENTE



TESIS
ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN CLORURANTE DE RELAVES MINEROS EN
LA COMUNIDAD MINERA DE OLLACHEA COMO ALTERNATIVA
DE MITIGACIÓN AMBIENTAL

PRESENTADA POR:

RUTH ARMIDA MEZA DUMAN

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTOR EN CIENCIA TECNOLOGIA Y MEDIO AMBIENTE

PUNO, PERÚ

2022



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

DOCTORADO EN CIENCIA TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

TESIS

ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN CLORURANTE DE RELAVES MINEROS EN LA COMUNIDAD MINERA DE OLLACHEA COMO ALTERNATIVA DE MITIGACIÓN AMBIENTAL

PRESENTADA POR:

RUTH ARMIDA MEZA DUMAN

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTOR EN CIENCIA TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE



APROBADA POR EL JURADO SIGUIENTE:

PRESIDENTE

.....
Dr. WENCESLAO TEDDY MEDINA ESPINOZA

PRIMER MIEMBRO

.....
Dr. ALFREDO PELAYO CALATAYUD MENDOZA

SEGUNDO MIEMBRO

.....
Dr. ISRAEL LIMA MEDINA

ASESOR DE TESIS

.....
Dr. JUAN WALTER TUDELA MAMANI

Puno, 11 de julio de 2022

ÁREA: Ciencias de la ingeniería

TEMA: Estudio de la lixiviación clorurante de relaves mineros en la Comunidad minera de Ollachea como alternativa de mitigación ambiental

LÍNEA: Recursos Naturales y Medio Ambiente



DEDICATORIA

A Dios por su infinita grandeza y misericordia.

Dedico este trabajo a mi esposo e hijos, por el apoyo y amor incondicional que nos tenemos, además de saber entender las motivaciones que han hecho que siga el camino de la ciencia y lograr conseguir metas que son un objetivo como familia.

A mis padres, que con su ejemplo de superación y tiempo dedicado no solo a mí, también a sus nietos, hacen posible que pueda seguir avanzado y logrando mis metas como profesional.



AGRADECIMIENTOS

- Agradezco a la Universidad Nacional del Altiplano de Puno a la escuela de Posgrado en el programa de doctorado en Ciencia, tecnología y medio ambiente.
- Al Proyecto Concytec – Banco Mundial "Mejoramiento y Ampliación de los Servicios del Sistema Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica" 8682-PE, a través de su unidad ejecutora ProCiencia (contrato número 01-2018-FONDECYT/BM-Programas de Doctorados en Áreas Estratégicas y Generales)
- Al Dr. Ing. Gerardo Zamora Echenique, asesor internacional de esta tesis, por su valiosa orientación y cooperación durante el desarrollo del presente trabajo.
- Al M.Sc. Ing. Walter Blanco Vino, encargado del laboratorio de Hidrometalurgia – PPU de la carrera de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad nacional de Ingeniería en Oruro – Bolivia.
- Al Dr. Juan Walter Tudela Mamani, asesor de esta tesis, por el apoyo dado en el proceso de presentación y desarrollo del informe final.
- Al Dr. Canales coordinador del proyecto que bajo constante supervisión fue posible cumplir la metas.
- A todos los docentes que compartieron sus conocimientos y experiencias como investigadores, del mismo modo a mis compañeros que durante este año nos hemos podido conocer y aprender entre nosotros en diferentes disciplinas.



ÍNDICE GENERAL

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

CAPÍTULO I

REVISIÓN DE LITERATURA

1.1 Marco teórico	3
1.1.1 Formación de drenaje Acido de Roca	3
1.1.2 Efectos del DAR en el ecosistema Equipo Materiales Ambiente	3
1.1.3 Mecanismo de la formación de DAR	4
1.1.4 Bacterias que favorecen a la formación del DAR	6
1.1.5 Minerales relacionados a la generación de Drenaje Acido de Roca	8
1.1.6 Fases de Formación del Drenaje acido de mina	12
1.1.7 Prueba de Cálculo de Acido- Base (Acid Base Accounting -ABA)	15
1.1.8 Reprocesamiento como alternativa de remediación	18
1.1.9 Economía Circular en Minería	19
1.1.10 El mercurio en minería a pequeña escala y artesanal	20
1.1.11 Colas: Residuos de Procesamiento de mineral	21
1.1.12 Impactos a la salud y ambiente	21
1.1.13 Procesos de recuperación de oro por la vía hidrometalúrgica	24
1.1.14 Estabilidad de Lixiviantes y complejos de oro alternativos	27
	- iii -



1.1.15 Lixiviación con tiosulfato	29
1.1.16 Lixiviación con tiourea	30
1.1.17 Lixiviación de Haluros	31
1.1.18 Haluros Condiciones del proceso	32
1.1.19 Cloro	33
1.1.20 Mecanismo de Acidificación Acuosa	34
1.1.21 Consideraciones termodinámicas	37
1.1.22 Estabilidad de especies cloruradas	37
1.1.23 Condiciones de la lixiviación del oro en ambiente clorurante	39
1.1.24 Condiciones de la lixiviación del Mercurio en ambiente clorurante	41
1.1.25 Condiciones de la lixiviación del hierro en ambiente clorurante	43
1.1.26 Efecto de barrera capilar y coberturas tipo SDR	46
1.1.27 Efecto de barrera capilar y su aplicación	46
1.1.28 Cobertura SDR para climas áridos y semi- áridos	49
1.1.29 Diseño de una cobertura SDR	52
1.2 Antecedentes	53

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1. Identificación del problema	66
2.2 Enunciado del problema	67
2.3 Justificación	67
2.4 Objetivos	68
2.4.1 Objetivo general	68
2.4.2 Objetivos específicos	68
2.5 Hipótesis	69
2.5.1 Hipótesis general	69
2.5.2 Hipótesis específicas	69

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS



3.1 Lugar de estudio	70
3.2 Población	71
3.3 Muestra	72
3.4 Método de investigación	73
3.5 Descripción detallada de métodos por objetivos específicos	74
3.5.1 Caracterización física, química, mineralógica y geoquímica de la muestra.	74
3.5.2 Pruebas experimentales de la Lixiviación Clorurante	82
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 caracterización y evaluación del impacto ambiental de los relaves de la CMO	89
4.1.1 Caracterización de los relaves de la Comunidad Minera de Ollachea.	89
4.1.2 Evaluación del impacto ambiental de relaves - Comunidad Minera de Ollachea.	95
4.2 Determinación y estudio de las concentraciones de las variables de Lixiviación	96
4.3 Análisis y evaluación de una propuesta técnica y ambiental	118
CONCLUSIONES	125
RECOMENDACIONES	127
BIBLIOGRAFÍA	128
ANEXOS	142



ÍNDICE DE TABLAS

1. Cambios de pH y potencial redox durante la lixiviación de pirita y pirrotita	7
2. Minerales acidogénicos	8
3. Minerales Acidívoros	9
4. Minerales Secundarios	10
5. Lixiviantes alternativos al Cianuro	26
6. Constantes de estabilidad y potenciales de reducción de oro a 25°C.	27
7. Sistemas de lixiviación con tiosulfato para la oxidación del oro	30
8. Condiciones típicas de la lixiviación del oro con haluros	32
9. Datos termodinámicos para el cloro a 25°C.	38
10. Energía libre de Gibbs de especies para el sistema Au-Cl-H ₂ O.	40
11. Energía libre de Gibbs de especies para el sistema Hg-S-Cl-H ₂ O	42
12. Energía libre de Gibbs de especies para el sistema Fe-Cl-H ₂ O.	44
13. Criterios de evaluación del potencial de neutralización neto.	81
14. Codificación de variables para pruebas preliminares.	83
15. Diseño de pruebas preliminares (Fase I)	83
16. Codificación de variables para pruebas experimentales	85
17. Diseño de pruebas preliminares (Fase II) a temperatura constante 60°C.	86
18. Diseño de pruebas cinéticas (Fase III) a temperatura constante 60°C.	87
19. Humedad y densidad de las muestras.	89
20. Distribución granulométrica en micrones (μm) de las muestras	90
21. Análisis FRX de las muestras objeto de estudio	91
22. Análisis FRX de las muestras mixtas	93



23. Resultado de caracterización geoquímica de muestras mixtas estudiadas	95
24. Caracterización química: muestra para pruebas experimentales	96
25. Propiedades de la muestra objeto de estudio	97
26. Medición de pH y potencial redox en las pruebas preliminares	97
27. %E Au y %R S de las pruebas preliminares	98
28. Energía libre (ΔG°) de posibles reacciones en las colas de CMO	99
29. Análisis de varianza para la extracción de oro	102
30. Análisis de varianza para la remoción de azufre	104
31. %E Au y %R S de la Fase II, estudio de variables	105
32. Análisis de varianza para la extracción de oro en la optimización	108
33. Análisis de varianza para la remoción de azufre en la optimización	113
34. Pruebas experimentales: optimización %E de oro y %S de azufre	114
35. Extracción de oro y remoción de mercurio y azufre en función del tiempo	115
36. Determinación del AP y NP	119
37. Valores del NNP y la relación de NP/AP de las colas de molienda	120

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Modelo de oxidación de la pirita.	4
2. Etapas de formación de aguas acidas	14
3. Especies de mercurio.	24
4. Diagrama Eh – pH muestra las regiones para la lixiviación de Oro.	28
5. Variación del pH en una pulpa de 9 mL/g a 60°C	36
6. Diagrama Eh – pH a 25°C, sistema Cl-H ₂ O actividades de las especies	38
7. Diagrama de distribución para las especies de cloro en el agua a 25°C.	39
8. Diagramas Eh-pH a 298 K para el sistema: a) Au-H ₂ O b) Au-Cl-H ₂ O	40
9. Diagramas Eh-pH a 298 K para el sistema: a) Hg-Cl-H ₂ O b) Hg-S-Cl-H ₂ O.	42
10. Diagramas Eh-pH a 298 K para el sistema Fe-Cl-H ₂ O	44
11. Diagrama de Eh-pH para el sistema S-H ₂ O.	45
12. Comportamiento hidráulico de suelos a diferente granulometría.	48
13. Comportamiento hidráulico de dos capas diferentes.	48
14. Cobertura SDR para climas áridos y semi- árido.	49
15. Curvas características de humedad de (a) arena y (b) arcilla.	51
16. Esquema de flujos de agua de cobertura para el cálculo del balance hídrico.	53
17. Ubicación política de las zonas de estudio distrito de Ollachea	71
18. Zonas de muestreo en la Comunidad Minera de Ollachea.	72
19. Muestras antes de su preparación.	74
20. Desintegrado y homogenizado de muestras	75
21. Cortador de canaletas.	75
22. Secado de muestras en horno secador	76
23. Pulverizador de anillos para preparación de muestras	76
24. Muestras rotuladas y codificadas para análisis por FRX.	77
25. Determinación de la densidad de las muestras.	78
26. Analizador MASTERSIZER 2000 de MALVERN INSTRUMENTS.	79
27. Analizador portátil DELTA con Fluorecencia de rayos X.	79
28. Equipos a) pruebas preliminares b) pruebas de optimización y cinéticas.	85
29. Análisis de DRX de la cabeza del mineral.	93
30. Análisis de DRX de la muestra Z-I: HUAYRUSIÑA.	93
31. Análisis de DRX de la muestra Z-II: BALCÓN	93
32. Análisis de DRX de la muestra Z-III: MINAPAMPA	94



33. Análisis de DRX de la muestra Z-III: KUNKURAYOC	94
34. Diagrama de Pareto para la extracción de oro.	101
35. Diagrama de Pareto para la remoción de azufre	103
36. Diagrama de Pareto para la extracción de oro en la optimización	106
37. Diagrama efectos principales e interacciones para % E de oro en la optimización	108
38. Gráficas de respuesta. A) Superficie de respuesta y B) Gráfica de contornos	111
39. Diagrama de Pareto para % R S en la optimización	112
40. Diagrama efectos principales e interacciones para el % R de azufre en la optimización.	112
41. Variación de la %E de oro, % R de Hg y S en función del tiempo.	116
42. Variación del pH en función del tiempo.	117
43. Resultados del MK-Modell	122
44. Resultados del MK-Modell modificando tamaño de grano.	123
45. Propuesta técnica para el reprocesamiento por cloruración	124



ÍNDICE DE ANEXOS

1: Pesado de muestras en el Laboratorio.	143
2. Homogenización de material de la CMO	144
3. Muestreo por cortador de rifles para pruebas de lixiviación	145
4. Pulverización de muestras para análisis químico y mineralógico.	146
5. Pruebas de Lixiviación en sistema abierto.	147
6. Reactor de lixiviación en sistema abierto	148
7. a) Instalación del reactor del sistema cerrado. b) Muestras de lixiviados para análisis químico.	149
8. Resultado de laboratorio 1.	150
9. Resultado de laboratorio 2.	151
10. Resultado de laboratorio 3.	152
11. Resultado de laboratorio 4.	153
12. Resultado de laboratorio 5.	154

RESUMEN

La Minería Artesanal y de Pequeña Escala (MAPE) contribuye al desarrollo y futuro económico en el Perú, Carabaya, provincia de Puno donde esta actividad cuenta con varios yacimientos mineros, los cuales están generando grandes cantidades de relaves y residuos, restos que han sido depositados sin un tratamiento ambiental adecuado y que contienen mineral sulfurado; en estas condiciones se puede generar drenaje ácido de roca (DAR), exponiendo la salud humana y los ecosistemas aledaños en peligro. El objetivo de este trabajo de investigación es el uso de hipoclorito de sodio, cloruro de sodio, la relación sólido/líquido y la temperatura para la lixiviación del oro. Los relaves de sulfuro contenían; 17g/t de oro, estas muestras fueron caracterizadas por fluorescencia y difracción de rayos X y se utilizó la prueba de contabilidad ácido/base para determinar si estos relaves son generadores de drenaje ácido de mina. La concentración óptima de cada variable que afecta el proceso de lixiviación se determinó mediante un diseño factorial completo; donde la concentración de hipoclorito de sodio, cloruro de sodio y la relación sólido/líquido se convirtieron en los factores determinantes para el proceso; extrayendo 71.49 % de oro y 65.86 % de Azufre; se logró después de 3 horas de lixiviación a 60°C. de los relaves de molienda de la comunidad minera de Ollachea en Puno – Perú.

Palabras clave:

Drenaje ácido de roca, lixiviación clorurante, relaves sulfurosos, remediación ambiental.



ABSTRACT

Artisanal and Small Scale Mining (ASM) contributes to the development and economic future in Peru, Carabaya, a province of Puno where this activity has several mining sites, which are generating large amounts of tailings and waste, remains that have been deposited without an appropriate environmental treatment and containing sulfide ore; in these conditions it can generate acid rock drainage (ARD), exposing human health and the surrounding ecosystems in danger. The purpose of this research work is the use of sodium hypochlorite, sodium chloride, the solid/liquid ratio and temperature for gold leaching. It sulfide tailings contained; 17g/t gold, these samples were characterized by fluorescence and X-ray diffraction and the acid/base accounting test was used to determine if these tailings are acid mine drainage generator. The optimal concentration of each variable affecting the leaching process was determined by a complete factorial design; where the concentration of sodium hypochlorite, sodium chloride and the solid/liquid ratio became the determining factors for the process; extracting 71.49 % of gold and 65.86 % of Sulphur; it was achieved after 3 hours of leaching at 60°C. from the milling tailings of the Ollachea Mining community in Puno - Peru.

Keywords:

acid rock drainage, chloride leaching, sulphide tailings, environmental remediation.

INTRODUCCIÓN

Las actividades mineras intensivas han producido una gran cantidad de residuos peligrosos en todo el mundo, que suelen estar asociados a un alto contenido de minerales sulfurosos generadores de ácido, y a metales y metaloides potencialmente tóxicos, por ejemplo, As, Sb, Cu, Pb, Cd, Zn, Hg, Ag, Sn, Fe, Al, Mn, Tl, U, Th y W (Kossoff et al., 2014). A menudo, los contaminantes no se tienen en cuenta en las primeras fases (exploración y viabilidad) de un proyecto minero. Además, si lo hacen, los geólogos no los consideran en su valor contaminante potencial porque su atención se centra en la mineralización y la geología del yacimiento (Anawar, 2015). Esto puede llevar a una subestimación de los problemas medioambientales importantes. Con frecuencia, los problemas relativos a la liberación de elementos tóxicos se descubren después de la puesta en marcha de la mina (Chopard, Marion, Mermillod-Blondin, Plante, & Benzaazoua, 2019). En consecuencia, las empresas mineras deben modificar sus técnicas de tratamiento, su gestión de efluentes (líquidos y sólidos) y su plan de cierre. Esto puede generar costos imprevistos y adicionales. En el caso de descubrir un contaminante, el problema se explica generalmente por la una caracterización del mineral o de los residuos (Hudson-Edwards, Jamieson, & Lottermoser, 2011).

La caracterización es importante para todos los departamentos mineros: geología, metalurgia y medio ambiente. La caracterización es necesaria para identificar y cuantificar las mayores, menores y trazas de metal valioso y aquellos que posiblemente generen contaminación; los relaves generados en las minas suelen contener minerales sulfurados no valiosos, como la piritita, la pirrotita y la arsenopiritita, que generan drenaje ácido de mina (DAM) cuando se exponen en el medio ambiente al oxígeno (O₂) y al agua (Ofori-sarpong & Amankwah, 2019). El DAM es un grave problema medioambiental al que se enfrentan las industrias mineras y de procesamiento de minerales en todo el mundo debido a su pH extremadamente bajo (inferior a pH 3) y a las elevadas concentraciones de metales pesados peligrosos (Parbhakar-Fox & Lottermoser, 2015).

Este estudio propone aplicar una caracterización fiable y sencilla del relave que combine un análisis químico preciso con un análisis mineralógico riguroso y observaciones, para los relaves (Gyamfi et al., 2021). La obtención de un perfil del relave permitirá detectar los elementos contaminantes, así como los elementos valiosos, relacionados con los retos metalúrgicos y medioambientales (Chopard et al., 2019). Este enfoque se basa en la



caracterización del relave y tendrá en cuenta los minerales portadores y la especiación de los elementos. También se han realizado pruebas geoquímicas estáticas de los relaves para relacionar los resultados mineralógicos con los geoquímicos(Naidu et al., 2019).

El objetivo final es determinar si las muestras son generadoras de DAM y luego proponer la lixiviación clorurante con el fin de extraer la mayor cantidad de oro residual y al mismo tiempo probar que se puede remover el sulfuro (Li et al., 2019)(Harjanto, Pratama, Lazuardiyani, Taris, & Salam, 2019). El trabajo de investigación se encuentra dividido por cuatro capítulos: Capítulo I, referido al marco teórico; en el capítulo II, se detalla el planteamiento del problema de investigación, objetivos e hipótesis. En el capítulo III, el lugar de estudio, la muestra y la metodología por cada objetivo y en el capítulo IV, está dedicado a los resultados y discusión de la investigación. La investigación culmina con las conclusiones, recomendaciones, referencias y anexos.

CAPÍTULO I

REVISIÓN DE LITERATURA

1.1 Marco teórico

1.1.1 Formación de drenaje Acido de Roca

La formación del Drenaje Acido de Mina, puede producirse de las pilas de desechos y colas de las diferentes actividades mineras alrededor del mundo, siendo el agua acida una amenaza para cualquier ecosistema debido a que la mayoría de los organismos tienen un rango bien definido de tolerancia al pH acido, y se ha determinado los efectos tóxicos directos sobre las fuentes de agua (Candeias, Ávila, Coelho, & Teixeira, 2019). La principal fuente de DAR es la oxidación de los minerales sulfurosos principalmente en los sulfuros metálicos como la pirita los mismos que están expuestos al medio ambiente debido a su facilidad de oxidación en cuanto es expuesta al oxígeno, agua y microorganismos (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017a). El drenaje acido de roca es usualmente de un color rojizo debido a la presencia de Fe^{+3} , los efluentes son altamente ácidos con pH por debajo de 4, y un importante componente microbiológico, además que contiene altas concentraciones de iones metálicos disueltos conocidos como metales tóxicos (arsénico, plomo, Zinc) (Egiebor & Oni, 2007).



1.1.2 Efectos del DAR en el ecosistema Equipo Materiales Ambiente

El gran volumen y la naturaleza a menudo tóxica del material contenido en los botaderos y las pozas de relaves significa un latente problema de contaminación constante, siendo

necesario contemplar medios de control y evacuación de las aguas acidas que significan un costo en la administración y manejo de residuos (Kinnunen & Kaksonen, 2019), es por esta razón que la implementación de medidas de prevención durante la explotación y cierre de mina son importantes. Esto se debe a que si se diera una descarga en los sistemas fluviales, afectará invariablemente a la calidad del agua y de los sedimentos, así como a la vida acuática y humana en cientos de kilómetros río abajo (Kossoff et al., 2014). Muchas de ellas han provocado daños a corto y largo plazo en los ecosistemas, un impacto significativo en las comunidades que viven junto a ellas y que dependen de las tierras afectadas para su alimentación y sustento además de:

- La baja la calidad del agua, haciéndola inadecuada para el consumo humano y otros usos.
- Provocar daños ecológicos, cambiando o eliminando las comunidades biológicas naturales existentes en los cursos de agua.
- El deterioro y pérdida del paisaje, por lo que la recuperación de áreas afectadas debe incluir todos los elementos del medio físico.

1.1.3 Mecanismo de la formación de DAR

El nivel de acidez y la concentración de los metales pesados en el DAM están directamente relacionados con la cantidad de pirita que contenga el mineral, las actividades mineras aceleran la reacción mediante al moler la pirita y dejar los residuos en embalses de colas. La reacción inicial del proceso de generación de DAR se da con la oxidación de la pirita por el aire y el agua del medio ambiente (Kumar et al., 2020)

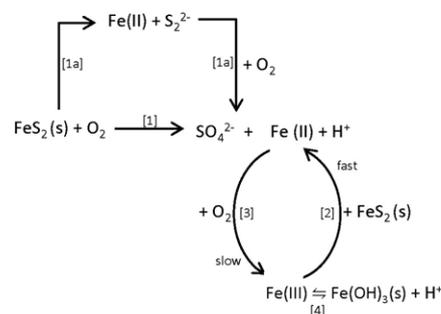
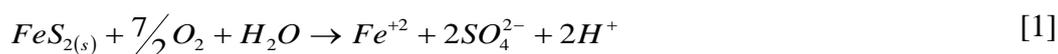


Figura 1. Modelo de oxidación de la pirita.

Fuente: (Kumar et al., 2020)

La oxidación química de la pirita, como principal fuente de generación de DAR, puede ser descrita de la siguiente manera:

A pH neutros reacciones relativamente lentas, La oxidación química de la pirita es una reacción relativamente rápida a valores de pH mayores a 4.5 (Dold, 2017), pero mucho más lenta a niveles de pH más ácidos. La velocidad del suministro de oxígeno es el elemento que controla principalmente la velocidad de la oxidación química (Parbhakar-Fox & Lottermoser, 2015)



En niveles de pH inferiores a 4.5, la oxidación por el hierro férrico se convierte en el proceso de oxidación preponderante. La velocidad de formación de hierro férrico, a partir del ferroso convierte está a etapa como controlante del proceso total de oxidación. Sin embargo, por catálisis biológico (Misari Chuquipoma, 2016), por las bacterias Thiobacillus Ferrooxidans esta reacción es relativamente rápida (Kumar et al., 2020).



Dependiendo del pH del ambiente alrededor del sitio de oxidación, el hierro férrico puede luego precipitarse en la forma de hidróxido

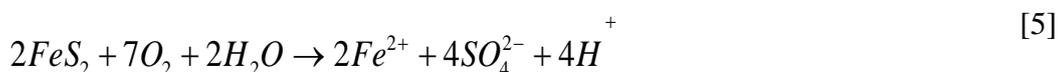


A niveles de pH por encima de 3.5, el hierro férrico (Fe³⁺) tiende a precipitarse como hidróxido férrico. Esto forma el precipitado rojo que se observa en la mayoría de minas que generan ácido. Durante esta reacción, se liberan iones de hidrógeno adicionales.

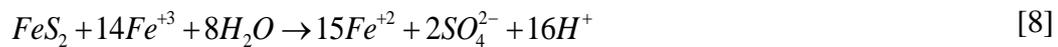
A pH ácidos la reacción es rápida, A medida que se desarrolla la generación de ácido y se consume la alcalinidad disponible, el hierro férrico, a su vez, sirve como oxidante y puede promover la oxidación química de los minerales sulfurosos (Javadi, 2015).



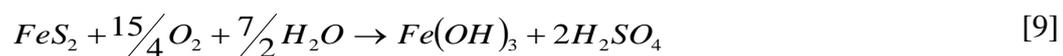
La oxidación directa



La oxidación indirecta



Reacción Global

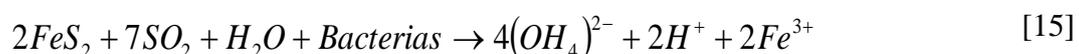


1.1.4 Bacterias que favorecen a la formación del DAR

Por lo general, existen ciertas bacterias que pueden acelerar la velocidad con la cual ocurren algunas de las reacciones anteriormente indicadas, incrementando la velocidad con la que se genera el ácido. La bacteria Acidófila Thiobacillus Ferrooxidans es capaz de oxidar el hierro ferroso en férrico (que entonces puede actuar como oxidante) (Srichandan, Mohapatra, Parhi, & Mishra, 2019). Otras bacterias conocidas que participan del proceso aceleran la oxidación de los minerales sulfurosos y son: Thiobacillus Thiooxidans capaz de oxidar compuestos de azufre reducidos. Asimismo, la oxidación de hierro ferrosos a férrico, es capacidad de la bacteria Sulfolobus; la que trabaja a mayores temperaturas. Los parámetros que influyen con la oxidación bacteriana dependen de lo siguiente:

- Temperatura
- pH
- Disponibilidad de oxígeno
- Disponibilidad de dióxido de carbono (fuente de carbono para la reproducción de células)
- Nutrientes
- Área superficial del mineral sulfuroso expuesto

En la oxidación directa de la pirita (mecanismo directo de oxidación) en presencia de oxígeno y agua, forma sulfato (SO_4^-), hierro ferroso (Fe^{2+}) e iones de hidrógeno (H^+). Esta reacción genera el ácido total, en la que se muestra la pirita siendo oxidada por el oxígeno, puede representarse por la siguiente ecuación:



La oxidación indirecta de la pirita (mecanismo indirecto de oxidación) al acelerar la reacción del Fe^{2+} en Fe^{+3} , esos dos fenómenos pueden producirse (Uno, Kaneeda, & Yokomiso, 1993).

La intervención de la actividad biológica en las reacciones de oxidación, que ocurre a valores de pH por debajo de 3.0, la tasa de reacción de pirita y pirrotita es presentada en la **Tabla 1**. (Misari Chuquipoma, 2016).

Tabla 1

Cambios de pH y potencial redox durante la lixiviación de pirita y pirrotita

Tiempo (días)	PIRITA		PIRROTITA		Ajuste de pH con 4.5 M H ₂ SO ₄ (mL)	
	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH		
0	600	1.75	600	1.75	-	-
3	400	1.75	410	2.04	-	-
4	400	1.72	410	2.85	1.78	1.0
5	410	1.71	390	2.7	1.65	1.0
6	-	-	390	2.46	1.55	1.0
7	-	-	-	2.04	1.40	1.5
10	420	1.71	-	1.93	1.53	1.0
11	430	1.72	560	1.5	-	-
18	490	1.75	600	1.74	-	-
20	510	1.76	590	1.58	-	-
26	530	1.7	610	1.58	-	-
38	570	1.72	620	1.64	-	-
52	600	1.24	620	1.28	-	-
87	620	1.11	640	1.04	-	-

Fuente: (Misari Chuquipoma, 2016)

1.1.5 Minerales relacionados a la generación de Drenaje Acido de Roca

a) Minerales Acido génicos

En general son minerales que se disuelven por oxidación y liberan iones H^+ . La principal familia está representada por los sulfuros, la

Tabla 2 están los principales sulfuros y sulfosales que pertenecen a este grupo (Klein & Cornelius Jr, 2018).

Tabla 2

Minerales acidogénicos

Minerales de Fe		Minerales de Cu		Minerales de Ni		Minerales de Zn	
Greigita	Fe_3S_4	Bornita	Cu_3FeS_4	Pentlandite	$(Fe, Ni)_{9S_8}$	Esfalerita	ZnS
Marcasita	FeS_2	Chalcopirita	$CuFeS_2$	Millerita	NiS	Nurtzite	ZnS
Pirite	FeS_2	Calcosita	Cu_2S	Violarita	$FeNi_2S_4$		
Pirrotita	$Fe_{(1-x)}S$	Covelita	CuS				
Troilita	FeS	Cubanita	$CuFe_2S_3$				
		Enargita	Cu_3AsS_4				
		Tenantita	$Cu_2As_2S_3$				
Minerales de Pb, Mo, Sb		Minerales de Co, Cd, Hg		Minerales de Mn		Minerales de As	
Galena	PbS	Cobalita	$CoAsS$	Alabandita	MnS	Arsenopirita	$FeAsS$
Molidenita	MoS_2	Linacita	Co_3S_4	Hazenita	MnS_2	Oropimente	As_2S_3
Estibina	Sb_2S_3	Greenockite	CdS			Proustita	Ag_3AsS_3
Cinabrio	HgS					Rejalgar	AsS
Minerales de Pb, Mo, Sb		Minerales de Co, Cd, Hg		Minerales de Mn		Minerales de As	

Galena	PbS	Cobalita	CoAsS	Alabandita	MnS	Arsenopirita	FeAsS
Molidenita	MoS ₂	Linacita	Co ₃ S ₄	Hazenita	MnS ₂	Oropimente	As ₂ S ₃
Estibina	Sb ₂ S ₃	Greenockite	CdS			Proustita	Ag ₃ AsS ₃
Cinabrio	HgS					Rejalgar	AsS

Fuente: (Lottermoser, Parbhakar -Fox, Hartner, Berry, & Noble, 2016)

b) Minerales Acidívoros

En general son minerales que se disuelven en presencia de acidez y esta se encuentra de esta manera consumida, son también llamados minerales neutralizantes representados por la familia de los carbonatos y su reactividad varía según sea el tipo de mineral (Klein & Cornelius Jr, 2018).

Tabla 3

Minerales Acidívoros

Carbonatos		Hidróxidos			Silicatos	
Aragonito	CaCO ₃	Gibbsita	Al(OH) ₃	Clorita	(Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	
Calcita	CaCO ₃	Manganita	MnOOH	Ortoclase	KAlSi ₃ O ₈	
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	Goetita	FeOOH	Albita	NaAlSi ₃ O ₈	
Magnésita	MgCO ₂	Brucita	Mg(OH) ₂	Anortita	CaNaAl ₂ Si ₂ O ₈	
Ankeríta	Ca(Fe, Mg)(CO ₃) ₂			Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	
Kutnohorita	CaMn(CO ₃) ₂			Biotita	K(Fe,Mg) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	
Siderita	FeCO ₃					
Smithsonita	ZnCO ₃					
Cerusita	PbCO ₃					

Fuente: (Klein & Cornelius Jr, 2018)

c) Minerales Secundarios

Los sulfuros se oxidan y liberan H⁺, SO⁻²₄, AsO⁼₄, etc, y metales en solución. Los minerales acidívoros se disuelven y neutralizan la acidez y liberan carbonatos y

caciones. En ciertas condiciones, algunos minerales pueden formarse con la combinación de productos de oxidación y aquellos neutralizantes (Klein & Cornelius Jr, 2018).

Tabla 4

Minerales Secundarios

	Sulfatos		Hidroxidos		Oxidos	
Yeso (Gypse)	CaSO ₄ .2H ₂ O	Gibbsita	Al(OH) ₃	Hématita	Fe ₂ O ₃	
Bassanita	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	Baleyita	Al(OH) ₃	Magnenita	Fe ₂ O ₃	
Anhidrita	CaSO ₄	Doyleíta	Al(OH) ₃	Magnétita	Fe ₃ O ₄	
Melanterita	FeSO ₄ .7H ₂ O	Manzanita	MnOOH	Tenorite	CuO	
hexahidrita	MgSO ₄ .6H ₂ O	Goetita	FeOOH	Zincita	ZnO	
Epsomita	MgSO ₄ .7H ₂ O	Brucita	Mg(OH) ₂	Cuprita	Cu ₂ O	
Barita	BaSO ₄	Boehmite	AlO(OH)	Delafossita	CuFeO ₂	
Alunita	K ₂ Al ₅ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Pychorite	Mn(OH)	Bunsenita	NiO	
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Diásporo	AlO(OH)	Hausmannita	Mn ₃ O ₄	
Rozenita	FeSO ₄ .4H ₂ O	Theofrastita	Ni(OH) ₂	Pirolusita	MnO ₂	
Chalcantita	CuSO ₄ .5H ₂ O					
Alunogeno	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O					
Schuwentamannita	Fe ₈ O ₈ (SO ₄)(OH) ₆					
Goslarita	ZnSO ₄ .7H ₂ O					
Brochantita	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄					
Anglesita	PbSO ₄					
Moresonita	NiSO ₄ .7H ₂ O					
Siderotil	FeSO ₄ .5H ₂ O					

	Sulfatos		Hidróxidos		Óxidos
Yeso (Gypse)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hématita	Fe_2O_3
Bassanita	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Baleyita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Magnenita	Fe_2O_3
Anhidrita	CaSO_4	Doyleíta	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Magnétita	Fe_3O_4
Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Manzanita	MnOOH	Tenorite	CuO
hexahidrita	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Goetita	FeOOH	Zincita	ZnO
Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Cuprita	Cu_2O
Barita	BaSO_4	Boehmite	$\text{AlO}(\text{OH})$	Delafossita	CuFeO_2
Alunita	$\text{K}_2\text{Al}_5(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$	Pychorite	$\text{Mn}(\text{OH})$	Bunsenita	NiO
Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Diásporo	$\text{AlO}(\text{OH})$	Hausmannita	Mn_3O_4
Rozenita	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Theofrastita	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Pirolusita	MnO_2
Chalcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				
Alunogeno	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$				
Schuwentamannita	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$				
Goslarita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				
Brochantita	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$				
Anglesita	PbSO_4				
Moresonita	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				
Siderotil	$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				

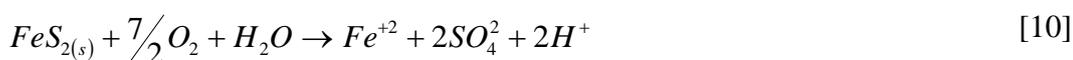
Fuente: (Klein & Cornelius Jr, 2018).

1.1.6 Fases de Formación del Drenaje ácido de mina

Etapa I

La acidez es generada y rápidamente neutralizada en las etapas iniciales cuando la roca que contiene minerales sulfurados es expuesta al oxígeno y al agua. El drenaje de agua es casi neutro.

Mientras se produce la oxidación de los minerales sulfurosos, existe suficiente alcalinidad disponible como para neutralizar la acidez y precipitar el hierro en forma de hidróxido (Egiebor & Oni, 2007).



Como se muestra en la reacción de la Etapa I, éste es fundamentalmente un período de oxidación química. El oxígeno es el oxidante principal, al producir sulfato y acidez a partir de la oxidación de los minerales sulfurosos. Los minerales carbonatados, como la calcita ($CaCO_3$) presente en la roca, neutralizan esta acidez y mantienen condiciones que van de neutras a alcalinas ($pH > 7$) en el agua que fluye sobre la roca (Parbhakar-Fox & Lottermoser, 2015).

También se podría detectar un contenido elevado de calcio (y magnesio u otros metales, dependiendo de las rocas consumidoras de ácido presentes), como resultado de la disolución de los minerales carbonatados, debido al consumo de ácido.



La oxidación de los minerales sulfurosos libera hierro ferroso en la solución. La oxidación química del hierro ferroso es rápida a un pH superior a 7 y el hierro férrico se precipita de la solución como un hidróxido (Parbhakar-Fox & Lottermoser, 2015).

De esta manera, la velocidad de oxidación química de la piritita es relativamente baja, comparada con las etapas posteriores de oxidación, ya que el hierro férrico no contribuye como oxidante.



En esta etapa, el agua de drenaje se caracteriza generalmente por niveles elevados de sulfato, con pH cercano al neutro. El ácido producido es neutralizado mientras que el hierro férrico se precipita en forma de hidróxido (Lottermoser et al., 2016).

Si existen minerales de zinc asociados con los sulfuros de hierro, también podrían detectarse concentraciones elevadas de zinc en la solución.

Etapa II

A medida que continúa la generación de ácido y se agotan o se vuelven inaccesibles los minerales carbonatados, el pH del agua disminuye y el proceso se encamina hacia su segunda etapa.

Cuando el pH del microambiente disminuye hasta 4.5, ocurren reacciones de oxidación tanto química como biológica.

A medida que la velocidad de generación de ácido se acelera en las etapas II y III, el pH disminuye progresiva y gradualmente, como se muestra en la Figura 2.1.

Los niveles de pH relativamente constantes representan la disolución de un mineral neutralizante que se vuelve soluble a ese nivel de pH. Si la oxidación continúa hasta que se haya agotado todo el potencial de neutralización, se presentarán valores de pH por debajo de 3.5.

En esta etapa el agua de drenaje está generalmente cerca al nivel neutro, con concentraciones elevadas de hierro ferroso y sulfato. Se observa una acidez relativamente alta, aun cuando las concentraciones de metales en la solución puedan ser bajas (Candeias et al., 2019).

Etapa III

A medida que los minerales alcalinos se consumen o recubren, se produce acidez a mayor velocidad que alcalinidad, el pH se vuelve ácido. Las reacciones dominantes se transforman de oxidación química a principalmente oxidación biológicamente catalizada.

De las reacciones de oxidación sulfurosa, se produce hierro ferroso, que se oxida biológicamente y se convierte en hierro férrico. Este, a su vez, reemplaza el oxígeno como el oxidante principal (Moodley, Sheridan, Kappelmeyer, & Akcil, 2018).

En esta etapa, la velocidad de oxidación es considerablemente más rápida que en la Etapa I. Como se indica en la **Figura 1**; Error! No se encuentra el origen de la referencia.(etapas de formación de DAM) el descenso del pH incrementa la velocidad de oxidación. No hay estudios científicos definitivos para cuantificar la aceleración de las velocidades de

oxidación debido a la oxidación catalizada biológicamente; sin embargo, en la literatura existen informes sobre la observación del aumento de velocidades de 10 a un millón de veces más que aquéllas generadas por oxidación química (J. G. Skousen, Ziemkiewicz, & McDonald, 2019).

En esta etapa, el agua de drenaje es generalmente ácida, caracterizada por sulfatos y metales disueltos en concentraciones elevadas.

El hierro disuelto se presenta como hierro ferroso y férrico.

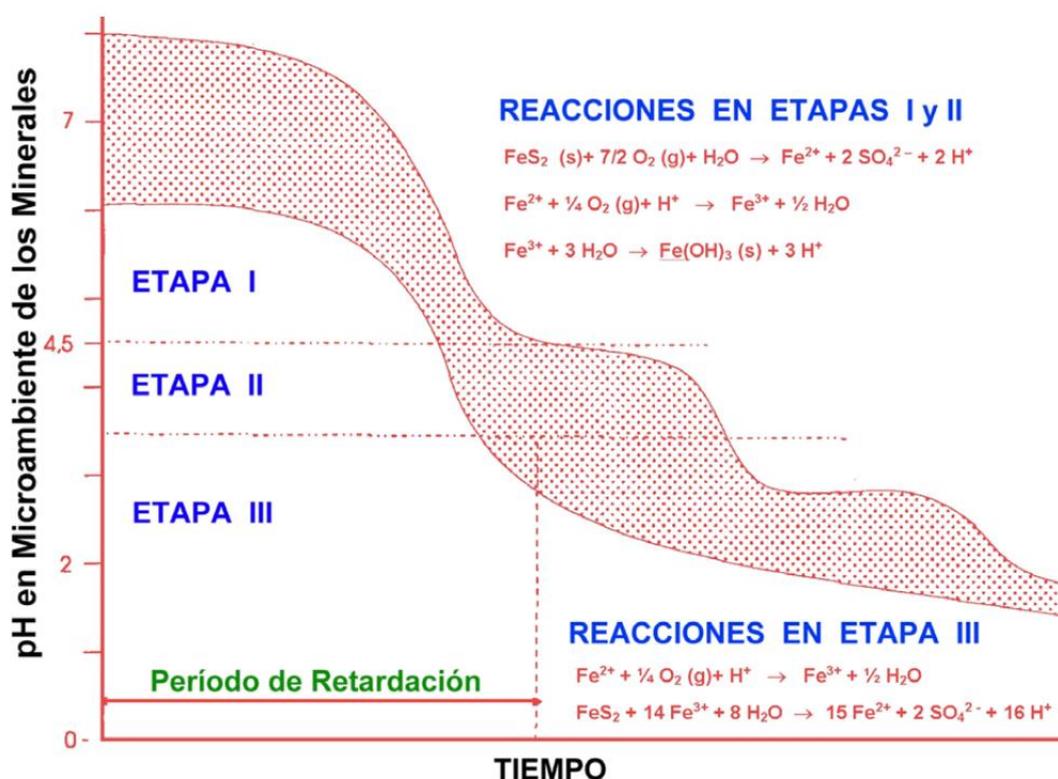
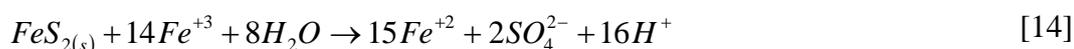


Figura 1. Etapas de formación de aguas ácidas

Fuente: (Aduvire, 2006a).

En algún momento en el futuro, décadas y posiblemente siglos después del inicio de la generación de estos ácidos, la velocidad disminuirá con la oxidación completa de los sulfuros más reactivos y el pH se incrementará hasta que la roca se torne sólo ligeramente reactiva y el pH del agua de drenaje no sea afectado (Dold, 2020).

El tiempo para cada etapa sucesiva puede variar de un período de días a un período de cientos de años, dependiendo de los factores que controlen la generación de ácido.

Dependiendo de la etapa en el proceso de oxidación se determinará la tecnología apropiada para la vigilancia y el control. En la etapa I, puede ser factible el control de las condiciones necesarias para las reacciones de generación de ácido. Se puede prevenir el impacto del drenaje contaminado sobre el ambiente mediante un control efectivo del proceso de oxidación, eliminando el reactante principal necesario para que se produzca la reacción (es decir, el oxígeno)(J. G. Skousen et al., 2019). El monitoreo se centrará en los parámetros indicadores del inicio del DAR: sulfato, bicarbonato, hierro ferroso, zinc.

Una vez que se establecen las reacciones de generación de ácido (Etapas II y III), el hierro férrico se convierte en el principal oxidante. En esta etapa, la oxidación está bien establecida y el control del DAR requiere la eliminación del mecanismo de transporte, con el fin de evitar que el contaminante sea liberado en el ambiente (es decir, el agua) (Aduvire, 2006b)

1.1.7 Prueba de Cálculo de Acido- Base (Acid Base Accounting -ABA)

El procedimiento ABA sigue siendo la prueba más conocida que se aplica para los cálculos aplicados a los datos geoquímicos. Normalmente se acepta de forma general que 1 mol de pirita oxidada produce 4 mol de protones, aunque existe un desacuerdo entre las cantidades de protones que pueden ser neutralizados por la calcita. Las dos ecuaciones siguientes [15] y [16] se presentan a menudo como base para el factor de cálculo de 31,25 por ejemplo, la Guía GARD (Verburg, Bezuidenhout, Chatwin, & Ferguson, 2009), para el Potencial de Acidez (PA) de una muestra calculado por las concentraciones totales de azufre o de sulfuro se encuentran en la muestra (Peña-carpio & Menéndez-aguado, 2016).



La suposición de que 1 mol de calcita puede neutralizar dos moles de protones da por resultado el factor arriba mencionado. Debido a que la oxidación de pirita produce 4 moles de protones por cada mol de pirita oxidada, y sabemos que la pirita contiene 2 moles de azufre, la conclusión final es que los protones producidos por la oxidación de

1 mol de azufre pueden ser neutralizados por 1 mol de calcita. Esto nos lleva al cálculo siguiente:

$$100 \text{ (peso molar de calcita)} / 32 \text{ (peso molar del azufre)} \times 10 \text{ (t CaCO}_3\text{/1000t)} = 31.2 \quad [17]$$

El factor 10 al final es para tener una unidad aplicable en cuanto a la cantidad de carbonato que tiene que ser agregado al material formador de DAR en toneladas y esto en tCaCO₃/1000 t (ó g/kg ó %) para neutralizar el sistema (algunas veces el factor es presentado sin este ajuste como 3.125 (Dold, 2017).

Si se acepta que la calcita estabiliza el sistema a un pH casi-neutral y el propósito en común de la gestión de residuos mineros es conservar el pH del material neutro, entonces el bicarbonato es la especie presente a pH 7 > 85% HCO₃⁻ (Stewart, Miller, & Smart, 2006). Por lo tanto, la ecuación [17] tendría que ser considerada para los cálculos de ABA en lugar de la ecuación [15] y [16], por sobreestimar el Potencial de neutralización (PN) de la calcita en aproximadamente a 100%. Por lo tanto, debe aplicarse un factor de cálculo de 62.5, ya que se necesitan 2 moles de calcita para neutralizar la acidez de 1 mol de azufre.



$$2 \times 100 \text{ (peso molar de calcita)} / 32 \text{ (peso molar del azufre)} \times 10 \text{ (t CaCO}_3\text{/1000t)} = 62.5 \quad [19]$$

Por lo tanto, el producto de las concentraciones de azufre multiplicado por el factor 62,5 en lugar de 31,25 nos da a conocer el Potencial de Acidez (PA) para la predicción del DAR. Para el Potencial de neutralización (PN) debe considerarse un pH neutro, ya que sólo cuando se agote el total de carbonatos el pH disminuirá. Es diferente si, la cantidad de calcita tiene que ser calculada para neutralizar el DAR (Park et al., 2019). En este caso, cuando la solución es ácida (pH < 6,3), la calcita puede neutralizar dos moles de protones por mol de calcita y, por tanto, el factor 31,25 es correcto (es decir, para el tratamiento). Esto es diferente a la predicción del DAR, donde se evalúa si el material pasa de condiciones neutras a ácidas en el futuro (Predicción). En muy importante, antes de que el ABA pueda ser calculado, el pH debe ser determinado para evaluar el factor de cálculo correcto basado en la especiación de carbonato dominante (Lottermoser et al., 2016). El siguiente paso es la cuantificación del PN para poder calcular el ABA

final, para el ABA estándar se considera solo el potencial de neutralización de carbonatos ($Ca = NP$). El método más fácil y barato para determinar la cantidad de carbonatos es la cuantificación macroscópica por un geólogo. Sin embargo, se trata de un análisis cualitativo, puesto que la detección de la calcita a ojo no es fácil y, por lo general, se utiliza HCl al 10% para una prueba rápida de detección en campo. Esta cuantificación cualitativa sigue los mismos principios que se aplican en la prueba Fizz (Bouzahzah, Benzaazoua, Plante, & Bussiere, 2015) la misma que puede ser arbitraria, por lo que no se recomienda para la cuantificación de NP. Sobeck en 1978, hirvieron la muestra en HCl y posteriormente Valorar con NaOH para cuantificar las especies de carbonatos en la muestra (Amar et al., 2021). Y se expuso la muestra a temperatura ambiente con HCl durante 24 horas y luego valorar con NaOH. Se desarrolló un método modificado para la determinación del NP (método NP(pH6)) teniendo en cuenta la determinación del NP "efectivo" o el equivalente de carbonato de calcio disponible en la muestra para mantener el pH por encima de 6, como se ha comentado anteriormente (Sobek, 1978). Este método implica la valoración con ácido sulfúrico 1 N hasta alcanzar el pH 6, por lo que podría ser el más realista para la determinación del NP de carbonato. La cantidad de carbono mineral que están asociadas a los minerales carbonatados como la calcita o la dolomita se expresan como $CaCO_3$. Si la siderita es motivo de preocupación, se adiciona H_2O_2 para promover la oxidación del Fe (Parbhakar-Fox & Lottermoser, 2015), antes de la retro-titulación para tener en cuenta el mencionado "problema de la siderita" en la predicción del DAR (Ziemkiewicz, Skousen, Brant, Sterner, & Lovett, 1997). La cuantificación del carbonato debe expresarse entonces en $tCaCO_3/1000 t$, o g/kg , o $\%$ para poder calcular el ABA final con el AP. En términos generales, se necesita un buen conocimiento de la mineralogía de los carbonatos para la predicción del DAR (Guseva, Opitz, Broadhurst, Harrison, & Becker, 2021). Aunque hay muchas formas diferentes de presentar los resultados del ABA, la más común es el potencial ácido neto de sulfuro (SNAP) o el potencial neto de neutralización (NNP)

$$NNP = NP - AP \quad [20]$$

En este último caso, si el resultado es negativo, significa que el material formará DAR, ya que hay un exceso de AP (sulfuros = piritas) en relación con el contenido de carbonatos. Si el resultado es positivo, hay suficiente NP (carbonatos = calcita) para

mantener el material neutral. En algunos criterios, el rango entre - 20 y + 20 se denomina "zona incierta". Sin embargo, con un buen conocimiento de la mineralogía, ésta no es una zona incierta. Por ejemplo, si un material tiene un 1 % en peso de pirita (0,53 % en peso de S) y no tiene PN, el ABA será de 16,7 (calculado con el factor 31,25), pero de -33,4 con el factor 62,5, y este producirá claramente DAR. Un granito sin sulfuros y en ausencia de carbonatos producirá DAR aunque el NNP será 0. El material de la zona de oxidación de un depósito de mineral o de un embalse de relaves tiene un NNP = 0 ya que no hay sulfuros ni carbonatos debido a la oxidación de los sulfuros. Sin embargo, esta zona tiene un pH que oscila entre 2 y 4 debido a la presencia de sulfatos de hidróxidos de Fe(III) (Dold & Fontboté, 2001). En algunos casos, la normativa aplica un criterio para el cálculo del ABA.

En algunos casos, la normativa aplica un criterio para el cálculo del ABA de 1:1,2 a 1:3 (Nevada, California y Montana, respectivamente) (Gerson et al., 2019) ,con el fin de garantizar una capacidad de amortiguación suficiente. Sin embargo, si se aplicara el factor de cálculo estándar de 31,25, un criterio de 1:2 representaría simplemente el factor correcto de 62,5 y no se dispondría de seguridad adicional. Sólo si se aplicara un factor de 1:3, habría un exceso de capacidad de amortiguación para la seguridad adicional (Bouzahzah et al., 2015).

1.1.8 Reprocesamiento como alternativa de remediación

Existen dos estrategias principales para remediar el DAM: la prevención y el tratamiento.

La prevención se centra en inhibir la generación de DAM en su punto de fuente minimizando el contacto del mineral de sulfuro con el oxígeno, el agua y/o las bacterias oxidantes (Ouanguwa, Aubertin, Molson, Bussièrè, & Zagury, 2010) . Esta estrategia es una solución permanente al detener por completo la formación de DAM y, por lo tanto, no debería requerir ningún tratamiento adicional, como la eliminación de lodos y la eliminación secundaria de metales (Sánchez-Andrea, Sanz, Bijmans, & Stams, 2014), mencionan además que las técnicas de prevención son las mejores para manejar el DAM, ya que las técnicas de tratamiento tienen el potencial de ser poco fiables. Sin embargo, los tratamientos centrados en la prevención están casi universalmente ausentes y esto representa un fuerte enfoque para la investigación futura (Verburg et al., 2009).

En consecuencia, los estudios sobre métodos de prevención tienden a centrarse en la DAM que ya ha sido tratada pero que sigue produciendo (J. Skousen et al., 2017).

(Maqsood, Diaby, & Mbonimpa, 2021), analizado otras técnicas para suprimir la formación de DAM como las cubiertas de agua, la elevación del nivel freático y las cubiertas multicapa. El tratamiento (a diferencia de la prevención) se considera actualmente la mejor opción para la remediación del DAM y consiste en recoger y neutralizar el DAM ya sea por medios activos o pasivos. El tratamiento activo implica la adición constante de sustratos alcalinos para neutralizar el pH para subsiguientemente eliminar los metales, mientras que el tratamiento pasivo implica procesos naturales y biológicos para tratar el DAM. Las diferencias y limitaciones entre los procesos activos y pasivos han sido ampliamente documentadas (Falagán, Grail, & Johnson, 2017) desventajas asociadas con el uso de materiales convencionales/tradicionales en estas tecnologías de remediación, como el uso de productos químicos tóxicos, los altos costes, el bajo rendimiento, las imprecisiones de diseño, la difícil determinación de la funcionalidad, el agotamiento de los recursos naturales y la generación de más residuos, algunas investigaciones se centran en el uso y la aplicación de residuos/bi-productos de otras industrias (Naidu et al., 2019). Estos productos procedentes de industrias como la láctea, la papelera, la siderúrgica, la vitivinícola, la de tratamiento de residuos de neumáticos, la marinera e incluso la del propio tratamiento de DAM están demostrando su eficacia y eliminando algunos de los inconvenientes que acabamos de enumerar (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017b). Son alternativas atractivas, ya que son versátiles, permiten la eliminación conjunta de los residuos y, en general, contribuyen a la sostenibilidad medioambiental y ecológica.

1.1.9 Economía Circular en Minería

Procesamiento de desmontes como alternativa de remediación ambiental

En el marco de la economía lineal las operaciones mineras, han generado grandes volúmenes de desmontes o estériles con contenidos bajos de los metales de interés económico de los yacimientos mineros explotados a cielo abierto o por explotación subterránea. En el contexto los residuos mineros representan un tipo de recurso minero con gran y pueden ser objeto de tratamiento metalúrgico, con el fin de recuperar metales de interés económico por proceso hidrometalúrgico, como alternativa al cierre ambiental de los mismos además que, los relaves generados en éstos procesos sean reutilizados en

el cierre de los mismos. Este estudio es un ejemplo que presenta alternativas de tratamiento de muestras de desmontes de complejos de Pb-Ag-Zn por: Lixiviación cianurante directa por agitación; pretratamiento en medio ácido y en presencia de H_2O_2 como agente oxidante, y luego del lavado y neutralización, la respectiva cianuración de los residuos; y finalmente, el retratamiento de los mismos mediante oxidación acuosa en medio relativamente ácido y presencia de H_2O_2 como agente oxidante y NaCl como agente acomplejante; todos ellos con el objetivo de obtener las mayores extracciones de Ag en la lixiviación, pero además, obtener los menores contenidos de sulfuro en los relaves ya sea para su disposición sin medidas ambientales y/o su uso como coberturas secas en la etapa de cierre de los mismos. (Zamora, Blanco, & Hinojosa, 2019)

1.1.10 El mercurio en minería a pequeña escala y artesanal

El mercurio se utiliza para extraer oro formando una amalgama de oro y mercurio en la minería artesanal y de pequeña escala (MAPE). Casi todo el mercurio se pierde en el medio ambiente cuando se calienta la amalgama para purificar el oro, en una cantidad estimada de 1.400 toneladas métricas al año (PNUMA, 2013). Se calcula que el 12 - 15% del oro mundial se produce de esta manera. El problema del mercurio causado por la Minería Artesanal y en Pequeña Escala (MAPE), ha impulsado la legislación de prohibición de la exportación de mercurio en Europa y Estados Unidos, y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente está desarrollando activamente asociaciones para ayudar a los esfuerzos de los gobiernos en el establecimiento de objetivos nacionales y metas de reducción para la MAPE, cambiar y/o eliminar prácticas que usan sustancias nocivas como el mercurio y cianuro además, de investigar tecnologías de procesamiento alternativas para limitar y/o reemplazar el uso del mercurio.

En la MAPE, el proceso de amalgamación, el procesamiento de los residuos y la recuperación del oro de la amalgama da lugar a la liberación de mercurio en el medio ambiente. Según algunas estimaciones, las emisiones de mercurio de la MAPE superan el millón de kg cada año (Esdaile & Chalker, 2018).

Este nivel de contaminación por mercurio puede superar las emisiones combinadas de la combustión de carbón, la producción de cemento, el funcionamiento de las plantas de

cloro-álcali y la minería y la metalurgia industrial a gran escala (Pirrone & Mason, 2009).

Las principales fuentes de estas emisiones son el vertido de residuos a la tierra y al agua y las emisiones de gas de mercurio durante el tostado de la amalgama (Aurum, 2017). En el proceso de amalgamación se pueden perder cantidades considerables de mercurio en los relaves. En particular, la molienda y el mercurio en los trómeles pueden dar lugar a la formación de pequeñas gotas de mercurio que se dispersan finamente en los relaves. Esta "harina de mercurio" es especialmente problemática porque puede ser fácilmente lavada con agua y transportada lejos de la mina (Erguler & Kalyoncu Erguler, 2015). En algunos casos, los residuos ricos en mercurio pueden viajar por los ríos a cientos de kilómetros de la mina (Osores Plenge, Rojas Jaimes, & Manrique Lara Estrada, 2012).

1.1.11 Colas: Residuos de Procesamiento de mineral

Estos residuos pueden contener entre 50 y 5000 mg de mercurio por kg de mineral, lo que supone una pérdida sustancial de mercurio (Niane et al., 2019). Este mercurio que se pierde también puede contener hasta un 14% de masa de oro, es por eso que también se pierden cantidades significativas de oro en los relaves. Estos residuos por el contenido de oro en ocasiones se comercializan en plantas de procesamiento metalúrgico mediante lixiviación cianurante por agitación (Donato & Overdevest, 2016). El cianuro forma complejos y disuelve el oro residual de los relaves. El oro se recupera entonces mediante la adición de carbón activado, que luego pasa a un proceso de refinación para obtener el oro metálico. Pueden aislar hasta 20 g de oro por cada tonelada de residuos (Esdaile & Chalker, 2018). El mercurio también se solubiliza a través de la lixiviación con cianuro, la liberación de esta agua en el medio ambiente ya sea de forma directa o por medio del drenaje de los residuos de las pozas de relaves improvisadas sin un manejo adecuado es una fuente significativa de la contaminación por mercurio (Rocha-Román, Olivero-Verbel, & Caballero-Gallardo, 2018).

1.1.12 Impactos a la salud y ambiente

a) Salud humana

El envenenamiento por mercurio es una carga tremenda para la salud humana, especialmente en las comunidades de la MAPE. El gas de mercurio, como el que

mercurio elemental es capaz de atravesar membranas como la barrera hematoencefálica y la barrera hematoplacentaria, lo que supone una amenaza para la función neurológica y el desarrollo del feto, respectivamente. La exposición aguda al mercurio (por ejemplo, el vapor de producida al calentar mercurio-oro amalgama) puede provocar temblores, pérdida de memoria, dificultades respiratorias e incluso la muerte (García Arbeláez et al., 2017). La exposición constante al gas de mercurio puede provocar insuficiencia renal, temblores, trastornos del movimiento y diversas psicosis y alteraciones de la memoria. El mercurio inorgánico, formado a través de la oxidación del mercurio metálico perdido en los procesos usados por la MAPE puede contagiar el agua y también provocar daños en los riñones si se este recurso es consumido a diario como es el caso de la Rinconada. La conversión del a mercurio en metilmercurio también supone un riesgo enorme, ya que esta forma altamente tóxica de mercurio se acumula en los alimentos, como el pescado, los crustáceos y los moluscos (Cortés Castillo, 2017). El consumo de metilmercurio es especialmente perjudicial para el sistema nervioso central, causando daños nerviosos y cerebrales mostrando efectos devastadores, especialmente en lo que respecta a los temblores y los trastornos del movimiento. Otra consecuencia preocupante de la contaminación por mercurio de la MAPE es los efectos en embriones, fetos y niños. Los niveles de mercurio en las mujeres en edad fértil cerca de las actividades de la MAPE suelen ser elevados debido al consumo de agua, marisco o arroz contaminados con mercurio; a la manipulación directa del mercurio en la minería o en otros procesos relacionados con el oro; o a la exposición al gas de mercurio durante el procesamiento de amalgamas (Wang, Xia, & Feng, 2017). Debido a que la transferencia materna de mercurio elemental y el metálico llega directamente al feto no es de extrañar que los niños de las comunidades de comunidades de la MAPE tengan una alta incidencia de discapacidades físicas y mentales.

b) Ambiente

Las emisiones de mercurio pueden afectar negativamente al crecimiento de las algas, a la salud de los crustáceos, al crecimiento, la función cerebral y la reproducción de los peces y a la salud y supervivencia de las larvas de los anfibios (Huebra, Elizalde, & Almela, 2003). También se sabe que el mercurio se bioacumula en los peces, lo que supone una amenaza para cualquier ave o mamífero que lo consuma (incluidos los humanos) (Wang et al., 2017). Los daños a este tipo de fauna son relevantes para la

MAPE, ya que muchos de los campamentos mineros están situados en regiones de gran diversidad, como la selva amazónica. También es común que las personas que viven cerca de estas áreas de MAPE coman pescado como fuente principal de proteínas en la dieta, lo que conduce a altos niveles de mercurio incluso en los no mineros. Las plantas acuáticas son bioacumuladoras de mercurio y la absorción del metal pesado puede, en algunos casos, comprometer la salud de las plantas (Osoreo Plenge et al., 2012).

El mercurio inorgánico en el agua, por ejemplo, puede provocar un aumento del contenido de clorofila y de la actividad de la proteasa en las plantas flotantes. En el caso de las plantas terrestres, los efectos del mercurio parecen ser específicos de la planta y dependen en gran medida de la concentración de mercurio. De hecho, los fungicidas derivados del mercurio se han utilizado durante mucho tiempo para proteger las semillas de trigo y los plantones de caña de azúcar, por lo que los efectos del mercurio sobre la salud de las plantas no son universalmente perjudiciales (Wang et al., 2017). Esto puede deberse a la baja biodisponibilidad del mercurio en el suelo y a la tendencia del mercurio a acumularse en las raíces. Sin embargo, el vapor de mercurio a través de las hojas de las plantas C3 y C4 es posible y, por lo tanto, relevante para las regiones de la MAPE. Para las regiones de MAPE, la comprensión de la absorción de mercurio en las plantas es importante para proteger los cultivos alimentarios de la contaminación, y también para utilizar las plantas de forma intencionada para eliminar el mercurio del suelo (Lusilao-Makiese et al., 2016). En lo que respecta a la contaminación de los cultivos, la absorción de mercurio en estos casos, los arrozales se regaron con agua contenida en mercurio, lo que dio lugar a niveles de mercurio de hasta 1,2 ppm en el grano comestible, más de 10 veces los límites recomendados por la OMS. Mientras que la absorción de mercurio en los cultivos es claramente indeseable, la absorción de mercurio en plantas no comestibles puede ser una forma útil de remediar la contaminación por mercurio en el agua y el suelo debido a la MAPE (Esdaile & Chalker, 2018).

En estas y otras estrategias de fitorremediación de zonas de extracción de oro artesanal, con una cuidadosa planificación para el destino de la biomasa, de modo que el metal pesado se elimine finalmente del medio ambiente y no se reemita simplemente por medio de la combustión.

c) Especies de mercurio

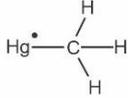
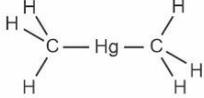
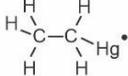
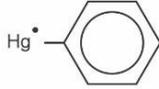
Mercurio inorgánico:	Elemental Hg(O) Mercurioso Hg(I) Mercúrico Hg(II) Sales inorgánicas de mercurio X: -OH ⁻ , -CN ⁻ , -Cl ⁻ , -Br ⁻ , -S ₂ ⁻	Hg ⁰ Hg ₂ ²⁺ Hg ²⁺ HgX ₂ HgX ₃ HgX ₁ ²⁻	
Mercurio orgánico:	Monometilmercurio (MeHg ⁺)	CH ₃ Hg ⁺	
	Dimetilmercurio (Me ₂ Hg)	(CH ₃) ₂ Hg	
	Etimercurio (EtHg ⁺)	CH ₃ CH ₂ Hg ⁺	
	Fenilmercurio PhHg ⁺	C ₆ H ₅ Hg ⁺	

Figura 2. Especies de mercurio. **Fuente:** (Leermakers, Baeyens, Quevauviller, & Horvat, 2005)

1.1.13 Procesos de recuperación de oro por la vía hidrometalúrgica

El mayor impulso en la búsqueda de lixiviantes alternativos al cianuro surge de los peligros medioambientales que plantea la toxicidad del cianuro, y numerosos grupos ecologistas de todo el mundo persiguen activamente la prohibición de su uso. La aprobación de cualquier nuevo proyecto aurífero con cianuro es muy poco probable en algunas zonas del mundo. En otros lugares, el aumento del control reglamentario de los nuevos proyectos auríferos y la reducción de los niveles aceptables de vertido de cianuro preocupan mucho a las empresas mineras. El resurgimiento de la evaluación de procesos alternativos con cianuro ha sido impulsado por el elevado precio del oro y la creciente evaluación y tratamiento de minerales más complejos. Con la comercialización del tiosulfato en la explotación Goldstrike de Barrick Gold, el interés por sustituir el cianuro por el uso de un lixiviante alternativo será sin duda, objeto de una consideración más rigurosa en el futuro. A lo largo de las tres últimas décadas, una cantidad significativa de literatura ha examinado procesos de extracción alternativos al cianuro para recuperar el oro de diferentes minerales. La química de estos procesos alternativos ha sido



revisada por (Avraamides, 1982), (Nicol, Fleming, & Paul, 1992) (BRENT HISKEY & ATLURI, 1988) (Aylmore, 2016a).

Varias revisiones recientes revisiones también han cubierto algunos aspectos de los lixiviantes alternativos (Kim et al., 2020), en particular cubriendo extracción de metales preciosos a partir de materiales de desecho secundarios (Zhao, Zang, Li, & Qin, 2012). Existen más de 1000 referencias relacionadas con la aplicación de lixiviantes alternativos al cianuro para la lixiviación del oro además, ha habido trabajos realizados por empresas privadas, instituciones de investigación y laboratorios metalúrgicos comerciales que no son fácilmente accesibles. En total, se han investigado 27 posibles disolventes como alternativas al cianuro para lixiviación del oro. Éstos pueden agruparse en 11 categorías, como se indica en la **Tabla 5**. En la última década, se ha dedicado una cantidad significativa de investigación a mejorar nuestra comprensión de la química y el diseño del diagrama de flujo del proceso completo para los sistemas de lixiviación con tiosulfato, tiourea, haluro y tiocianato. Los sistemas oxidativos de los procesos de lixiviación oxidativa con cloruro, sulfuro y amoníaco se han utilizado generalmente para la extracción de una amplia gama de elementos incluyendo metales básicos y metales del grupo del platino, con el oro como subproducto. El tiocianato, los nitrilos y los sistemas combinados de lixiviantes de cianuro contienen cianuro o derivados del mismo y, por lo tanto, algunos pueden considerar que no son diferentes al cianuro. La mayoría de los demás lixiviantes analizados son de interés académico o han recibido una publicación limitada (Aylmore, 2016b).

Tabla 5

Lixiviantes alternativos al Cianuro

Lixiviente alternativo al cianuro	
1. Tiosulfato (Cu(II)-NH ₃ -S ₂ O ₃)	7. Bacterias/ácidos naturales
2. Tiourea (Fe(III), CS(NH ₂) ₂)	a. Aminoácidos
3. Halogenuros (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	b. Plantas hiperacumuladoras
4. Cloruro oxidativo Procesos oxidativos de cloruro	c. 8. Tiocianato/Fe(III)
a. Agua regia	d. 9. Nitrilos/O ₂ o Cu(II)
b. Cloruro férrico ácido	10. Cianuro + otra combinación
c. Haber- Platsol	a. Amoníaco-cianuro
d. Intec/N-Chlo	b. Cianoforno alcalino
e. Kell	c. Cianamida cálcica
5. Sistemas de sulfuro	d. Cianuro de bromo
a. Sulfuro de sodio	11. Otros
b. Polisulfuro	a. Electrólisis de lodos de mineral
c. Bisulfato biocatalizado	b. CSUT
d. Bisulfuro/dióxido de azufre	c. DMSO, DMF
e. Proceso de presión con catalizador de nitrógeno	d. Lixiviado BioD
6. Amoníaco/O ₂ o Cu (II)	

Fuente: (Aylmore, 2016b).

1.1.14 Estabilidad de Lixiviantes y complejos de oro alternativos

En la investigación en los lixiviantes de oro no cianurados, muchos procesos de oro alternativos están todavía en las etapas de desarrollo. Un factor clave que afecta al éxito comercial es la estabilidad del lixiviante y del complejo de oro en solución. En algunos casos, existe una comprensión limitada de la química de la solución y de la pulpa. Esto se debe en parte a (1) las dificultades para medir datos de equilibrio fiables para diversos complejos de Au(I/III), (2) la falta de conocimientos sobre complejos de ligando mixto, y (3) diferentes estabildades cinéticas de los complejos de Au(I) con respecto a la desproporción (Senanayake, 2004).

Los datos de equilibrio para la formación de complejos, disolución, precipitación, hidrólisis y reacciones se han evaluado los datos de equilibrio para la formación de complejos, la disolución, la precipitación, la hidrólisis y las reacciones de los compuestos de Au(I/III) para una serie de ligandos no cianurados. Las constantes de estabilidad (β_2 o β_4) para varios complejos de Au(I) y (III), junto con sus potenciales de reducción estándar, se muestran en la **Tabla 6**. claramente, el complejo de cianuro es más estable que cualquiera de los otros reactivos, siendo el tiosulfato, la tiourea y el bisulfuro de magnitud menos estables.

Tabla 6

Constantes de estabilidad y potenciales de reducción de oro a 25°C.

Constantes de estabilidad y potenciales de reducción estándar para complejos de oro a 25°C ligando				
Ligando	Au(I) or Au(III) complejo	Log β_2 or β_4	E° Au(I or III)/Au (V vs. SHE ^a)	Rango de pH
CN ⁻	Au(CN) ₂ ⁻	38.3	-0.57	>9
S ₂ O ₃ ²⁻	Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	28.7	0.17	08-Oct
CS(NH ₂) ₂	Au(NH ₂ CSNH ₂) ₂ ⁺	23.3	0.38	<3
Cl ⁻	AuCl ₂ ⁻	9.1	1.11	<3

	AuCl_4^-	25.3	1	
Br^-	AuBr_2^-	12	0.98	05-Ago
	AuBr_4^-	32.8	0.97	
I^-	AuI_2^-	18.6	0.58	05-Set
	AuI_4^-	47.7	0.69	
HS^-	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	29.9	-0.25	<9
NH_3	$\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$	13	0.57	>9
Glicinato	$\text{Au}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2^-$	18	0.632	9
SCN^-	$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	17.1	0.66	<3
	$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	43.9	0.66	
SO_3^{2-}	$\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	15.4	0.77	>4

Fuente: (Aylmore, 2016b).

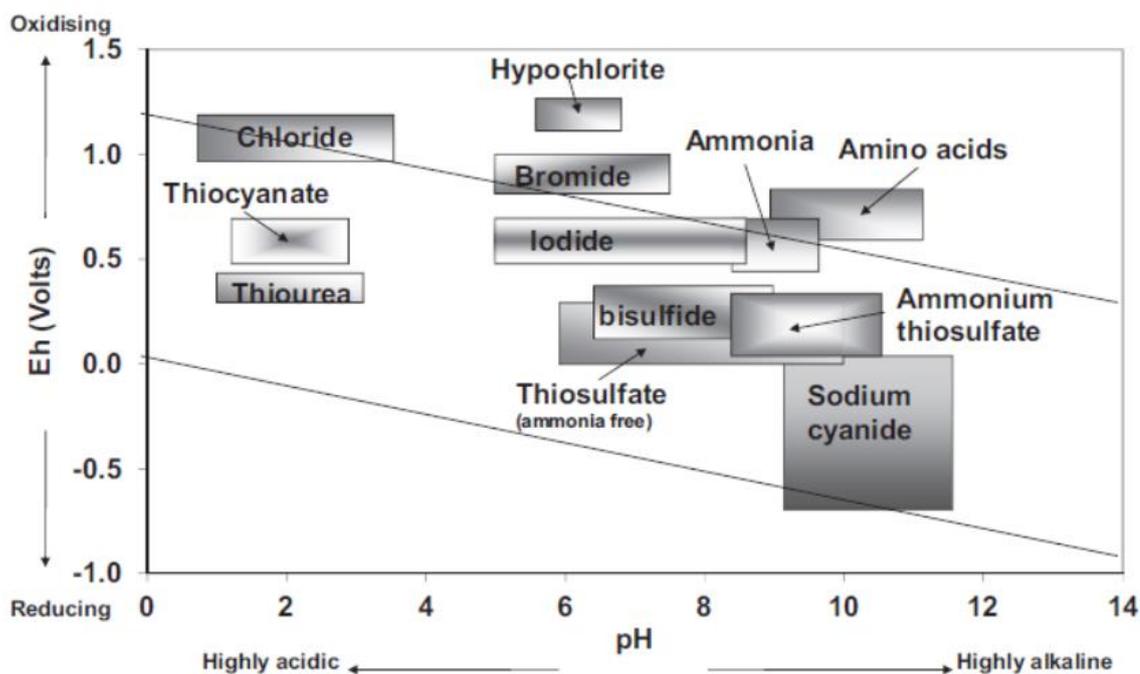


Figura 3. Diagrama Eh – pH muestra las regiones para la lixiviación de Oro.

Fuente:(Aylmore, 2016b)

Como resultado del amplio rango de valores de las constantes de estabilidad de los complejos de oro, los potenciales de reducción estándar para las diferentes especies de ligandos de oro varían en casi 2 V. Para muchos de los ligandos, como el tiosulfato y tiourea, la oxidación se da a un potencial inferior al del complejo de Au(I), mientras lo contrario ocurre con los ligandos CN y Cl. Por lo tanto, existe una reacción que compete con la disolución del oro con el conjunto de los lixiviantes alternos, lo que aumenta el consumo de reactivos. La presencia del catalizador Fe(III) en soluciones de tiourea ácida y Cu(II) en soluciones alcalinas de tiosulfato también provoca una rápida oxidación del ligando. El propio oxígeno suele ser un pobre oxidante debido a las bajas tasas de transporte de masa y a las lentas tasas de reducción en las superficies de oro en sistemas no cianurados. Con la excepción de los haluros, los lixiviantes alternativos son claramente más complejos de operar que el cianuro.

La mayoría de los reactivos tienen una pequeña ventana operativa en la que los lixiviantes alternativos disuelven efectivamente el oro en comparación con el cianuro **Tabla 7.** Los altos potenciales de oxidación de algunos lixiviantes conducen inevitablemente a altos consumos de reactivos debido a la reacción con cualquier mineral de sulfuro, así como a la oxidación del propio reactivo (Nicol et al., 1992). Esto se aplica particularmente al tiocianato y al tiosulfato. En consecuencia, las condiciones de lixiviación deben ser mejor controladas que las utilizadas para la lixiviación con cianuro. Igualmente importante, aunque no siempre se tenga en cuenta, es la adsorción de reactivos y/o la precipitación de oro en algunas arcillas y minerales de ganga, que serán perjudiciales para la recuperación general del oro.(Aylmore, 2016a)

1.1.15 Lixiviación con tiosulfato

En los últimos años, el tiosulfato se ha considerado una alternativa atractiva al cianuro para la lixiviación del oro. Se ha desarrollado y comercializado un proceso con tiosulfato ha sido desarrollado y comercializado para la operación Goldstrike de Barrick Gold en Nevada, Estados Unidos. El principal atractivo del tiosulfato es su baja toxicidad y su uso potencial en minerales que no pueden ser tratados fácilmente por la cianuración convencional. Estudios exhaustivos han establecido los mecanismos de lixiviación y los numerosos problemas que reducen la recuperación de oro en soluciones de tiosulfato en comparación con el cianuro. Hay una serie de revisiones disponibles en la literatura que proporcionan referencias extensas a los trabajos sobre diversos minerales que se han

estudiado, la termodinámica, la especiación y el mecanismo de lixiviación, así como la estabilidad del tiosulfato y las diversas opciones de recuperación del oro. Los avances recientes en la comprensión del proceso del tiosulfato, por lo que este proceso sólo se menciona brevemente aquí para aclararlo (Senanayake, 2004).

Tabla 7

Sistemas de lixiviación con tiosulfato para la oxidación del oro

Varios sistemas alternativos de lixiviación con tiosulfato para la oxidación del oro				
Oxidante	Agente Acomplejante	Lixivante	Otros Aditivos	pH
Cu ²⁺	NH ₄ ⁺	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	-	9.5
Cu ²⁺	-	CaS ₂ O ₃	Mineral acondicionado/pretratado	Neutral
O ₂	-	Na ₂ S ₂ O ₃	Presurizado	07-Oct
Fe ³⁺	EDTA	Na ₂ S ₂ O ₃	Tiourea	06-Jul
	Oxalato	Na ₂ S ₂ O ₃	Tiourea	04-May
Ni ²⁺ /Co ²⁺	NH ₄ ⁺	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	-	9.5

Fuente: (Senanayake, 2004)

1.1.16 Lixiviación con tiourea

El interés por el proceso de la tiourea para la lixiviación del oro se produjo principalmente durante los años 80 y principios de los 90. Estos primeros trabajos han llevado a cabo numerosas investigaciones para la extracción de oro en aplicaciones subterráneas. Además, Newmont Mining y Barrick Gold su investigación fue detenidamente la lixiviación con tiourea como proceso potencial para el tratamiento de minerales refractarios. A pesar de las potenciales propiedades cancerígenas de la tiourea, se siguen realizando estudios sobre la oxidación del oro y la tiourea en una solución ácida de tiourea (Zhang & Cheng, 2007). Todavía se realizan investigaciones de

laboratorio en Europa del Este, Estados Unidos y México. La Universidad de Dublín patentó un nuevo proceso de lixiviación en Irlanda. Un grupo de investigadores de China también ha publicado varios informes sobre la disolución de electrodos de oro en un sistema alcalino de tiourea (Zheng, Wang, & Chai, 2006), sin embargo, la tiourea es generalmente inestable en medios alcalinos y no se ha demostrado su aplicación a los minerales.

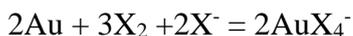
1.1.17 Lixiviación de Haluros

El cloro, el bromo y el yodo son lixiviantes bien conocidos para la lixiviación del oro, tal y como revisan (Garnovskii & Sadimenko, 2001). La cloración se aplicó ampliamente a finales del siglo XIX antes de la introducción del proceso de cianuración. El bromo/bromuro para la lixiviación del oro de los minerales ya se informó en 1846. La cloración se utilizó ampliamente para el pretratamiento de minerales refractarios y carbonosos en varias plantas de Estados Unidos en la década de 1980 (John Marsden & House, 2006). El renovado interés por los haluros como lixiviantes para el oro se produjo en la década de 1990 después de que se presentaran varias patentes basadas en los sistemas de bromo/bromuro. En los últimos años, con el aumento de la naturaleza mineralógica refractaria y el aumento del precio del oro, se ha producido un rediseño en el desarrollo de métodos de lixiviación del oro basados en haluros. En el caso de los materiales completamente oxidados, los procesos de lixiviación basados en cloruros tienen una clara ventaja en las aplicaciones en las que se requiere una disolución, y esto se aprovecha en el proceso Kell (Mike D. Adams, Liddell, & Smith, 2020), que aplica la cloración a los productos de una etapa de oxidación a presión. El uso del cloro es una tecnología probada en procesos de refinado de oro y galvanoplastia (Winand, 1991).

Sin embargo, los halógenos han demostrado ser muy reactivos con otros minerales de la mena, especialmente los sulfuros. En condiciones típicas de lixiviación con halógenos el consumo de reactivos sería muy elevado si la mena contuviera importantes minerales de sulfuro. En los últimos años, se ha trabajado para establecer formas de recuperar y reciclar eficazmente los reactivos para reducir los costes.

1.1.18 Haluros Condiciones del proceso

Las condiciones típicas utilizadas para la lixiviación del oro por halógenos se enumeran en la **Tabla 8**. En todos los procesos de lixiviación de oro por halógenos se requieren condiciones de alta oxidación. La ecuación general que describe la reacción del oro con el cloro o el bromo es la siguiente:



donde X = Cl; Br

El complejo AuCl_2^- se forma inicialmente y se oxida rápidamente a AuCl_4^- . En el sistema del yodo, el yodo reacciona con el yoduro en solución acuosa para formar iones I_3^- con el Au(I) en lugar de formar el Au(III).

Tabla 8

Condiciones típicas de la lixiviación del oro con haluros

Condiciones típicas de la lixiviación del oro con haluros					
Reactivo	Ligando	Oxidante	Complejo de Oro	Condiciones típicas de lixiviación	ph Valor
Cloro	Cl-	Cl ₂ or HClO	AuCl ₄ ⁻	5 – 10 g/L Cl ₂	<3
				5 – 10 g/L NaCl	
Bromo	Br-	Br ₂	AuBr ₄ ⁻	2-5 g/L Br ₂ , 0-10 g/L NaBr	05-Ago
Yodo	I-	I ₂	AuI ₂ ⁻	1 g/L I ₂ , 9 g/L NaI	05-Set

Fuente: (M.D. Adams, 2016)

(Eo para $\text{AuI}_2 < \text{AuI}_4$; Tran et al., 2001). El complejo Au (III) no es estable porque este ion oxida el ion yoduro a yodo y el complejo de Au (III) se reduce al complejo de Au(I):



A diferencia del cianuro de oro, que es muy estable y no se descompone fácilmente en la mayoría de las aplicaciones, la estabilidad del complejo de haluro de oro depende del valor del pH de la solución, la composición (con respecto a la concentración de haluro), el potencial de la solución y la presencia de reductores (como metales y minerales sulfídicos) en los minerales. Se requiere una cantidad residual de oxidante para mantener un alto potencial de solución para evitar la precipitación del oro metálico. La velocidad de disolución del oro puede ser muy alta y depende del pH de la solución y de las concentraciones de lixiviantes y oxidantes. En general, la estabilidad de los haluros es del orden de $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, mientras que la velocidad de reacción es $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, y la lixiviación de los haluros es mucho más rápida que la del cianuro (M.D. Adams, 2016).

1.1.19 Cloro

La cinética electroquímica fundamental de la disolución del oro en medios clorados y la química del proceso del cloro ha sido descrita por (Winand, 1991) (Havlík, 2008). La disolución del oro en medios de cloruro fue evaluada, utilizando hipoclorito como oxidante. La pérdida de peso de las tiras de oro sumergidas en diferentes mezclas de cloruro e hipoclorito (hasta $20 \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$) fue mucho más rápida que la conseguida por cianuración en condiciones de ensayo. La estabilidad del complejo de cloruro de Au(III) e complejo de cloruro AuCl_4^- depende en gran medida del valor del pH de la solución y requiere niveles elevados de cloruro y cloro y el aumento de la temperatura en la superficie del mineral. El complejo sólo es estable a $\text{pH} < 3,0$ a menos que se mantenga una concentración de cloruro de sodio concentración de cloruro de sodio superior a 100 g/L . A un valor alto de pH de 8, el ion hipoclorito (ClO^-) es la especie de oxiclورو dominante y la velocidad de disolución del oro es muy baja. Sin embargo, en condiciones de pH más ácido, se forma ácido hipocloroso (HClO), que es un agente oxidante más fuerte que el ClO^- , dando lugar a una cinética de lixiviación del oro más rápida. La forma de hipoclorito utilizada parece tener algún efecto en la cinética de lixiviación del oro (Baghalha, 2007). Se observó que el hipoclorito de calcio produce una cinética de lixiviación del oro más lenta, necesitando el doble de tiempo para alcanzar la máxima recuperación de oro en comparación con el hipoclorito de sodio. Diferentes oxidantes alternos, como el peróxido de hidrógeno y el ozono, se han utilizado en el procesamiento de la refinería de oro, mientras que el dióxido de cloro se

ha considerado para el tratamiento de concentrados de enargita de alta ley. Como el complejo de oro disuelto es inestable y se precipita al contacto con un reductor como los materiales sulfídicos o metales, la aplicación de los sistemas de cloruro-cloro se limita a la extracción de oro de materiales oxidados. Se ha intentado de reducir la reactividad de los sulfuros en los sistemas de haluros utilizando compuestos como los colectores de flotación utilizados para recubrir los sulfuros. Esto fue efectivo para algunos sulfuros metálicos (por ejemplo, sulfuros de cobre), donde el recubrimiento redujo significativamente su reactividad sin alterar la velocidad de reacción de la disolución del oro (Vifials, 1995). Otros sulfuros, como la pirita no tuvieron éxito. Además, la fuerte adsorción de los complejos de cloruro de oro en superficies minerales, como la goethita el cuarzo, y la alúmina pueden ocurrir, con la adsorción haciéndose más pronunciada como el valor de pH es aumentado de 4 a 7. Los altos contenidos de plata en los minerales pueden disolverse lentamente bajo ciertas condiciones en soluciones de bajo cloruro debido a la formación de una película pasivante de cloruro de plata insoluble (Sparrow & Woodcock, 1995). En consecuencia, se requieren mayores concentraciones de cloruro en la solución son necesarias para solubilizar el cloruro de plata relativamente insoluble. Por lo tanto, el sistema de cloruro puede no ser ideal para el tratamiento de minerales en los que la plata tiene un valor primario.

Existen diversas variantes del proceso de lixiviación con cloruro para el tratamiento de materiales de alta ley de oro, que han sido reportadas en varios sitios web. Entre ellos se encuentran el proceso Clarkdale y el proceso de hiperlixiviación, pero se dispone de pocos detalles sobre la eficacia de estos procesos para la lixiviación de oro en general. El proceso Kell, que aplica la cloración a los productos de una de una etapa de oxidación a presión (M. D. Adams, 2005) (M.D. Adams, 2016), ha demostrado su potencial de aplicación a una serie de materiales que contienen oro.

1.1.20 Mecanismo de Acidificación Acuosa

Ambiente clorurado a partir de sulfuros e hipoclorito de sodio

El mecanismo de la formación de Drenaje Ácido de Roca (DAR) consiste en la combinación de tres componentes:

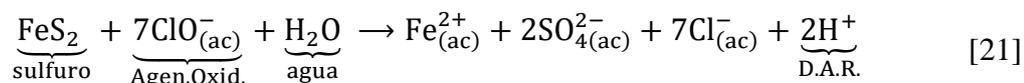


Donde el sulfuro que está presente en la mayoría de las menas sulfuradas es la piritita y el agente oxidante presente en el medio es el oxígeno del aire, mientras que el agua proviene de acuíferos y/o también de las lluvias (Kossoff et al., 2014).

En la lixiviación clorurante de metales preciosos como oro y/o plata es requerido de un ambiente ácido y oxidante, consecuentemente muchos trabajos de investigación sugieren la dosificación de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico para llevar a cabo la lixiviación de estos metales. (M D Adams, 2016)

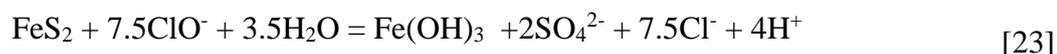
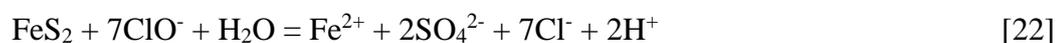
Tomando en cuenta el mecanismo de la generación de acidez a partir de mineral sulfurado, Blanco & Zamora, (2020) sugieren aprovechar estas reacciones, donde el agente oxidante puede ser reemplazado por otra sustancia con potencial de oxidación mucho mayor, en este caso el hipoclorito de sodio, lo que favorece termodinámica y cinéticamente la acidificación de la pulpa.

Si bien el ion hipoclorito, es estable en solución altamente alcalina de $\text{pH} \cong 12$, éste es probable que reaccione con los sulfuros presentes en el medio acuoso:



A partir de un análisis termodinámico Blanco & Zamora, (2020), muestran las posibles reacciones en la acidificación con hipoclorito de sodio en una pulpa que contiene piritita como mineral sulfurado predominante.

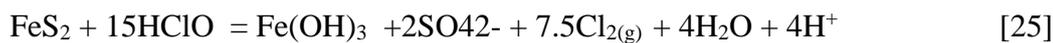
1°) La lixiviación se inicia cuando el ion hipoclorito reacciona con los sulfuros, en especial con la piritita para así neutralizar la solución y posteriormente acidificarla.



2°) Una vez acidificada la solución se forma el ácido hipocloroso:



Luego de ello los sulfuros reaccionan con el HClO, y mientras la solución se acidifica aún más, alcanzando pH por debajo de 2, se da la estabilidad del cloro gaseoso:



Mientras la reacción transcurre, el agente oxidante se consume hasta alcanzar una baja concentración de equilibrio, pero la lixiviación continua con menor velocidad a causa del ion férrico producto de la oxidación de la pirita hasta alcanzar el equilibrio:



La curva de variación del pH en función al tiempo muestra la **Figura 4**, donde en los primeros minutos se da la neutralización inmediata de la pulpa de acuerdo a la reacción [22] y [23], es decir, se confirma que no es necesaria la acidificación de la solución para disminuir el pH alcalino del hipoclorito de sodio. El pH neutro se mantiene constante por un tiempo debido a la formación del par buffer ClO^- y HClO , una vez consumido el ClO^- , el pH disminuye bruscamente por las reacciones [25] y [26] se observa la formación de cloro gaseoso, finalmente una ligera acidificación se da a causa de la reacción del mineral sulfuroso con los iones férricos presentes de acuerdo a la reacción [27].

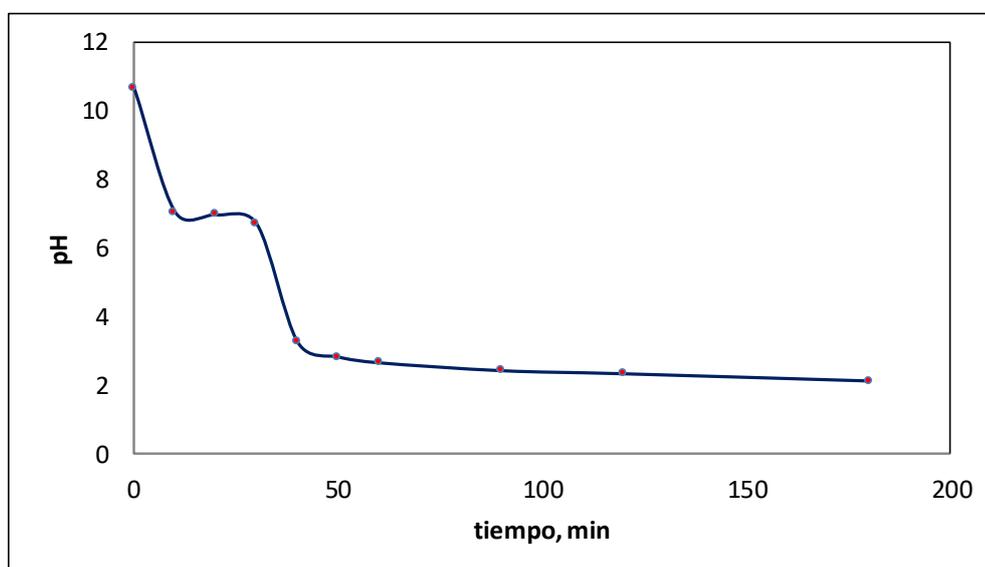


Figura 4. Variación del pH en una pulpa de 9 mL/g a 60°C

El mineral utilizado contenía 5.66% de azufre total con concentración de cloro activo de lejía comercial de 15 g/L. (Blanco & Zamora, 2020).

Blanco & Zamora, (2020) indican que la concentración de hipoclorito en la pulpa, el contenido de mineral sulfuroso en la mena y el tipo de mineral influyen en la cinética de acidificación.

1.1.21 Consideraciones termodinámicas

Convencionalmente el oro puede extraerse mediante lixiviación con cianuro a pH 11 y posterior recuperación por cementación con polvo de zinc, extracción con carbón activado, entre otros (Kianinia et al., 2018). Por otra parte, la minería informal generalmente deja pendiente la preservación del medio ambiente, donde el oro es recuperado por procesos gravimétricos y una posterior amalgamación. Este último proceso genera residuos con contenidos de mercurio impregnado en las colas, pero también efluentes líquidos con mercurio y otros metales pesados disueltos.

El procesamiento de minerales para la extracción de oro se complica cuando se trata de un material sulfuroso, constituyéndose en una mena refractaria. Existen diferentes alternativas para el tratamiento de estos minerales. En este caso particular, se trata de colas de amalgamación que tiene un contenido considerable de sulfuros, por lo que para una lixiviación clorurante debe tenerse en cuenta las consideraciones termodinámicas para la lixiviación de oro y mercurio y que además pueda reducirse el contenido de azufre del mineral.

1.1.22 Estabilidad de especies cloruradas

El diagrama de Eh-pH para el sistema Cl - H₂O a 25°C **Figura 6** muestra la estabilidad de las especies cloruradas: ion hipoclorito, ion cloruro, cloro gas y el ácido hipocloroso. Esta gráfica muestra que, a pH ácido y ambiente oxidante, es estable el cloro gaseoso. Utilizando el software HSC versión 6.0

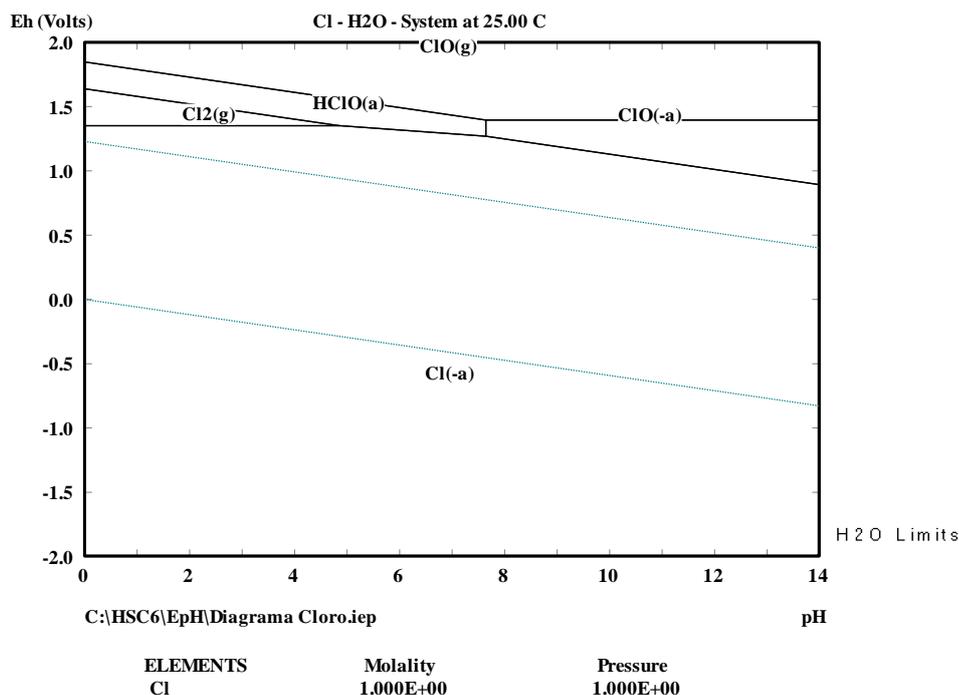


Figura 6. Diagrama Eh – pH a 25°C, sistema Cl-H₂O actividades de las especies

Fuente: Elaboración propia.

Los datos termodinámicos para el diagrama Eh – pH del cloro a 25°C, extraídos del software HSC versión 6.0, son dados en la **Tabla 9**, donde se muestra el potencial de oxidación de las especies cloruradas.

Tabla 9

Datos termodinámicos para el cloro a 25°C.

Reacción	ΔG° , KJ/mol	E° , V
$2\text{Cl}_{(\text{ac})}^{-} + 4\text{H}_{(\text{ac})}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-401.750	2.083
$2\text{Cl}_{(\text{ac})}^{-} + 4\text{H}_{(\text{ac})}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cl}_{2(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-394.805	2.047
$\text{OCl}_{(\text{ac})}^{-} + 2\text{H}_{(\text{ac})}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cl}_{(\text{ac})}^{-} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-332.134	1.722
$2\text{HOCl}_{(\text{ac})} + 2\text{H}_{(\text{ac})}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-314.507	1.631
$2\text{HOCl}_{(\text{ac})} + 2\text{H}_{(\text{ac})}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cl}_{2(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-307.562	1.595
$\text{HOCl}_{(\text{ac})} + \text{H}_{(\text{ac})}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cl}_{(\text{ac})}^{-} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-288.512	1.496
$\text{Cl}_{2(\text{ac})} + 2\text{e}^{-} = 2\text{Cl}_{(\text{ac})}^{-}$	-269.463	1.397
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^{-} = 2\text{Cl}_{(\text{ac})}^{-}$	-262.518	1.361
$\text{OCl}_{(\text{ac})}^{-} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^{-} = \text{Cl}_{(\text{ac})}^{-} + 2\text{OH}_{(\text{ac})}^{-}$	-172.423	0.894

$2\text{OCl}^-_{(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_{2(\text{g})} + 4\text{OH}^-_{(\text{ac})}$	-82.329	0.427
$2\text{OCl}^-_{(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_{2(\text{ac})} + 4\text{OH}^-_{(\text{ac})}$	-75.384	0.391

Fuente: Elaboración propia.

A valores de pH inferiores a 7.5, predomina la especie hipoclorosa HClO, como se muestra en el diagrama de distribución para las especies de cloro en solución acuosa de la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..* Se puede observar que tanto el ácido hipocloroso como el cloro disuelto son agentes oxidantes fuertes, Marsden & House, (2006) indica que el HClO es la especie preferida para la oxidación de sulfuros y para la desactivación de la materia carbonosa.

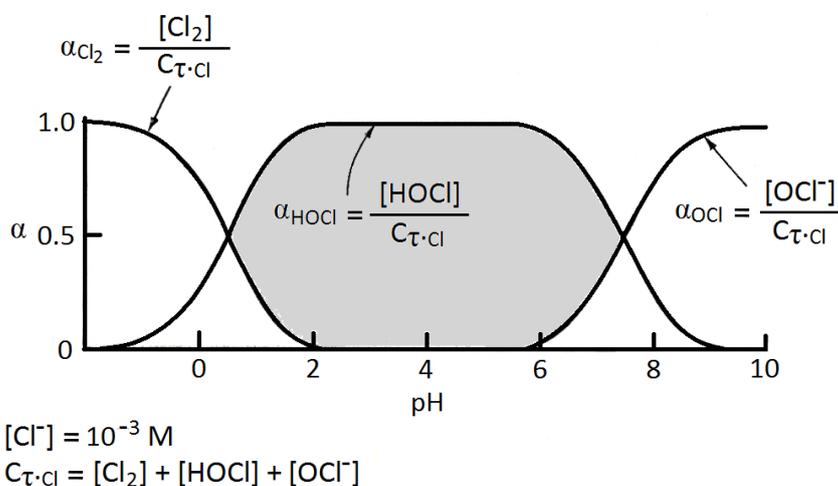


Figura 7. Diagrama de distribución para las especies de cloro en el agua a 25°C.

Fuente: (John Marsden & House, 2006)

1.1.23 Condiciones de la lixiviación del oro en ambiente clorurante

El oro al ser un metal noble implica alta estabilidad química en su estado elemental, por lo que para poder obtener productos solubles se requiere un ambiente altamente oxidante y fuertemente ácido. Sin embargo, existen especies iónicas que pueden disolver al oro gracias a las propiedades de ligando que tienen, así por ejemplo el cianuro forma el complejo estable $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, al mismo tiempo pueden formarse complejos clorurados muy estables, principalmente el AuCl_4^- . la **Figura 5** describe La estabilidad de las especies de oro en ambiente clorurado y no clorurado.

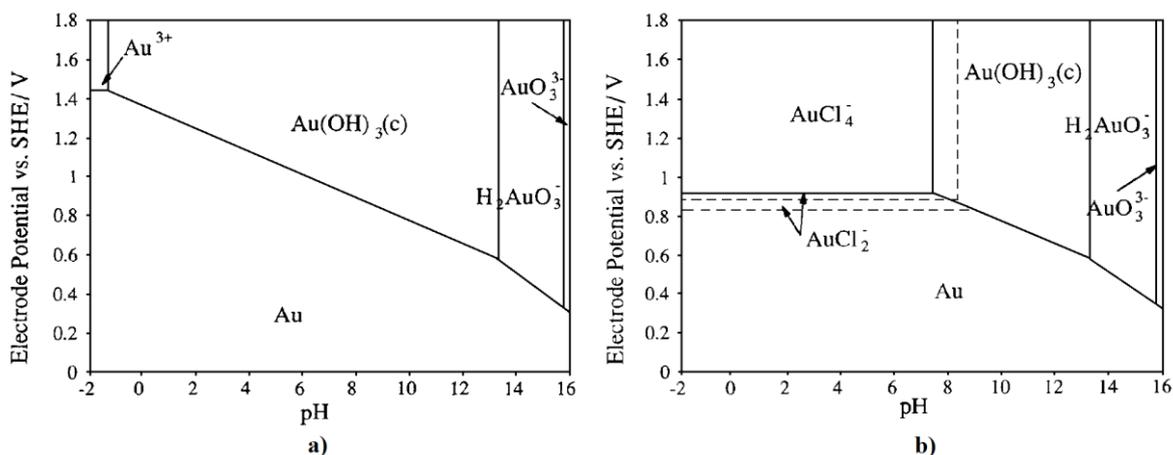
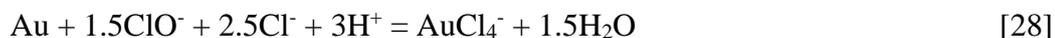


Figura 5. Diagramas Eh-pH a 298 K para el sistema: a) Au-H₂O b) Au-Cl-H₂O

Actividades de oro disuelto y cloro de 10⁻³ y 1M, respectivamente. (Las líneas discontinuas representan actividad de cloro de 5M)

Fuente: (Kelsall, Welham, & Diaz, 1993).

Es evidente que la presencia de iones cloruro facilita la lixiviación del oro, es decir, en un ambiente clorurado no requiere condiciones fuertemente oxidantes ni extremadamente ácidos. Las reacciones para la lixiviación de oro con hipoclorito en ambiente oxidante se muestran a continuación:



Los valores de energía libre de Gibbs para la formación de diferentes especies de oro se muestran en la **Tabla 10**, las especies solubles de oro que son más estables termodinámicamente son los complejos clorurados de oro.

Tabla 10

Energía libre de Gibbs de especies para el sistema Au-Cl-H₂O.

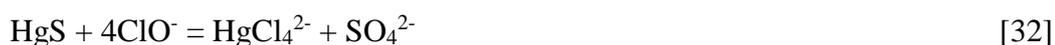
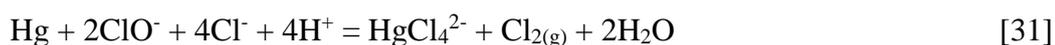
Especies	$\Delta G_f^0/\text{kJ mol}^{-1}$
Au ⁺	163.18
Au ³⁺	443.46
AuOH ²⁺	182
Au(OH) ₂ ⁺	-16
Au(OH) ₃ (ac)	-283.37

Au(OH) ₃ (s)	-316.92
HAuO ₃ ²⁻	-142.2
Au(OH) ₄ ⁻	-455.6
H ₂ AuO ₃ ⁻	-218.3
Au(OH) ₅ ²⁻	-616.5
AuO ₃ ³⁻	-51.8
Au(OH)Cl ₃ ⁻	-275.7
Au(OH) ₂ Cl ₂ ⁻	-340.9
Au(OH) ₃ Cl ⁻	-400.3
Au(OH)Cl ₂	-151.0
Au(OH) ₂ Cl	-220.0
AuCl ₂ ⁻	-151.2
AuCl ₄ ⁻	-235.14

Fuente: (Kelsall et al., 1993)

1.1.24 Condiciones de la lixiviación del Mercurio en ambiente clorurante

El mercurio en las colas de amalgamación puede encontrarse en su forma elemental, así como también en su forma sulfurada. Las reacciones que incluyen la lixiviación de mercurio elemental o sulfuro de mercurio se dan a continuación:



La estabilidad de las especies de mercurio se muestra en el diagrama Eh-pH de la **Figura 6**. Lo que permite afirmar que es posible la lixiviación del mercurio, ya sea en su estado elemental o sulfurado en un ambiente clorurado y oxidante incluso a pH neutro.

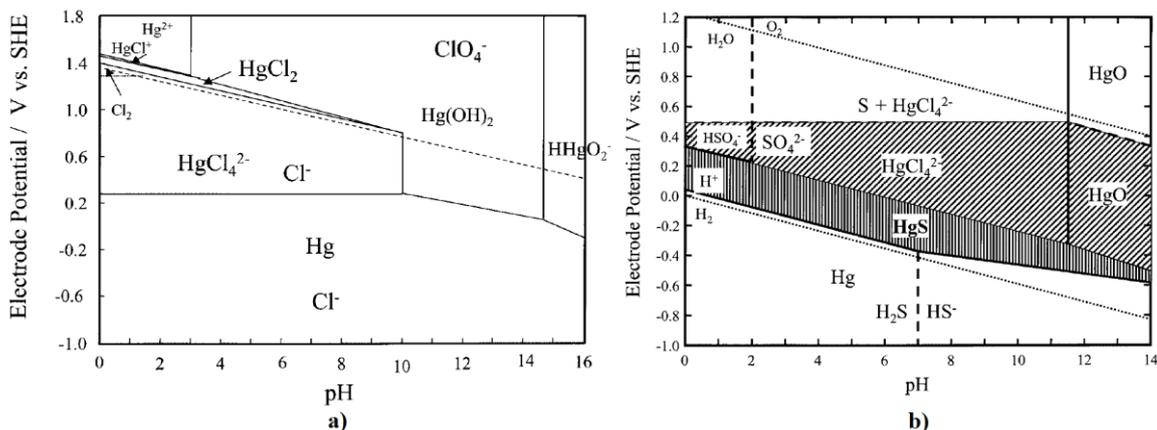


Figura 6. Diagramas Eh-pH a 298 K para el sistema: a) Hg-Cl-H₂O b) Hg-S-Cl-H₂O.

Actividades de mercurio disuelto y cloro de 10⁻⁶ y 1M, respectivamente

Fuente: (Brandon, Francis, Jeffrey, Kelsall, & Yin, 2001).

La energía libre de formación de las especies de mercurio a partir de mercurio elemental se muestra en la **Tabla 11**. En ella se puede percibir que las especies iónicas Hg₂²⁺ y Hg²⁺ no son termodinámicamente probables, mientras que la formación de los complejos clorurados es altamente espontánea, así como también la formación de otros complejos de otros ligandos como el tiosulfato y el sulfito, sin embargo, a pesar que son termodinámicamente más estables, por el ambiente oxidante son menos probables.

Tabla 11

Energía libre de Gibbs de especies para el sistema Hg-S-Cl-H₂O

Especies	$\Delta G_f^0/\text{kJ mol}^{-1}$
Hg ₂ ²⁺	153.607
Hg ²⁺	164.703
HgO (c, rojo, ortorg.)	-58.555
HgO (c, amarillo, ortorg.)	-58.450
HgO (c, rojo, ortorg.)	-58.325
Hg(OH) ⁺	-52.01
HHgO ₂ ⁻	-190
Hg(OH) ₂ (no disociado)	-274.5
HgH (g)	216
HgCl ⁺	-5.0

HgCl ₂ (c)	-180.3
HgCl ₂ (no dissociado)	-172.8
HgCl ₃ ⁻	-308.8
HgCl ₄ ²⁻	-446.4
Hg ₂ Cl ₂ (c)	-210.374
HgS (c, red)	-46.4
HgS (c, black)	-44.4
HgSO ₄ (c)	-594
HgSO ₄ (disociado)	-587.9
Hg ₂ SO ₄ (c)	-626.34
HgS ₂ ²⁻	ca. 20.7 - 22.7
Hg(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻	-1039.741
Hg(S ₂ O ₃) ₃ ⁴⁻	-1566.361
Hg(SO ₃) ₂ ²⁻	-945.888
Hg(SO ₃) ₃ ⁴⁻	-1443.276

Fuente: (Brandon et al., 2001)

1.1.25 Condiciones de la lixiviación del hierro en ambiente clorurante

La presencia de hierro en los minerales sulfurosos es recurrente, principalmente como pirita, pero también como pirrotina. Para la generación de acidez en la pulpa se aprovecha su presencia, sin embargo, a raíz de las reacciones trascurridas se logra liberar iones férricos, los cuales también tienen la capacidad de formar complejos estables con el cloro según el diagrama Eh-pH de la **Figura 7**, donde existe un área amplia en donde es estable el ion FeCl₂⁺.

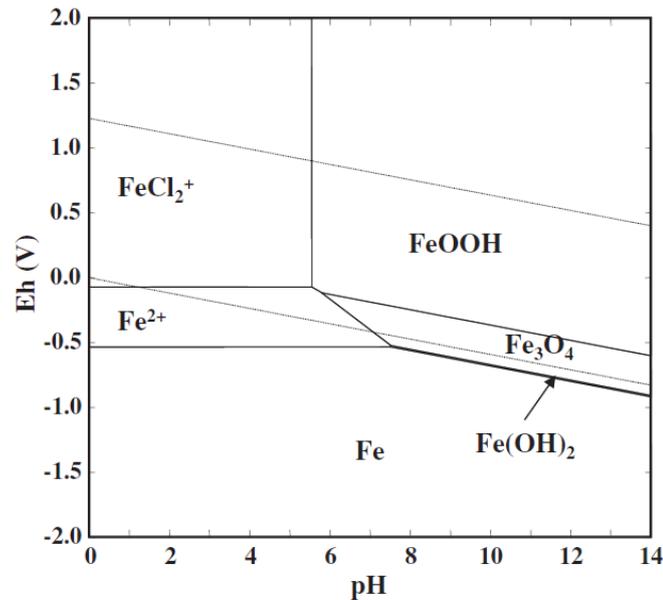


Figura 7. Diagramas Eh-pH a 298 K para el sistema Fe-Cl-H₂O
Actividades de Hierro disuelto y cloro de 10⁻² y 1M, respectivamente.
Fuente: (Kim & Osseo-Asare, 2012)

Adicionalmente es termodinámicamente muy estable el FeCl_{3(ac)} no dissociable de acuerdo a la **Tabla 12**. Estas especies cloruradas de hierro son estables a pH ácidos, menores a 5.5. Otras especies hierro como complejos hidroxilados son también muy estables termodinámicamente. De acuerdo con los datos de esta tabla los óxidos de hierro, principalmente el Fe₃O₄, son altamente estables

Tabla 12

Energía libre de Gibbs de especies para el sistema Fe-Cl-H₂O.

Especies	$\Delta G_f^0/\text{kJ mol}^{-1}$
Fe ²⁺ (ac)	-90.50
Fe ₂ O ₃ (s)	-742.83
FeOH ⁺ (ac)	-274.18
Fe(OH) ₃ ⁻ (ac)	-613.42
Fe(OH) ₄ ²⁻ (ac)	-775.87
Fe ₃ O ₄ (s)	-1012.34
Fe(OH) ²⁺ (ac)	-242.23
Fe(OH) ₂ ⁺ (ac)	-459.50

FeCl_2 (s)	-301.86
FeCl_3 (s)	-334.00
FeCl_2 (ac)	-307.40
FeCl_3 (aq)	-398.73
FeCl_2^+ (aq)	-360.94

Fuente: (Zhou, Liao, Wang, & Zhu, 2021)

Es importante conocer también la estabilidad de las especies de azufre, producto de la oxidación de los sulfuros. En el diagrama de la **Figura 8** muestra la estabilidad de las diferentes especies de azufre en función del pH, donde en ambiente ácido el sulfato es la especie predominante, durante la oxidación de los minerales sulfurosos, el producto obtenido por parte del sulfuro será los iones sulfato.

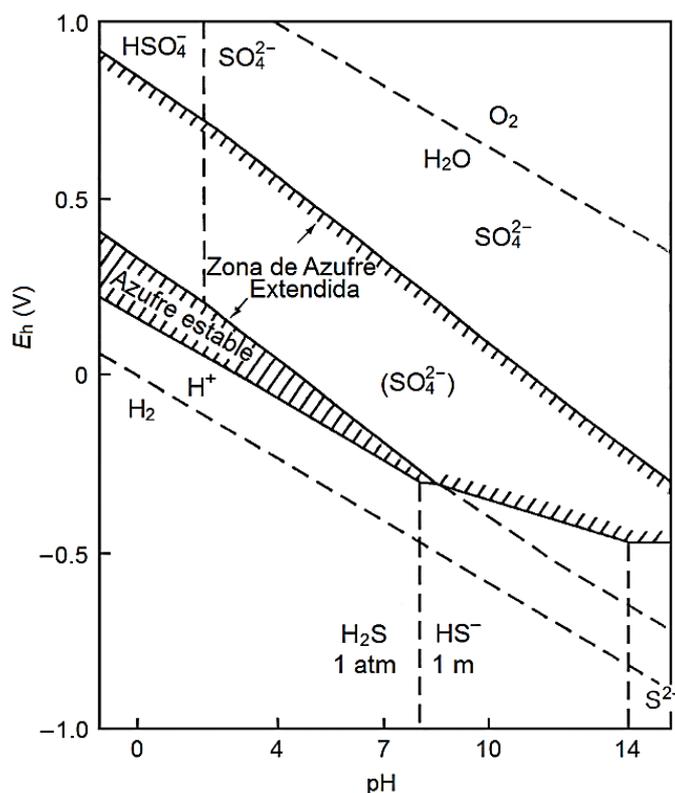


Figura 8. Diagrama de Eh-pH para el sistema S-H₂O.

Muestra la región de estabilidad del azufre y la estabilidad extendida que se realiza mediante una barrera de 300 KJ/mol en la formación de SO_4^{2-} .

Fuente: (Joh Marsden & House, 2006)

1.1.26 Efecto de barrera capilar y coberturas tipo SDR

El principal problema ambiental de la industria minera es la generación del drenaje ácido de rocas (DAM o DAR) que proviene de la oxidación de residuos sulfurosos. Para limitar los impactos ambientales del DAR se ha desarrollado una técnica nueva en el transcurso de los últimos años, se trata de las coberturas de multicapas con efecto de barrera capilar Coberturas con Efectos de Barrera Capilar (CEBC), (Chapuis, Chenaf, Bussière, Aubertin, & Crespo, 2001). El concepto de CEBC desarrollado sobre todo a partir de los años 80, utiliza las propiedades no saturadas de los materiales de tierra blanda para mantener una de las capas del recubrimiento con un grado de saturación (de humedad) elevada y de ese modo crear una barrera a la difusión del oxígeno (elemento esencial para la generación de DAR además, por el efecto de barrera capilar al colocar superpuestas dos capas de granulometría diferente, reducir la infiltración de agua., otro elemento esencial para la generación de DAR

Numerosas son las publicaciones que describen el efecto de éstas coberturas y sólo por citar algunas nos referimos a (Nicholson, Gillham, & Reardon, 1988) (Akindunni, Gillham, & Nicholson, 1991)(Michel Aubertin, 1996)(Yanful, Simms, & Payant, 1999) (M. Aubertin & Bussière, 2001).

Es tipo de recubrimientos puede ser construido sobre el dique de colas, desmontes, pilas abandonadas de lixiviación, en las que se puede estabilizar físicamente.

1.1.27 Efecto de barrera capilar y su aplicación

Una cobertura del tipo CEBC tiene como efecto el evitar la difusión de oxígeno hacia el residuo minero, y se debe a la función de la distribución de la humedad en distintas capas.

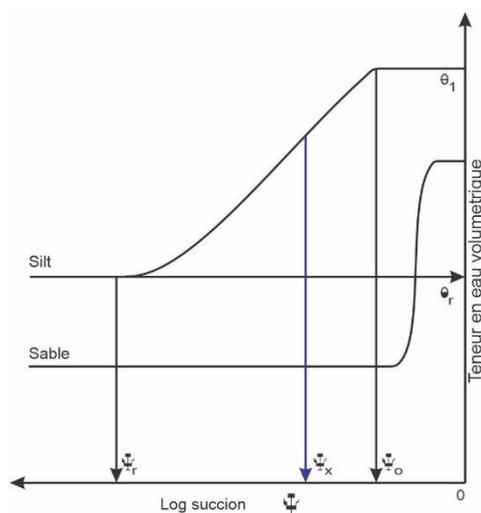
La infiltración del agua en una cobertura de éste tipo es un fenómeno complejo que implica un escurrimiento no saturado en un procedimiento momentáneo en un medio estratificado donde las distintas capas tienen propiedades hidráulicas muy diferentes.

El comportamiento hidráulico de la barrera capilar se puede explicar con ayuda de las propiedades hidráulicas distintivas de los materiales que conforman cada una de las capas

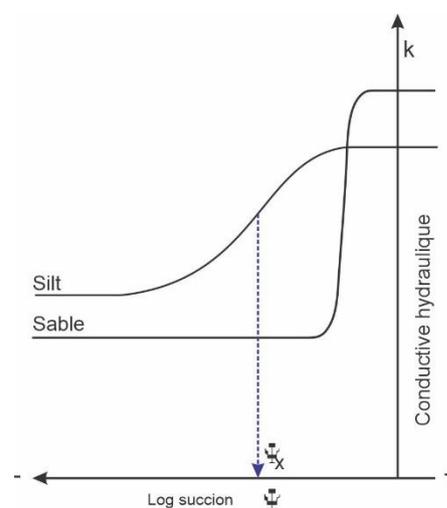
En la **Figura 9** se representa la conducta hidráulica de dos suelos de diferentes granulometrías (arena y arcilla) relacionado al contenido volumétrico de agua (θ) que retiene el suelo bajo el efecto de la succión (ψ_a). En la **Figura 9a**, a partir de una succión ψ_a el suelo de arcilla empieza a drenarse; mientras que, en el suelo más grueso (arena), el inicio del drenaje se produce a una succión más débil.

Se diferencia que la humedad residual que conservan los suelos al finalizar el drenaje, se conoce como punto de sequía o marchites siendo esto, característico para cada uno de los suelos. Un suelo fino conserva mayor humedad residual que un suelo grueso y la succión residual del suelo grueso es menor a la succión que corresponde al punto de entrada de aire AEV de un suelo fino, cabe recordar que recién a partir del AEV que comienza el drenaje del suelo fino mientras que para esa succión el suelo grueso ya se drenó completamente.

En la se puede reconocer que existe similitud entre el diagrama de conductibilidad hidráulica y **Figura 9b** el diagrama anterior de contenido volumétrico de agua pero con la diferencia de que cuando la arena está saturada en agua su conductibilidad hidráulica es mayor que la de la arcilla pero en cuanto la arena empieza a drenarse después del punto AEV, la conductibilidad hidráulica de la capa de arena es menor a la de la arcilla y si la arena se coloca como capa de barrera capilar impedirá el paso de agua de la capa de arcilla hacia la de arena.



a) Contenido volumétrico



b) Conductibilidad hidráulica

Figura 9. Comportamiento hidráulico de suelos a diferente granulometría.

Relacionando a (arena y arcilla): a) el contenido volumétrico de agua θ que retiene el suelo bajo el efecto de la succión ψ ; b) Conductibilidad hidráulica bajo el efecto de la succión.

Fuente: (Michel Aubertin, 1996)

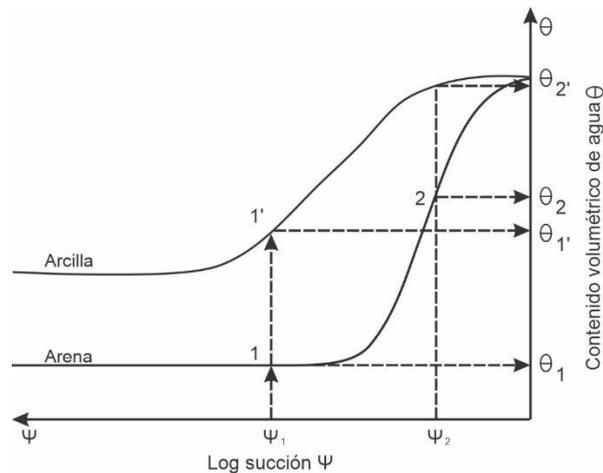


Figura 10. Comportamiento hidráulico de dos capas diferentes.

En suelos inicialmente saturadas

Fuente: (Demers & Haile, 2003)

Si se tienen dos capas superpuestas, una de arcilla encima de una de arena inicialmente totalmente saturadas (máxima saturación) y se aplica una determinada succión ψ_1 , la capa de arena se drenará completamente quedando con un grado de saturación θ_1 **Figura 10**, mientras que la capa de arcilla aunque perderá humedad su grado de saturación será mayor; si se aplicara otra succión ψ_2 menor a la anterior, los contenidos de humedad en ambas capas seguirá siendo diferente por lo que la capa fina mantendrá siempre mucha más humedad evitando que percola agua hacia la capa gruesa inferior porque esta presentara una conductibilidad hidráulica no saturada mucho más baja que la conductibilidad de la capa fina con lo que se dificulta aún más la penetración de agua hacia la capa gruesa, éste fenómeno se conoce con el nombre de barrera capilar.

1.1.28 Cobertura SDR para climas áridos y semi- áridos

Una cobertura de multicapa del tipo CEBC evita la difusión de oxígeno y la infiltración de agua hacia los residuos que protege siempre y cuando mantenga un elevado grado de saturación en la capa D (capa de barrera impermeable) (M. Aubertin & Bussièrre, 2001)

En climas áridos y semi-áridos como los del altiplano boliviano, en períodos de sequía prolongados podría no ser posible mantener ese grado de saturación necesario, tomando en cuenta además que en la región, la precipitación es menor que la evaporación, por lo que es necesario considerar una variante de cobertura multicapa del tipo Desviación de Almacenamiento y Recarga (SDR) (Store & Release) de almacenamiento y descarga, **Figura 11.**

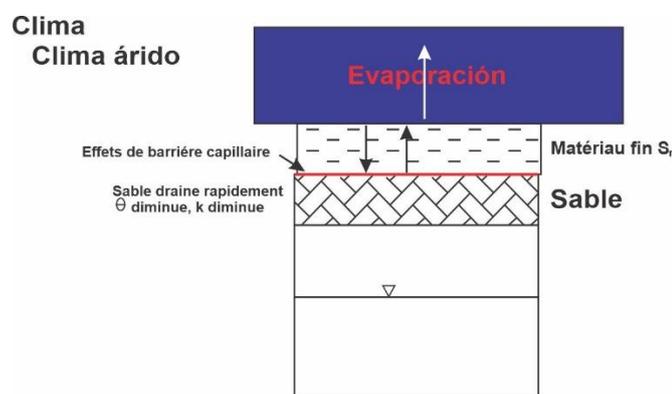


Figura 11. Cobertura SDR para climas áridos y semi- árido.

Fuente: (Bussièrre, Aubertin, & Chapuis, 2003).

En este tipo de cobertura se busca acumular el agua de lluvia (y/o nieve) caída durante la estación húmeda en una capa fina de la cobertura para retornarla a la atmósfera durante el período seco por evapotranspiración. Bajo la capa fina se coloca una capa gruesa para formar la barrera capilar arriba descrita y evitar que el agua acumulada penetre hacia el residuo que se protege con esta cobertura. Varias son las referencias técnicas de aplicación de ésta nueva tecnología del control del drenaje ácido en zonas áridas o semi-áridas: (Scanlon, Reedy, Keese, & Dwyer, 2005) (Nyhan, 2005).

Para que una cobertura EBC del tipo SDR sea eficaz en un clima árido o semiárido es necesario que durante el período seco el máximo de espacios inter-granulares vacíos estén llenos de aire (bajísimo contenido de humedad en el suelo), para que cuando llegue la estación húmeda se tenga buena capacidad real de almacenamiento de agua.

La capacidad de acumulación SC se puede conocer a partir de las curvas de retención de agua características del suelo (WRC) conociendo el valor de la succión en el equilibrio residual.

El almacenamiento SC de una capa del suelo puede conocer integrando el contenido volumétrico del agua (θ) sobre el espesor de la capa (b). Asumiendo que la capacidad de campo de la capa sea constante, la capacidad de almacenamiento de una capa simple de la cobertura se puede calcular por la siguiente relación:

$$SC = \int_0^b \theta(z + h_w^*) dz = (FC)b \quad [34]$$

Donde:

- SC = Capacidad de almacenamiento
- Θ = Contenido volumétrico de agua
- h_w^* = Punto de entrada de aire, AEV
- z = Distancia a la base de la capa del suelo
- b = Espesor de la capa
- FC = Capacidad de campo.

Considerando las curvas características de retención de agua (WRC) de dos suelos (arena y limo arcilloso) colocadas sobre una capa de grava para formar una barrera capilar, tal como puede observarse en la **Figura 12** a y b.

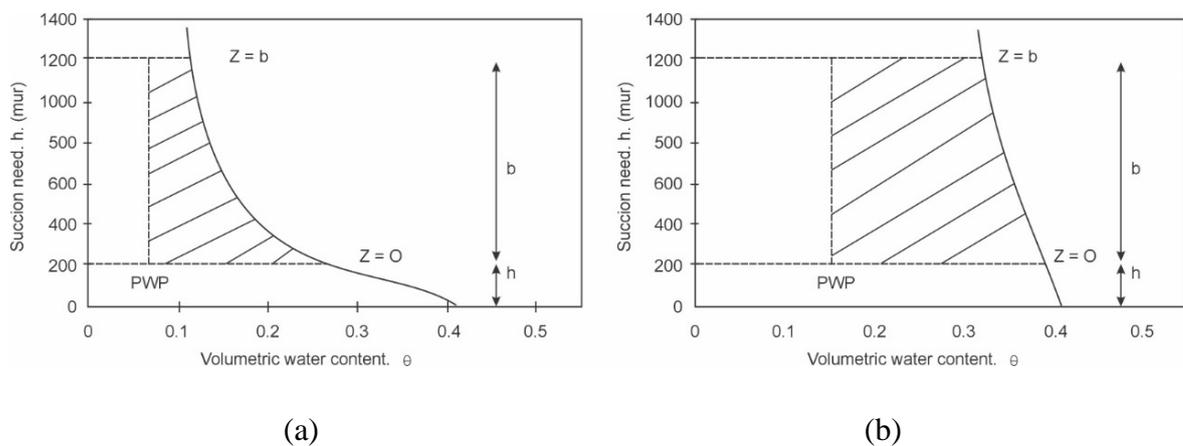


Figura 12. Curvas características de humedad de (a) arena y (b) arcilla.

Para el cálculo de la capacidad de almacenamiento de una barrera capilar

Fuente: (Nyhan, 2005)

Debido a que la succión a cualquier espesor por encima de la interfase de la barrera capilar se puede calcular aproximadamente por la siguiente relación:

$$h = z + h_w^* \quad [35]$$

Donde:

$$h = \text{succión}$$

El contenido de agua esta en función del espesor de la capa y se puede determinar por la curva característica de la capacidad del agua de ese suelo.

El área (achurada) entendida entre la curva característica de contenido de agua y el límite de la succión residual indica la capacidad de almacenamiento de la barrera capilar.

La capacidad neta de almacenamiento puede ser determinada deduciendo, en la figura 12, el límite mínimo de agua residual que permanecerá en el suelo a pesar de que se incremente la succión, éste punto se conoce como el punto permanente de marchites o humedad residual (PWP), conforme se señala en la siguiente relación:

$$NSC = (FC - PWP) \quad [36]$$

Donde:

NSC = Capacidad neta de almacenamiento

FC = Capacidad de campo

PWP = Humedad residual en el punto de marchites

Observando las curvas características de contenido de agua, se tiene una validación visual de la discusión anterior sobre los factores que influyen en la capacidad de almacenamiento de la barrera capilar.

Las diferencias de textura de la capa (suelo) se manifiestan en la forma de la curva característica de contenido de agua como se ilustra por las diferencias entre las curvas que corresponden a textura de arena (**Figura 12a**) y de limo arcilloso (**Figura 12b**).

Las curvas características de contenido de agua de un suelo fino tienden a ser empinadas lo que indica que su capacidad de almacenamiento es alta y que esa capacidad es relativamente independiente del valor de h_w^* (punto AEV). Sin embargo, la acumulación adicional proporcionado por la barrera capilar, comparado con la de una mono-capa simple de suelo; no debe ser significativa porque los suelos finos generalmente tienen altos valores y capacidad de almacenamiento en campo.

Adicionalmente, la Capacidad Neta de Almacenamiento de estos suelos en ambas configuraciones de barrera capilar o de capa simple, será limitado si estos suelos tienen un valor elevado del punto de marchites o punto de humedad residual PWP.

Los suelos de granulometría gruesa generalmente experimentan un cambio substancial en el contenido de agua ya desde que se aplican bajas succiones como en el caso de la arena (**Figura 12a**) .

Una barrera capilar formada por una capa de arena de moldeo pretenderá terminar o alcanzar su almacenamiento adicional cerca de la interface, es decir que la capacidad de almacenamiento será relativamente sensible al valor de h_w^*

1.1.29 Diseño de una cobertura SDR

El balance hídrico de una cobertura del tipo SDR debe considerar la siguiente relación:

$$Et = P - R - Pr - Lf - \Delta S \quad [37]$$

Donde:

Et = Evapotranspiración

P = Precipitación

R = Escorrentía superficial

Pr = Percolación

Lf = Flujo lateral

ΔS = Cambio en la cantidad de agua almacenada

Para plantear apropiadamente una cobertura SDR se requiere realizar pruebas experimentales en celdas de columna y celdas de terreno aprovechando suelos

debidamente caracterizados en sus propiedades granulométricas e hidráulicas en condiciones climatológicas del área del proyecto.

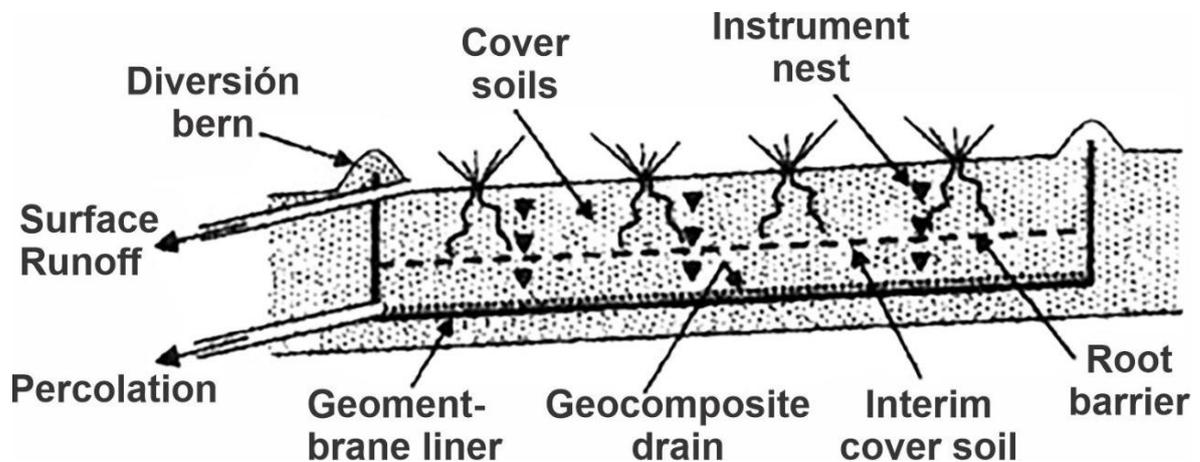


Figura 13. Esquema de flujos de agua de cobertura para el cálculo del balance hídrico.

Fuente: (Albright et al 2004)

El esquema de la **Figura 13**, muestra los flujos de agua que se mencionan en la ecuación de evapotranspiración.

Para el diseño de una barrera capilar se requiere de un modelo matemático que simule razonablemente el flujo no saturado, el balance de aguas y la energía superficial, la literatura reporta varios modelos que pueden ser empleados como el UNSAT-H o Soil Cover.

1.2 Antecedentes

La revisión bibliográfica nos muestra que el tema de la lixiviación clorurante ya viene siendo estudiada y aplicada en diferentes partes del mundo, tanto en minerales recién extraídos (menas) y las colas (residuos) que son resultado de previas operaciones.

“En este trabajo, se investigó un proceso de lixiviación ecológico y eficiente para la lixiviación de Cu y Fe del polvo de calcopirita. El 96,13% de Cu y el 84,35% de Fe se lixiviaron bajo las condiciones óptimas de lixiviación de 0 rpm de velocidad de agitación, la relación sólido-líquido de 10 g/L, 0,5 M de HAc, 0,4 M de NaCl, a 333,15 K durante 10 h con adición temporal de H₂O₂ de 16 mL cada 2 h. Los datos cinéticos indicaron que la lixiviación de Cu se ajustó mejor al modelo de núcleo de contracción mientras que la lixiviación de Fe correspondió a la ecuación de Avrami. Además, todos los procesos de lixiviación dependían principalmente del control de la difusión, y el

orden de reacción reveló que el volumen de H_2O_2 tenía el mayor efecto sobre las tasas de lixiviación.” (Chen et al., 2022).

“El cloruro ha sido identificado como un candidato prometedor para sustituir al cianuro. A pesar de los amplios esfuerzos realizados para investigar la lixiviación del oro en medios de cloruro, la lixiviación del oro en medios de cloruro férrico a temperaturas moderadas relevantes para la lixiviación en pila no ha sido bien estudiada. Con el patrocinio de Barrick Gold Corporation, se ha investigado la termodinámica y la cinética de la disolución del oro en medios de cloruro férrico a temperaturas moderadas utilizando técnicas de lixiviación por lotes y electroquímicas. La Parte I de este estudio informa de los efectos de cuatro variables clave del proceso, la concentración férrica inicial, la concentración total de cloruro, el potencial redox de la solución de lixiviación y el tipo de sales de cloruro, sobre la velocidad y el grado de disolución del oro en medios de cloruro férrico. Se llevó a cabo una serie de pruebas de lixiviación en reactores discontinuos utilizando oro puro como mineral modelo. Los resultados experimentales mostraron que el proceso de lixiviación estaba bajo control termodinámico o cinético dependiendo de las condiciones de lixiviación. La extracción de oro aumentó con la concentración férrica inicial hasta 0,3 M, tras lo cual se observó un efecto negativo. Se cree que esto se debe a la transición de la reducción catódica del oxidante que controla la cinética a la oxidación anódica del oro que controla la cinética. El aumento de la concentración total de cloruro y del potencial redox de la solución de lixiviación también aumentó la extracción de oro. La extracción de oro fue mayor en presencia de las sales monovalentes que en presencia de las sales divalentes”. (Ljubetic & Liu, 2022a)

“Se han dedicado amplios esfuerzos de investigación a desarrollar una tecnología capaz de sustituir la cianuración para la extracción de oro. Con el patrocinio de Barrick Gold Corporation, investigamos las limitaciones cinéticas del uso de cloruro férrico para la lixiviación del oro en condiciones relevantes para la lixiviación en pila. Los estudios de reactor por lotes (Parte I) descubrieron que la lixiviación del oro se estancó en todas las pruebas de lixiviación realizadas a 35 °C. En los estudios electroquímicos posteriores (Parte II), se comprobó que la formación y adsorción de $AuCl$ durante la lixiviación pasivaba la superficie dificultando la disolución del oro. En la Parte III de este estudio, comparamos la cinética de lixiviación obtenida por el reactor discontinuo y los estudios

electroquímicos en las mismas condiciones. Este análisis ayuda a comprender las similitudes y diferencias en la cinética de lixiviación y los mecanismos obtenidos con las dos técnicas. Se derivó una ecuación cinética con pasivación superficial que relaciona la lixiviación de oro por lotes con las concentraciones de férrico total y cloruro total. Este modelo apoyaba que la acumulación de especies adsorbidas, AuCl , conducía al planteamiento de las curvas de lixiviación. El orden de reacción con respecto a la concentración férrica total se aproximó al valor teórico de 0,5 para ambas técnicas. Sin embargo, el orden de reacción con respecto a la concentración total de cloruro podía variar entre uno y dos, indicando uno que el paso electroquímico era el que limitaba la velocidad y dos que el paso de solubilización restringía el proceso de lixiviación”.(Ljubetic & Liu, 2022b)

“Los relaves de las minas de oro inactivas, que aún no han sido restaurados con éxito (generación de drenaje minero neutro contaminado con As y Co), representan una prometedora fuente secundaria de metales estratégicos, incluidos el Co y el Ni. Se recogieron y caracterizaron tres relaves mineros diferentes (sitios A, B y C) del Campo Minero de Cobalto. Se realizaron pruebas preliminares de lixiviación química con ácidos inorgánicos (HCl , H_2SO_4 y HNO_3) para solubilizar el Co y el Ni a diferentes concentraciones (0,01-0,5 N). También se evaluó la influencia del número de pasos de lixiviación en la recuperación de Co y Ni. Se registraron concentraciones prometedoras de Co (0,7%) y Ni (0,3%) en los estériles del emplazamiento A, mientras que se midieron concentraciones más bajas en los estériles de los emplazamientos B y C (0,02-0,1%), que requerían pasos de preconcentración (no probados en este estudio preliminar) antes de la lixiviación para reducir los costes operativos. Más del 85% del Co y del Ni se solubilizaron en los residuos del emplazamiento A tras sólo 30 minutos utilizando H_2SO_4 (0,25 N) a temperatura ambiente. Se observaron eficiencias más bajas (36-62%) en los estériles de los emplazamientos B y C, lo que puede explicarse en parte por la mayor cantidad de minerales consumidores de ácido presentes en la ganga. Se requieren experimentos adicionales para comprender mejor los mecanismos implicados en la solubilización del Co y el Ni y para optimizar las condiciones de operación en términos de recuperación de Co y Ni.”(Jouini, Perrin, & Coudert, 2021)

“El tiocianato se encuentra entre los lixiviantes de oro alternativos más prometedores para la lixiviación del oro y no ha sido tratado extensamente en la literatura. El tiocianato

es 1000 veces menos tóxico que el cianuro y es un lixiviante de oro muy fuerte. Este artículo ofrece una visión general de la química, la termodinámica, la cinética y el procesamiento de la lixiviación del oro con tiocianato, así como de la recuperación del oro de la solución de lixiviación preñada. Una de las principales razones por las que el proceso de lixiviación de oro con tiocianato aún no se ha comercializado es que el proceso requiere un potencial de reducción-oxidación (redox) mayor que el requerido para la lixiviación de oro con cianuro. El oxidante, mayoritariamente férrico, es necesario para lixiviar el oro. Sin embargo, el potencial redox debe reducirse mediante la eliminación de oxidantes para permitir la recuperación del oro de la solución de lixiviación preñada. La relación molar entre el oxidante y el tiocianato se considera un parámetro eficaz para la cinética de oxidación del oro y debe oscilar entre 2 y 20. La lixiviación del oro con tiocianato es una reacción electroquímica que se produce a un pH de 1,5-2,5 y un potencial electroquímico de 600-700 mV. La literatura muestra una rápida cinética de lixiviación del oro en sistemas de tiocianato bien diseñados. Las especies de oro-tiocianato solubilizadas pueden recuperarse de la solución de lixiviación preñada mediante una variedad de métodos que incluyen la adsorción convencional con carbón activado, la extracción con disolventes, el intercambio de iones y la cementación. La lixiviación puede realizarse tanto en pilas como en tanques.” (Azizitorghabeh, Wang, Ramsay, & Ghahreman, 2021)

“La recuperación limpia y eficiente de plomo a partir de residuos de lixiviación directa de zinc tiene buenos beneficios ambientales y económicos. En primer lugar, se ha desarrollado un proceso de electrólisis limpio y eficiente para preparar plomo metálico a partir de cloruro de plomo sólido obtenido por lixiviación de residuos de lixiviación directa de zinc con salmuera. Los gránulos de cloruro de plomo sólido pudieron convertirse en plomo metálico mediante electrólisis directa en un electrolito de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ a voltaje constante. Finalmente, se obtuvo plomo metálico con un 99,1% de pureza de plomo mediante electrólisis a voltaje constante, y el grado correspondiente de conversión de plomo, la eficiencia de la corriente y el consumo específico de energía fueron 99,32%, 96,75% y 0,575 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ respectivamente. Además, también se determinaron los principales parámetros técnicos, como un voltaje de 2,15 V, una temperatura de trabajo de 45 °C, una concentración de NH_4Cl de 2,0 mol/L, un grosor de pellets de 1,5 mm y un tiempo de 70 min. Además, también se propuso el mecanismo de la electrólisis directa de cloruro de plomo sólido a plomo metálico en un electrolito

de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, que indicaba que la rápida difusión del electrolito formaba una buena red conductora que era fundamental para promover la electrólisis directa del cloruro de plomo sólido. Además, el proceso propuesto ofrece una alternativa viable para reciclar el plomo de los residuos de lixiviación directa de zinc con un método respetuoso con el medio ambiente” (Fan, Liu, Niu, Zhang, & Zhang, 2021)

“Una alternativa de remediación ambiental de los sitios de disposición final de colas del procesamiento mineral, es el “retratamiento hidrometalúrgico” de las mismas. La lixiviación de residuos mineros sulfurosos, ya sean pasivos ambientales o colas frescas de proceso, pueden ser retratados por lixiviación empleando hipoclorito de sodio como agente oxidante y cloruro de sodio como agente acomplejante. El estudio de la lixiviación ácida-oxidante-clorurante de las colas de Poopó, muestra que a menor porcentaje sólidos, a mayor concentración de hipoclorito de sodio, a mayor concentración de cloruro de sodio, y a mayor temperatura de lixiviación, la extracción de plata es favorecida. Las mejores condiciones de trabajo son: 10% sólidos en pulpa, 15 g/L de cloro activo (31,5 g NaOCl/L), 150 g/L de cloruro de sodio y a una temperatura entre 60 a 65 °C, bajo las cuales se obtuvo 56,19% de extracción de Ag. Para el caso de las colas de Japo, que se caracterizan por ser más sulfurosas, bajo las mismas condiciones arriba mencionadas, se obtuvo una extracción de Ag de 53,58%, y para el caso de las colas San Cristóbal se obtuvo una extracción del 68,32%” (Blanco & Zamora, 2020)

“Dependiendo del mineral extraído y del proceso utilizado, puede ser posible recuperar elementos valiosos de los residuos mineros, entre ellos materias primas críticas (CRM) como las tierras raras, el vanadio y el antimonio. El objetivo de este estudio era investigar la viabilidad tecnoeconómica de la producción de materias primas críticas a partir de relaves mineros. Se analizaron los datos de 477 instalaciones de relaves chilenos y se utilizaron en la evaluación tecno-económica de la valorización de los relaves mineros en forma de recuperación de CRMs. Se realizó una revisión de las tecnologías aplicables para identificar las tecnologías adecuadas para el procesamiento de los relaves mineros. Para evaluar la viabilidad económica de la producción de MRC, se calculó el valor actual neto (VAN) mediante el método del flujo de caja descontado (FCD). Se realizó un análisis de sensibilidad y un diseño de experimentos para analizar la influencia de las variables independientes en el VAN. Se evaluaron dos opciones, la producción de óxidos de tierras raras (OTR) y la producción de pentóxido de vanadio

(V_2O_5). Los resultados muestran que es posible producir V_2O_5 con un VAN de 76 millones de dólares. En el caso de los REOs, el VAN es positivo pero bastante bajo, lo que indica que la inversión es arriesgada. El análisis de sensibilidad y el ANOVA realizado mediante el diseño de experimentos indican que el VAN de los ORE es muy sensible al precio de los ORE y a la tasa de descuento” (Araya, Kraslawski, & Cisternas, 2020)

“En el caso de los relaves que contienen sulfuros, también existe el riesgo de que se produzca un drenaje ácido de la roca. En este estudio, se utilizaron microorganismos oxidantes de hierro y azufre en la biolixiviación para tratar los residuos ricos en pirita y liberar principalmente cobalto, junto con otros metales valiosos. Tras la adaptación del cultivo microbiano y las pruebas de biolixiviación por lotes, se aplicó el protocolo minipiloto en modo de lote continuo en reactores de tanque agitado de 10 L (30 °C, 100 g/L de contenido sólido), alcanzando altos rendimientos de lixiviación para los metales objetivo (Co 87%, Zn 100%, Ni 67%, Cu 43%) en aproximadamente 10 días de tiempo de retención. Los resultados muestran el potencial para convertir los flujos de residuos difíciles en un recurso secundario de metales valiosos”.(Mäkinen, Salo, Khoshkhoo, Sundkvist, & Kinnunen, 2020)

“Nuestro estudio previo de la cinética de lixiviación mostró que la reacción de lixiviación se ralentizó en la segunda etapa y que la máxima extracción de cobre alcanzada a temperatura ambiente fue de alrededor del 70-80%. Para descubrir las razones de la ralentización de la lixiviación, investigamos la evolución de las propiedades de la superficie de los sólidos durante la lixiviación, en particular la morfología y el estado químico del azufre, y las respuestas de las propiedades de la superficie de los minerales a las diferentes condiciones de lixiviación utilizando técnicas SEM- EDX y XPS. Los resultados mostraron que el azufre se transformó secuencialmente de monosulfuro S^{2-} a disulfuro S_2^{2-} , y luego a polisulfuro S_n^{2-} y a azufre elemental S^0 . La presencia de azufre elemental en la superficie de las de las partículas sólidas estaba presente en menor medida a altos potenciales de solución, y su eliminación mediante el lavado con CS_2 no mejoró la extracción de cobre. Por el contrario, a bajos potenciales de solución, un ligero aumento de la extracción de cobre se asoció con la eliminación del azufre de las superficies sólidas. Estos resultados llevaron a la conclusión de que la lenta descomposición del poli sulfuro formado durante

la lixiviación era responsable de la lenta reacción a altos potenciales de solución, mientras que, a bajos potenciales de solución, una combinación de descomposición del poli sulfuro y barrera de difusión por la capa de azufre elemental era la razón de la lenta disolución. Se concluyó que el efecto del cloruro era importante sólo a bajos potenciales de solución donde el nivel de cristalinidad del azufre elemental era menor”.(Hashemzadeh & Liu, 2020)

“La aplicación de la economía circular se rige por el diagrama de mariposa de la Fundación EllenMacArthur, que describe los flujos "biológicos" y "técnicos" como ciclos separados, interpretados posteriormente como materiales orgánicos que circulan en sistemas de bucle abierto a través del medio ambiente y materiales inorgánicos que circulan en sistemas de bucle cerrado dentro de la sociedad. Por el contrario, en nuestra opinión, los flujos de recursos contienen a menudo combinaciones estrechas de materiales orgánicos e inorgánicos, ya sea por su composición natural o por su diseño técnico. Partiendo de esta observación, se propone un nuevo diagrama que amplía el alcance de la economía circular para abarcar los sectores extractivos y el retorno de los materiales de uso antropogénico a las reservas naturales, reconfigurando así el espacio conceptual en el que pueden desarrollarse soluciones como tecnologías eficaces de residuo cero, modelos empresariales y políticas para la gestión óptima de los recursos integrados desde una perspectiva de sistema completo. El diagrama ofrece una visión realista de las limitaciones biofísicas de la circularidad y pretende inspirar un debate que apoye la transición hacia una economía circular sostenible”.(Velenturf et al., 2019)

“En este trabajo se investigó un método para la extracción de oro de los relaves de cianuro (CT). Se utilizó ácido sulfúrico como solución de lixiviación de pretratamiento y se utilizó hipoclorito de calcio como agente clorado durante la lixiviación por cloración. En diferentes condiciones, la diferencia de potencial de la reacción de cloración se detectó mediante una estación de trabajo electroquímica. Con hipoclorito de calcio para la lixiviación por cloración, bajo condiciones adecuadas de hipoclorito de calcio: cantidad de adición 8%, temperatura de cloración 333 K y tiempo de cloración 2 h, el oro se recuperó efectivamente, la tasa de lixiviación es 81%. El método de lixiviación por cloración mostró una ventaja única para tratar las fuentes secundarias” (Li et al., 2019)

“Se investigó un método alternativo a la amalgamación para extraer oro en las pequeñas industrias mediante la lixiviación en solución basada en iones cloruro. En este estudio, se analizó la adición de NaCl y la optimización de la lixiviación de oro basada en iones cloruro mediante el método Taguchi. En este estudio se utilizó mineral de oro de Indonesia procesado a partir de la minería artesanal. Las soluciones de HCl (11,6 mol/L)-H₂O₂ (1 vol%) se utilizaron como lixiviantes. Se examinaron los efectos de la temperatura, la proporción de pulpa, el tiempo de lixiviación y la adición de NaCl. Se predijo la condición óptima de lixiviación mediante una relación señal/ruido y se estudiaron las influencias de determinados parámetros de entrada mediante el análisis de la varianza. Se logró más del 78% de extracción de oro después de 3 horas utilizando una proporción de pulpa de 0,5, una temperatura de 75 °C y la adición de 0,05 M de NaCl.” (Harjanto et al., 2019)

“El presente estudio se centra en la lixiviación de oro sin cianuro en medios de cloruro suaves en términos de minimizar el consumo de productos químicos. En el presente estudio, se investigó si la recuperación instantánea de oro (lixiviación con carbón en cloruro, CICI) podría permitir una alta recuperación de oro en un entorno de lixiviación suave y no tóxico. Los parámetros de lixiviación investigados fueron la relación S/L, T, el tipo de oxidante, es decir, [Cu²⁺]/[Fe³⁺] y [Cl⁻] Los resultados mostraron que el oro podía disolverse en condiciones excepcionalmente suaves, cuando se proporcionaba un sitio apropiado de adsorción/reducción (carbón activado) inmediatamente después de la lixiviación. Se descubrió que los metales de impureza hierro y cobre procedentes del mineral de oro (Fe 1,6% y Cu 0,05%), eran oxidantes autoiniciadores ventajosos y el 87% del oro podía disolverse en una solución de cloruro de calcio puro (2,8 M). Además, no se necesitó bromuro, que es un aditivo agresivo comúnmente añadido en los procesos modernos sin cianuro. Las concentraciones de cloruro más bajas aplicadas fueron comparables (0,6 M) o incluso más suaves (0,3 M) que las típicas de las concentraciones de cloruro del agua de mar, y aún así pudieron dar lugar a la recuperación de oro, 72% y 64%, respectivamente, con cobre como oxidante. Convencionalmente se supone que la extracción de oro requiere medios de lixiviación muy agresivos, altos potenciales redox y una alta estabilidad del complejo de oro en la solución. Los hallazgos presentados pueden proporcionar una ventaja competitiva medioambiental y económica y, por tanto, nuevos horizontes para las futuras tecnologías de cloruro de oro sin cianuro,

sugiriendo que en el futuro, incluso el agua de mar puede actuar como base para la lixiviación de oro sin cianuro” (Ahtiainen & Lundström, 2019)

“La velocidad de extracción del cobre (Cu) de la calcopirita (CuFeS_2) suele verse frenada por las capas de pasivación que se forman en la superficie del CuFeS_2 . Por lo tanto, se esperan estrategias de extracción de CuFeS_2 rentables tanto en el mundo académico como en el industrial. Este estudio investigó la lixiviación del CuFeS_2 en presencia de NaCl y los resultados mostraron que el NaCl desempeñó un papel positivo significativo en la extracción de Cu en una solución saturada de aire. Un menor tamaño de partícula de CuFeS_2 condujo a una mayor recuperación de Cu, mientras que el pH 1,0 fue el óptimo. Además, el incremento de la concentración de NaCl aumentó significativamente la tasa de extracción y la recuperación de Cu. Además, la extracción de Cu del CuFeS_2 aumentó aparentemente con el aumento de la temperatura, alcanzándose una recuperación de Cu de aproximadamente el 100% a 348 K y 0,1 M de NaCl, en 144 h. La DRX indicó que los principales productos formados eran azufre elemental cristalino (S0) en lugar de compuestos similares al Cu-S a una concentración de NaCl superior a 0,1 M, lo que indica que el S0 cristalino no inhibía la extracción de Cu. Por lo tanto, este estudio proporciona una estrategia prometedora para aplicar el agua de mar en el procesamiento hidrometalúrgico de la calcopirita”. (Zhong & Li, 2019)

“Debido al agotamiento de los minerales de cobre oxidados, es necesario centrarse en los estudios metalúrgicos relativos a los minerales de cobre sulfurado, como la calcopirita. En esta investigación se ha analizado el comportamiento electroquímico de la calcopirita en diferentes condiciones con el fin de identificar los parámetros necesarios para aumentar las tasas de lixiviación. Esto se ha llevado a cabo mediante ensayos de voltametría cíclica a 1 mV/s utilizando un macroelectrodo de calcopirita pura para evaluar el efecto de la velocidad de barrido, la temperatura y la adición de iones cloruro, cúpricos y ferrosos. Por último, se investigó la viabilidad de utilizar agua de mar para la disolución de calcopirita. Un aumento de la velocidad de barrido y de la temperatura resultó beneficioso para obtener las mayores densidades de corriente a 10 mV/s y 50 °C. Además, un aumento de los iones cloruro mejoró los valores de densidad de corriente. La máxima densidad de corriente obtenida fue de 0,05 A/m² a concentraciones de 150 g/L de cloruro. Un aumento de la concentración de iones

cúpricos favoreció la reacción de oxidación del Fe (II) a Fe (III). Finalmente, se ha identificado que la concentración de iones cloruro presente en el agua de mar es favorable para la lixiviación de la calcopirita”. (Beiza, Quezada, Melo, & Valenzuela, 2019)

“Con el fin de reutilizar de forma integral los relaves de plomo-zinc, en este trabajo se estudió la recuperación de metales valiosos de los relaves magnéticos tras la recuperación de hierro de los relaves de plomo-zinc mediante la tostación seguida de la lixiviación con cloruro. La recuperación de metales se investigó estudiando los efectos de la temperatura de tostación, la temperatura de lixiviación, la relación líquido-sólido, la concentración de iones cloruro y la concentración de ácido en la eficacia de la lixiviación de metales. Los resultados mostraron que las eficiencias de lixiviación de Ag, Ga y Pb alcanzaron el 84,39%, 80,76% y 70,47%, respectivamente, a una temperatura de tostado de 900 °C y con los parámetros de lixiviación optimizados. La Ag (9,98mg/L), el Ga (18,62mg/L) y el Pb (1506,12 mg/L) en el licor de lixiviación pudieron ser recuperados posteriormente. La cinética de lixiviación mostró que la lixiviación de la plata estaba controlada por la difusión de las especies fluidas, y la energía de activación era de 22,06 kJ/mol. Además, se analizó el residuo de la lixiviación. Los resultados de la espectrometría de fluorescencia de rayos X, la especiación química y los análisis de toxicidad de la extracción sugirieron que el riesgo de contaminación del residuo de lixiviación se había eliminado sustancialmente y que era posible una nueva reutilización del residuo. Con este método, se propusieron los procesos de recuperación de metales de los relaves magnéticos mediante la tostación seguida de la lixiviación con cloruro para la utilización integral de los relaves de plomo-zinc”.(Lei, Yan, Chen, Wang, & Xiao, 2018)

“Se ha emprendido la búsqueda de métodos de extracción de oro respetuosos con el medio ambiente y rentables para ofrecer alternativas al uso de la lixiviación con cianuro en la industria del oro. Entre estos reactivos alternativos se encuentra la combinación de iones cloruro e hipoclorito por su oxidación del oro metálico y su complejidad. Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo investigar la lixiviación de oro a partir de un material oxidado mediante una solución que comprende hipoclorito de calcio y clorito de sodio. La muestra utilizada en la presente investigación contenía 66,1% de Fe₂O₃, 20,4% de SiO₂ y 35,7 g/t de Au. Además, los análisis XRD y SEM-EDS

revelaron que el óxido de hierro, el cuarzo y la moscovita eran las principales fases cristalinas de la muestra. A efectos de comparación, la cianuración del material oxidado dio lugar a una extracción de oro del 90% en 24 h. Las condiciones de referencia para las pruebas de lixiviación con el sistema de clorito-hipoclorito fueron: tamaño de partícula $-37\ \mu\text{m}$, relación sólido/líquido del 10% (p/v), 10 g/L de NaCl, 10 g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, pH 5-6, 3 h de lixiviación. Los efectos de la: (i) la concentración de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, (ii) la concentración de NaCl, (iii) el rango de pH y (iv) el efecto de la densidad de la pulpa en la extracción del oro fueron evaluados. Además, se investigó la estabilidad de las soluciones de hipoclorito (OCl^-). Las concentraciones ideales de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ y NaCl se determinaron como 25 g/L y 15 g/L, respectivamente, mientras que el rango de pH óptimo fue de 4-6. En estas condiciones, la extracción final de oro alcanzó aproximadamente el 84%. Al variar el contenido de sólidos de la pulpa (10%, 20% y 30%), se observó que el menor valor de sólidos dio lugar a una mayor extracción de oro (84%). Se evidenció la degradación de la solución de hipoclorito y el posible efecto catalítico de la presencia del sólido. En resumen, en el experimento se lograron altas extracciones de oro en períodos de tiempo más cortos (3 h), en comparación con la cianuración de la misma muestra. Por otro lado, fue necesario utilizar cantidades significativas del reactivo debido a la inestabilidad del hipoclorito en las condiciones de pH recomendadas para las altas extracciones de oro”.(De Carvalho, Resende, & Leão, 2018)

“En este estudio se ha investigado la lixiviación y la adsorción con carbón activado del oro de las rocas de Lape-Sumbawa (Indonesia) mediante una solución de hipoclorito-cloruro. La aplicación de la solución de cloruro de hipoclorito puede ofrecer una alternativa a la sustitución del cianuro para la extracción de oro. Los análisis XRD y XRF indicaron que la roca de Lape-Sumbawa es un sedimento carbonatado. Se han optimizado varias variables para la lixiviación del oro, como la concentración de HCl y NaOCl, así como la relación sólido-líquido. Las condiciones óptimas para la lixiviación del oro fueron 1:12 mL de solución de HCl al 37% (v/v), 1:12 de solución de NaOCl al 12% (v/v) y 1:20 de relación sólido-líquido (p/v). El rendimiento de la extracción de oro fue de aproximadamente el 89%. La recuperación de oro por adsorción de carbón activado fue de aproximadamente 49,852%”.(Yanuar & Suprpto, 2015)

“En esta investigación, se investigó por primera vez el efecto de la activación mecánica en la lixiviación con cloruro e hipoclorito del oro de un concentrado pirítico refractario que contenía aproximadamente 27 g/t de oro. Los resultados mostraron que, tras 30 minutos de lixiviación, se extrajo el 100% del oro de una muestra molida durante 45 minutos, mientras que sólo se obtuvo el 37,2% del oro de la muestra sin moler tras 480 minutos de lixiviación (a 25 °C y 600 rpm). Esta mejora se debió al aumento de la superficie específica y a la deformación acumulada en la estructura cristalina de las partículas por la activación mecánica. De los experimentos se concluyó que la sensibilidad de la tasa de lixiviación a la temperatura disminuyó tras la activación mecánica. Los resultados del estudio cinético mostraron que había dos etapas en la tasa de lixiviación del oro de la muestra no molida. La tasa de la primera etapa estaba controlada por la reacción química y la segunda etapa estaba controlada por la mezcla (reacción química y difusión a través de la capa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formada en las partículas de pirita). En el caso de la muestra molida, había una etapa en la que la reacción química y la difusión de la película líquida controlaban la tasa de lixiviación”.(Hasab, Raygan, & Rashchi, 2013)

“Este estudio evaluó la especiación de varias especies de cloruro de oro y plata para determinar su estabilidad en una solución de cloruro. A continuación, se eligieron las condiciones óptimas para lixiviar un relave de mina que contenía oro y plata. Si se utilizaba para la lixiviación agua de mar clorada (aproximadamente 0,5 M de NaCl y pH5,5 y Eh de menos de 1,00 V frente a la referencia Ag-AgCl), tanto el oro como la plata no podían extraerse completamente debido a la formación de hidróxido de oro y cloruro de plata. Es mejor mantener el pH por debajo de pH4 y el potencial de la solución Eh por encima de 1,00 V para mantener el oro en la solución. Un aumento de la concentración de cloruro de sodio en el rango de 0,5-3 M mejorará la estabilidad del cloruro de oro. Sin embargo, dentro de este rango, más del 50% de la plata aún permanece en forma sólida de AgCl. La lixiviación de oro y plata utilizando tanto reactores agitados como en pruebas estáticas confirmó que las extracciones máximas de oro y plata se regían por estas limitaciones. No obstante, las extracciones de oro y plata alcanzaron el 80% y el 50% en la lixiviación en reactores. Las pruebas estáticas que simulan la lixiviación in situ de los residuos muestran extracciones más bajas tanto para el oro como para la plata, alcanzando el 70% y el 30%, respectivamente, después de al menos 6 días” (Nam et al., 2008)



“En este documento se revisan una serie de sistemas alternativos de lixiviación para la recuperación de oro a partir de minerales y concentrados. Durante más de 100 años, el cianuro ha sido el reactivo de lixiviación preferido en la minería del oro por su alta recuperación de oro, su solidez y sus costes relativamente bajos. Sin embargo, los daños ambientales derivados de su mala gestión han dado lugar a una amplia investigación destinada a identificar y desarrollar agentes de lixiviación menos tóxicos. En este artículo se examinan los lixiviantes alternativos más investigados para los minerales de oro, pero es evidente que ninguno ha logrado aún una incursión significativa en la posición dominante del cianuro como reactivo de elección en la gran mayoría de las minas de oro del mundo".(Hilson & Monhemius, 2006)

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1. Identificación del problema

La minería tiene un papel importante en el progreso del país porque contribuye en el desarrollo y supervivencia de la población, sin embargo, esta actividad genera residuos que alteran significativamente el medio circundante ya sea a pequeña o gran escala. En el Perú la explotación minera se divide en gran minería, que explota yacimientos con equipos altamente mecanizados usualmente a tajo abierto; mediana minería que operan unidades mineras de forma subterránea con cierto grado de mecanización limitándose a la extracción y concentración de minerales; pequeña minería dedicada a la actividad aurífera subterránea y la minería artesanal que se realiza mediante métodos manuales.

A pesar de la diferencia significativa en el procesamiento de minerales entre la gran y pequeña minería en ambos casos se generan relaves mineros, que es el desecho producido, transportado y depositado en forma de lodos con una granulometría de +20 a -200 malla Tyler, estos depósitos de minerales usualmente son polimetálicos sulfurados los más comunes son la pirita, pirrotita y arsenopirita, que en contacto con el agua y oxígeno son generadores de Drenaje Acido de Roca (DAR).

El DAR es producido por la oxidación de los minerales sulfurados especialmente la pirita en un proceso de oxidación que generalmente es controlado por diferentes factores como el pH y la concentración del agente oxidante. Cada tipo de sulfuro tiene su propio potencial de acidificación que se caracteriza por tener un pH por debajo de 3, dando como resultado la disolución y transporte de metales tóxicos como el Cadmio (Cd), Plomo (Pb) y Arsénico (As). La acidez de este efluente es un riesgo para los cuerpos de agua, suelo, biodiversidad e incluso la vida humana.

Conociendo la mineralogía de los relaves se puede predecir el potencial de acidez y neutralización que tiene el material sulfurado. Estudios basados en la extracción del oro en minerales sulfurados, pueden darnos una alternativa de tratamiento para estos relaves, por lo que el uso de soluciones cloruradas en medios oxidantes hacen que la matriz sulfurada sea destruida para liberar el oro encapsulado, fundamentados en estos principios es que se propone realizar un retratamiento a los relaves generados por la molienda que aún tienen contenido de oro, a través del proceso de lixiviación clorurante que significaría una metodología de neutralización en relaves generadores de DAR.

2.2 Enunciado del problema

¿Se puede aplicar un proceso de cloruración en relaves obtenidos por amalgamación, que permita la disolución del oro residual y su estabilización química para su disposición final sin medidas ambientales en la comunidad Minera de Ollachea?

2.3 Justificación

La minería en el Perú es una actividad que se viene desarrollando dentro del ámbito formal e informal, la minería artesanal y minería a pequeña escala esta normalmente relacionada a las comunidades alto andinas en donde se pueden encontrar volúmenes de mineral valioso, los cuales son extraídos de manera informal por las mismas comunidades, utilizando equipos y herramientas artesanales. Las tecnologías utilizadas para extraer y realizar el depósito adecuado de los residuos de mineral no están acorde a la normativa ambiental, esos volúmenes de residuos muchas veces son abandonados y/o dispuestos al ambiente de forma inadecuada.

Los depósitos de minerales abandonados son conocidos como pasivos ambientales, muchos de estos pasivos han sido generados en tiempo de la colonia, sin embargo, debido al elevado precio de los metales valiosos como el oro y la plata, es que las comunidades han venido invirtiendo su tiempo y dinero en la minería artesanal retratando estos pasivos ambientales, generando un crecimiento económico y demográfico en las diferentes zonas del país y en regiones como Puno en su Provincia de Carabaya. La zona de Carabaya presenta una mineralización variada, tiene yacimientos de Oro, Plata y Litio, los cuales ya están concesionados por transnacionales, sin embargo, en el Distrito de Ollachea se ha creado una asociación denominada Comunidad Minera de Ollachea, después de haber trabajado los pasivos ambientales de colonia, realizaron la concesión de cuatro

cuadrículas, donde han establecido campamentos mineros especialmente en la quebrada del Río Oscocachi en ambos márgenes.

La extracción del mineral es mediante minería subterránea con un proceso de molienda y recuperación del oro por amalgamación con mercurio, en su mayoría las labores se encuentran en los márgenes del río, haciendo que los residuos de este proceso tengan contacto con el agua del río e incluso que los relaves producto de la extracción por amalgamación sean arrastrados por el mismo. Por la mineralogía que presenta la zona se conoce que contiene mineral sulfurado haciendo que este al entrar en contacto con el agua y oxígeno del ambiente genere Drenaje Acido de Roca (DAR), estos drenajes se caracterizan por su acidez y altas concentraciones de metales contaminantes.

Es así que como parte de mi propuesta de investigación tengo el propósito de dar un tratamiento a estos relaves mediante un proceso de lixiviación clorurante, con el objetivo de oxidar la capa superficial del sulfuro y al mismo tiempo extraer el oro residual que contienen estos relaves. Los residuos sólidos podrían ser depositados de forma adecuada al ambiente para no causar ningún daño, mientras que el oro puede ser recuperado y pagar el proceso. Este tipo de comunidades están dispersas en muchas regiones del país, estudiar y conocer las condiciones y concentraciones para la lixiviación clorurante ayudaría a dar una mejor disposición de los relaves y evitar la contaminación por DAR.

2.4 Objetivos

2.4.1 Objetivo general

Evaluar la aplicación del proceso de cloruración en relaves obtenidos por amalgamación, que permita la disolución del oro y su estabilización química para su disposición final sin aplicar otras medidas ambientales en la Comunidad Minera de Ollachea.

2.4.2 Objetivos específicos

- Caracterizar y evaluar el impacto ambiental de los relaves del procesamiento metalúrgico por amalgamación de la Comunidad Minera de Ollachea.
- Determinar y estudiar las concentraciones de hipoclorito de sodio y cloruro de sodio, relación sólida/líquido y temperatura en la lixiviación clorurante que permitan

obtener altas extracciones de oro y relaves químicamente estables para su posterior disposición sin medidas ambientales.

- Analizar y evaluar una propuesta técnica y ambiental para el reprocesamiento por cloruración de los relaves generados en el tratamiento metalúrgico por amalgamación como alternativa de remediación ambiental.

2.5 Hipótesis

2.5.1 Hipótesis general

La aplicación de un proceso de cloruración en relaves obtenidos por amalgamación, permite la disolución del oro y su estabilización química para su disposición final sin medidas ambientales en la comunidad Minera de Ollachea.

2.5.2 Hipótesis específicas

Debido a sus características físicas, químicas y mineralógicas los relaves del procesamiento metalúrgico por amalgamación generan impacto ambiental negativo en la Comunidad Minera de Ollachea.

Las concentraciones de hipoclorito de sodio y cloruro de sodio, relación sólida/líquido y temperatura en la lixiviación clorurante inciden en la obtención de altas extracciones de oro y relaves químicamente estables para su posterior disposición sin medidas ambientales.

La propuesta técnica y ambiental del reprocesamiento por cloruración de los relaves generados en el tratamiento metalúrgico por amalgamación es una alternativa viable en el proceso de remediación ambiental.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Lugar de estudio

El presente estudio fue realizado en el año 2022 en el departamento de Puno, que está ubicado al extremo sur este del Perú, entre los $13^{\circ}00'00''$ y $17^{\circ}17'30''$ de latitud sur y los $71^{\circ}06'57''$ y $68^{\circ}48'46''$ de longitud oeste del meridiano de Greenwich, ubicado a las orillas del lago Titicaca, el lago navegable más alto del mundo, a 3 827 m.s.n.m. entre las trece provincias de esta región, la minería artesanal y pequeña minería ha formado parte de su cultura. Es así que comunidades que antes se dedicaban al agro como mayor fuente de ingreso económico ahora se dedican a la actividad minera.

El lugar de estudio es la Comunidad Minera de Ollachea, ubicada en la provincia de Carabaya al norte del departamento de Puno, como se muestra en la **Figura 14**, de donde se extrajo la muestra de relaves mineros, las mismas que han sido preparadas y analizadas en los laboratorios de Hidrometalurgia y otros de la carrera de Ingeniería metalúrgica en la Facultad de Ingeniería en Universidad Técnica de Oruro – Bolivia.

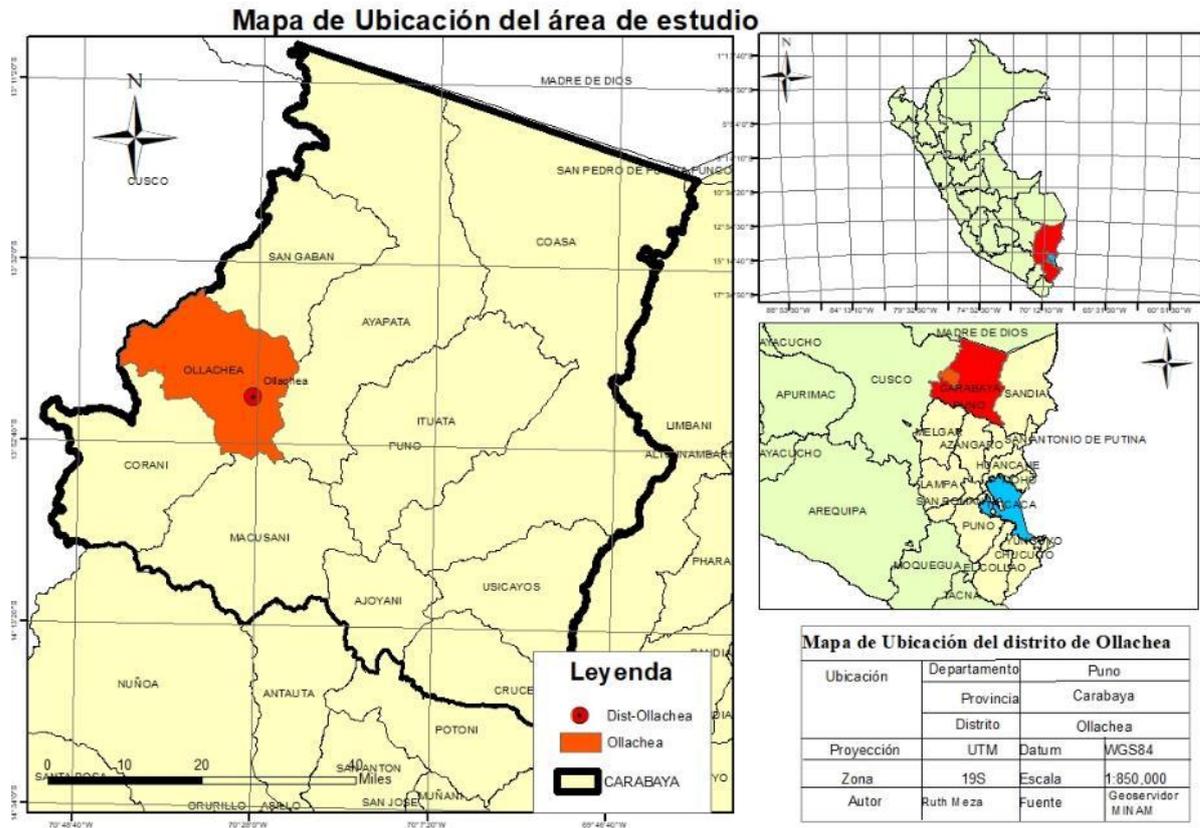


Figura 14. Ubicación política de las zonas de estudio distrito de Ollachea **Fuente:**

<https://sinia.minam.gob.pe/repositorio-de-mapas>

3.2 Población

La población muestral objeto del trabajo de investigación son los relaves de molienda que se han vendido acumulando por la actividad de minería artesanal en la quebrada del Rio Oscocachi, los mismos que se han depositado de forma aleatoria debido a la intensa actividad minera, es así que podemos encontrar relaves antiguos y resientes de la minería artesanal de la Comunidad Minera de Ollachea (CMO) en la comunidad de Ollachea (CO), provincia de Carabaya.

La extracción del mineral es por minería subterránea, chancado primario y luego molienda, para luego amalgamar el concentrado con mercurio, la mineralización del lugar presenta hasta un 2% de material sulfurado en forma de pirita y arseno pirita (Kuri Kullu SA, 2012)

3.3 Muestra

En base a las características geográficas del sector, se han considerado 4 puntos de muestreo en la zona de estudio distrito de Ollachea.

Las figuras siguientes, muestran los puntos de ubicación de los puntos de muestreo que se encuentran en la cuenca baja del distrito de Ollachea.

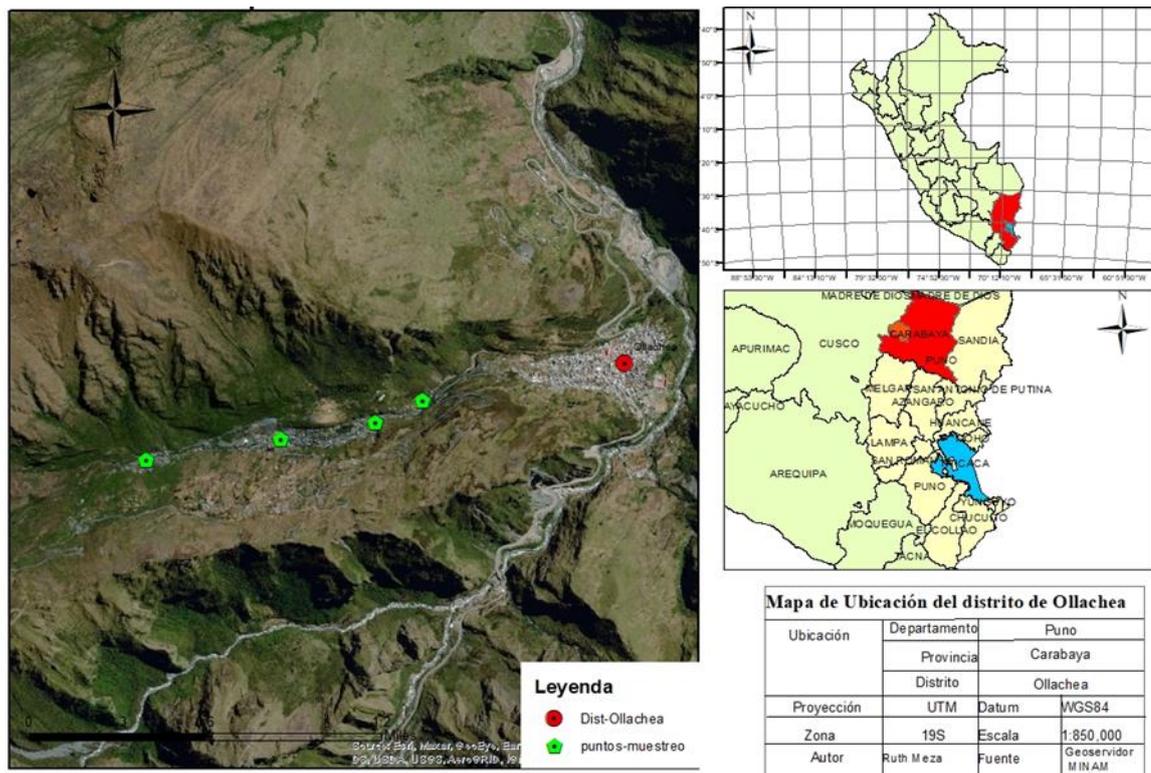


Figura 15. Zonas de muestreo en la Comunidad Minera de Ollachea.

Fuente: <https://sinia.minam.gob.pe/repositorio-de-mapas>

Las coordenadas y la descripción de cada uno de los puntos de muestreo, se detallan a continuación:

Punto 1 – Kunkurayoc (338348.14, 8500000).- En esta zona las actividades mineras son recientes y se puede observar que los relaves y desmontes que aún no han sido oxidados por el medio.

Punto 2 – Minapampa (339079.85, 8500000).- Zona donde es intensa la actividad minera por las altas leyes (falla Santa Rosa) y existen mayor cantidad de labores mineras.

Punto 3 – Balcón (339593.12, 8500000).- Zona de labores mineras más antiguas se ve como se ha reutilizado parte del material de desmonte, para crear taludes de contención y almacenar los relaves de molienda.

Punto 4 – Huayrusiña (339849.29, 8500000).- Zona con un número considerable de bocaminas donde el material de relave está en contacto con las aguas de río Oscocachi.

Se tomó muestras de estas 4 zonas de forma aleatoria y luego se aglomeró para realizar el correcto cuarteo hasta obtener un total de 50 kg por punto (Mancini & Sala, 2018) para luego dividirla en porciones pequeñas y representativas para usarlas en la experimentación.

3.4 Método de investigación

El enfoque de la investigación es cuantitativo, emplea estrategias generales como la observación y evaluación de fenómenos; establece suposiciones como consecuencia de la observación y evaluación previamente realizadas; demuestran el grado en el que las ideas tienen fundamento; se revisan las suposiciones en base a las pruebas o análisis; proponen nuevas observaciones y evaluaciones para establecer, modificar y fundamentar las ideas para generar otras. Algunas de las características del enfoque cuantitativo son secuencial y probatorio. El orden es riguroso, aunque desde luego, podemos redefinir alguna fase. Parte de una idea que va acotándose y, una vez delimitada, se derivan objetivos y preguntas de investigación, se revisa la literatura y se construye un marco o una perspectiva teórica. De las preguntas se establecen hipótesis y determinan variables; se traza un plan para probarlas (diseño); se miden las variables en un determinado contexto; se analizan las mediciones obtenidas utilizando métodos estadísticos, y se extrae una serie de conclusiones (Hernández-Sampieri & Torres, 2018)

La metodología que se usó es hipotético deductivo, se trata del método que parte de una hipótesis o explicación inicial; para luego obtener conclusiones particulares de ella, que luego serán a su vez comprobadas experimentalmente. Es decir, comprende un paso inicial de inferencias empíricas (observación, descripción y caracterización) que permiten deducir una hipótesis inicial que sea luego sometida a experimentación (Hernández-Sampieri & Torres, 2018).

3.5 Descripción detallada de métodos por objetivos específicos

3.5.1 Caracterización física, química, mineralógica y geoquímica de la muestra.

Preparación de Muestra

Se han recolectado en total 17 muestras, 4 muestras de cada zona haciendo un total de 16 y 01 muestra del mineral de cabeza. En la **Figura 16**, se presenta las muestras recolectadas previamente secadas al ambiente, el proceso de extracción de oro se da mediante la minería subterránea y luego es material es chancado hasta un promedio de 2" que entra al molino para luego extraer el oro grueso con mercurio (amalgamación) en la Comunidad Minera de Ollachea (CMO). Se recolecto un aproximado de 10 kilos de cada una de las diferentes pozas de sedimentación a lo largo de la quebrada del Rio Oscocochi.



Figura 16. Muestras antes de su preparación.

Fuente: Autor

La preparación de las muestras consistió inicialmente en desintegrar, homogenizar y tamizar el común para luego separa las partículas interferentes (trozos de madera, plásticos, pedazos de metal entre otros).

Una vez homogenizado se procedió cuartear mediante una canaleta de rifles, dividiendo equitativamente en porciones cada vez más pequeñas hasta obtener muestras de 200 g. aproximadamente.



Figura 17. Desintegrado y homogenizado de muestras

Fuente: Autor

El cuarteo por canaletas hasta obtener las muestras representativas.



Figura 18. Cortador de canaletas.

Fuente: Autor

Se tomaron muestras representativas, obtenidas por cuarteos sucesivos, para llevar a cabo la respectiva caracterización física (Determinación de peso específico, humedad y granulometría).

Por otra parte, las muestras desintegradas y cuarteadas, han sido secadas en horno de secado, como se muestra en las figuras siguientes.



Figura 19. Secado de muestras en horno secador

Fuente: Autor

Finalmente, las muestras desintegradas, cuarteadas y secas, han sido pulverizadas, la **Figura 20** muestra el equipo de pulverización de anillos.



*Figura 20. Pulverizador de anillos para preparación de muestras***Fuente:** Autor

Después del cuarteo respectivo de las muestras pulverizadas se han separado en lotes a objeto de realizar la caracterización de las muestras.



Figura 21. Muestras rotuladas y codificadas para análisis por FRX.

Fuente: Autor

a) Caracterización Física

La humedad se determinó por el peso de agua eliminada, secando las muestras hasta un peso constante en un horno controlado a 110 ± 5 °C*. El peso de la muestra que permanece del secado en horno es usado como el peso de las partículas sólidas. La pérdida de peso debido al secado es considerada como el peso del agua (Ruehlmann & Körschens, 2020).

El cálculo del contenido de humedad de la muestra, se efectuó mediante la siguiente fórmula:

$$W = \frac{W_1 - W_2}{W_2 - W_t} \cdot 100 = \frac{W_w}{W_s} \cdot 100$$

Donde:

W = es el contenido de humedad, (%)

WW = Peso del agua

WS = Peso seco del material

W1 = es el peso de tara más el suelo húmedo, en gramos

W2 = es el peso de tara más el suelo secado en horno, en gramos

Wt = es el peso de tara, en gramos

Por otra parte, la densidad fue determinada mediante el uso de un picnómetro de 50 mL. Se realizaron las siguientes pesadas:

- 1) Peso del sólido: M1
- 2) Peso del Picnómetro lleno de agua destilada: M2
- 3) Peso del Picnómetro con agua destilada y el sólido: M3

Al realizar las pesadas con el Picnómetro se llena de agua destilada hasta la señal de enrase, si ésta es sobrepasada se introduce un palillo hecho con papel de filtro para

absorber el líquido sobrante. Hay que procurar secar el picnómetro por fuera, con un paño o papel de filtro.

Para el cálculo de la densidad se han utilizado las siguientes ecuaciones:

$$\text{Densidad del relave} = \frac{M_1}{V}; \quad V = \frac{M_1 + M_2 - M_3}{d}$$

Siendo d la densidad del agua, tomada $1 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow V = M_1 + M_2 - M_3$

$$\text{Densidad del relave} = \frac{M_1}{M_1 + M_2 - M_3}$$



Figura 22. Determinación de la densidad de las muestras.

Fuente: Autor

La determinación de la distribución granulométrica fue realizada en el Analizador MASTERSIZER 2000 de MALVERN INSTRUMENTS **Figura 23.**



Figura 23. Analizador MASTERSIZER 2000 de MALVERN INSTRUMENTS.

Fuente: Autor

b) Caracterización Química

La caracterización química se efectuó mediante el análisis de fluorescencia de rayos x con el propósito de conocer el contenido aproximado de diferentes elementos que componen la muestra.

La fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica analítica que se puede utilizar para determinar la composición química de una amplia variedad en diferentes tipos de muestra, entre los que se encuentran sólidos, líquidos, lodos y residuos.

El analizador DELTA del laboratorio de SPECTROLAB en Oruro - Bolivia, es ideal para medir las cantidades importantes de elementos tóxicos como la plata (Ag), el arsénico (As), el cadmio (Cd), el cromo (Cr), el cobre (Cu), el mercurio (Hg), el níquel (Ni), el plomo (Pb), el selenio (Se), el talio (Tl), el zinc (Zn), y metales en residuos peligrosos como la plata (Ag), el arsénico (As), el bario (Ba), el cadmio (Cd), el cromo (Cr), el mercurio (Hg), el plomo (Pb) y el selenio (Se).



Figura 24. Analizador portátil DELTA con Fluorecencia de rayos X.

Fuente: Autor

c) Caracterización Mineralógica

La caracterización mineralógica se puede realizar por varios métodos de análisis mineralógico, entre ellos están los métodos de observaciones visuales aplicado a algún componente mineral, métodos basados en cálculos estequiométricos a partir del contenido porcentual de los elementos presentes y llegar a obtener el porcentaje de los componentes mineralizados, otra técnica disponible es la observación

mediante el microscopio óptico. Una tecnología más avanzada es el uso de equipos de difracción de rayos-X siendo un método semi-cuantitativo. Otros métodos que se podrían realizar es el microanálisis mediante el uso de microscopios sofisticados.

Para el trabajo de investigación, se realizó la caracterización mineralógica mediante Difracción de Rayos X, en los Laboratorios de la Carrera de Metalurgia y Ciencia de Materiales de Oruro.

d) Caracterización Geoquímica

La caracterización química y geológica de los residuos mineros, estudia la composición y dinámica de los elementos químicos en determinando la abundancia absoluta y relativa su distribución, así como la alteración y migración de dichos elementos entre las diferentes zonas existentes en el Pasivo ambiental Minero (PAM), con el propósito de comprender el estado actual de estos residuos.

Las pruebas estáticas, sirven para determinar en teoría la generación de drenaje ácido mediante su potencial de generación y potencial de neutralización. Test ABA (Acid -Base - Account) para estimar el potencial de Acidez. Esta prueba define el balance entre los minerales potencialmente generadores de ácido y aquellos potencialmente consumidores de ácido.

El test estático empleado en el presente trabajo de investigación, para medir el potencial de generación ácida, fue el denominado Acid-Base- Account (ABA), que se basa en un balance entre los componentes de la muestra potencialmente generadores de ácido Potencial de Acidificación (PA) y los componentes neutralizantes de ácidos Potencial de Neutralización (NP).

La determinación del potencial de acidificación se realizó principalmente basándose en el análisis químico de la muestra por azufre total y azufre como sulfato. A partir de las siguientes relaciones, se determinó el PA de las muestras:

$$\%Sulfuro = \%Azufre\ total - \%sulfato\ soluble/2.996$$

$$PA = \%Sulfuro * 31.25\% [Ton\ de\ CaCO_3] / Ton\ de\ residuo$$

Además, el potencial de neutralización, que representa la cantidad total de minerales neutralizantes presentes en el material, principalmente carbonatos, se determinó

mediante una digestión ácida de una porción de muestra durante 24 horas, a temperatura controlada y posterior titulación.

El potencial de neutralización NP de la muestra está dado por:

$$NP = \frac{50a \left[x - \left(\frac{b}{a} \right) y \right]}{c}$$

Donde:

NP	=	potencial de neutralización en toneladas de CaCO ₃ por tonelada.
a	=	normalidad del HCl.
b	=	normalidad de NaOH
c	=	peso de muestra en gramos
x	=	volumen del HCl añadido en ml.
y	=	Volumen de NaOH añadido hasta pH 7.0 en ml.

Obteniendo ambos potenciales se determinó el Potencial Neto de Neutralización (PNN) por diferencia, esto es:

$$PNN = PN - PA \text{ [Ton de CaCO}_3\text{/Ton de residuo]}.$$

El test estático permite categorizar los materiales en tres grupos según la Tabla 6.

Tabla 13

Criterios de evaluación del potencial de neutralización neto.

Potencial representado	Criterio de interpretación
Bajo o Nulo Potencial de Generación de Ácido	PNN > 20 y PN/PA > 3
Potencial Marginal de Generación de Ácido	PNN < 20 y 1 < PN/PA < 3
Alto Potencial de Generación de Ácido	PNN < 0 y PN/PA < 1

3.5.2 Pruebas experimentales de la Lixiviación Clorurante

Preparación de Muestra

De las muestras previamente desintegradas y homogenizadas tomamos 16 muestras de cada zona para volver a unir y cuartear, hasta obtener muestras homogéneas de aproximadamente 150 g, las muestras se colocan en pequeñas bolsas para envío a laboratorio y realizar la caracterización química, densidad, pH en pasta.

a) Diseño de pruebas experimentales preliminares (Fase II)

Para las pruebas experimentales se ha recurrido al diseño factorial 2^{k-1} de media fracción, las pruebas experimentales fueron realizadas en tres fases: Fase I: pruebas preliminares para la determinación de la influencia de variables que ha sean determinado de forma teórica basado en la revisión bibliográfica, en base la extracción del oro por ser este el metal comerciable; Fase II: estudio óptimo de las variables más influyentes y Fase III: estudio cinético en las condiciones óptimas.

El diseño de pruebas experimentales se ha realizado considerando las siguientes variables: i) concentración de cloro activo del hipoclorito de sodio (legía comercial), ii) concentración de cloruro de sodio, iii) temperatura de lixiviación y iv) densidad de la pulpa (relación líquida/sólido). Las condiciones de las pruebas experimentales se detallan a continuación para cada fase.

Se varió las concentraciones de hipoclorito de sodio en: 4 g/L, 9 g/L, y 14 g/L, la concentración de cloruro de sodio será de 50 g/L, 150 g/L y 200 g/L y se trabajará a temperaturas de 30°C /45°C/ 60°C y el porcentaje de solidos de 15%, 25% y 35 %.

En esta I Fase se realizó el diseño factorial fraccionado 2^{K-1} , debido a que las variables fueron determinadas por la revisión teórica en procesos de lixiviación clorurante para minerales y colas con contenido de oro en menas sulfurosas. Se consideró los cuatro factores con tres diferentes niveles lo que muestra un diseño factorial $2^4=2 \times 2 \times 2 \times 2=16$ para conocer la región experimental adecuada, tomando en cuenta el costo de los análisis químicos y el número de pruebas, se decidió, utilizar el diseño factorial fraccionado $2^{K-1} = 2^{4-1} = 2^3=2 \times 2 \times 2=8$ con un total de tres puntos centrales. Luego de ello se codificaron las variables debido a que estas tienen diferentes unidades de medida, como se ve en la **Tabla 14**

Tabla 14

Codificación de variables para pruebas preliminares.

Prueba	Hipoclorito de sodio (g/L)	NaCl (g/L)	Temperatura (°C)	Relación Líquido/Sólido (%)
1-T1	-1	-1	-1	-1
3-T2	1	-1	-1	1
5-T3	-1	1	-1	1
10-T4	1	1	-1	-1
9-T5	-1	-1	1	1
7-T6	1	-1	1	-1
8-T7	-1	1	1	-1
2-T8	1	1	1	1
4-T9	0	0	0	0
6-T10	0	0	0	0
11-T11	0	0	0	0

Fuente: Elaboración propia

La **Tabla 15**. muestra los niveles de cada factor para las pruebas preliminares (Fase I), con las concentraciones en cada uno de los experimentos preliminares que se van a correr.

Tabla 15

Diseño de pruebas preliminares (Fase I)

Prueba	Cloro activo, g/L	NaCl, g/L	Temperatura, °C	%Sólidos	Relación líquida/sólido mL/g
T1	4	50	30	15	5.667
T2	14	50	30	35	1.857
T3	4	200	30	35	1.857
T4	14	200	30	15	5.667
T5	4	50	60	35	1.857
T6	14	50	60	15	5.667

T7	4	200	60	15	1.857
T8	14	200	60	35	1.857
T9	9	150	45	25	3.000
T10	9	150	45	25	3.000
T11	9	150	45	25	3.000

Fuente: Elaboración propia

La lixiviación ácido-clorurante de las muestras se realizó siguiendo el siguiente procedimiento:

- Se pesó una masa en gramos de colas y se coloca la muestra en un vaso de precipitado para luego añadir el agua y obtener las diluciones que necesitamos, el cloruro de sodio y la adición del hipoclorito de sodio debe ser moderada con ayuda de la bureta. El inicio de la prueba comienza cuando la pulpa está en agitación.
- Colocar el vaso de precipitado, que contiene la pulpa, sobre el agitador magnético y encender, añadiendo el hipoclorito de forma lenta. Debemos regular la agitación a 350 rpm y medir el pH de la pulpa. El procedimiento de lixiviación durará 2 horas, pasado este tiempo se apagará el agitador y retirar el vaso extraer la pastilla magnética y dejar decantar durante unos 10 minutos.
- Pesar el papel filtro a utilizar y colocarlo adecuadamente en el embudo büchner; luego proceder a filtrar la pulpa decantada.
- Se debe medir el volumen total de la solución recuperada y su pH para luego tomar muestras de 75 ml, las cuales serán enviadas al laboratorio para análisis químico.
- Lavar el residuo del filtro con agua destilada y dejar filtrar para luego retirar cuidadosamente, llevarlo a secar y obtener el peso neto del residuo, y tomar la muestra para análisis químico.

La lejía de uso comercial es usada como agente oxidante y lixivante, antes de iniciar las pruebas se debe realizar la titulación para conocer la concentración real del cloro contenido.

El bosquejo del equipo experimental utilizado para las pruebas de lixiviación clorurante preliminar y de optimización **Figura 25**

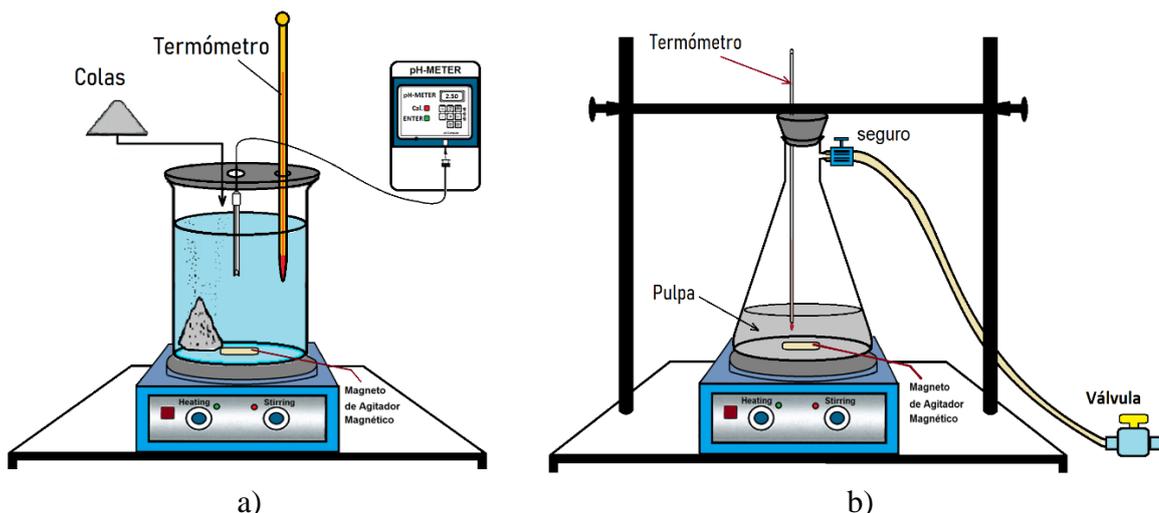


Figura 25. Equipos a) pruebas preliminares b) pruebas de optimización y cinéticas.

Fuente: Elaboración propia

b) Diseño de pruebas experimentales (Fase II)

Una vez identificada la región experimental con las pruebas preliminares usando el programa de Statgraphics, y conocer el comportamiento de cada factor y la interacción entre ellas. Se modifica las variable y los niveles, apoyados por la teoría de la termodinámica de las especies que interactúan en este proceso, definiendo como variables, las concentraciones de hipoclorito de sodio en 7 g/L, 13.5 g/L, y 20 g/L, la concentración de cloruro de sodio en 45 g/L, 100 g/L y 155 g/L y se trabajó a temperatura constante de 60°C. en la **Tabla 16**, muestra la codificación de las variables en un diseño factorial de $2^3 = 2 \times 2 \times 2 = 8$ corridas más 4 puntos centrales y 4 puntos axiales, con el objeto de tener una región experimental más completa que nos muestre los modelos de segundo orden, los mismos que nos ayudarán a optimizar el proceso.

Tabla 16

Codificación de variables para pruebas experimentales

Prueba	Relación		
	Líquido/Sólido (%)	Hipoclorito	NaCl
T1	-1	-1	-1
T2	1	-1	-1

T3	-1	1	-1
T4	1	1	-1
T5	-1	-1	1
T6	1	-1	1
T7	-1	1	1
T8	1	1	1
T9	-1.68179	0	0
T10	1.68179	0	0
T11	0	-1.68179	0
T12	0	1.68179	0
T13	0	0	- 1.68179
T14	0	0	1.68179
T15	0	0	0
T16	0	0	0
T17	0	0	0
T18	0	0	0

Fuente: Elaboración propia

La **Tabla 17**, describe el diseño experimental con las concentraciones adecuadas para las pruebas y la optimización de variables manteniendo la temperatura constante a 60°C (Fase II).

Tabla 17

Diseño de pruebas preliminares (Fase II) a temperatura constante 60°C.

Prueba	Cloro activo, g/L	NaCl, g/L	%Sólidos	Relación líquido/sólido mL/g
T1	7.00	45.00	20.00	4.00
T2	7.00	45.00	40.00	1.50
T3	20.00	45.00	20.00	4.00
T4	20.00	45.00	40.00	1.50
T5	7.00	155.00	20.00	4.00

T6	7.00	155.00	40.00	1.50
T7	20.00	155.00	20.00	4.00
T8	20.00	155.00	40.00	1.50
T9	13.50	100.00	13.18	6.59
T10	13.50	100.00	46.82	1.14
T11	2.57	100.00	30.00	2.33
T12	24.43	100.00	30.00	2.33
T13	13.50	7.50	30.00	2.33
T14	13.50	192.50	30.00	2.33
T15	13.50	100.00	30.00	2.33
T16	13.50	100.00	30.00	2.33
T17	13.50	100.00	30.00	2.33
T18	13.50	100.00	30.00	2.33

Fuente: Elaboración propia

c) Diseño de pruebas de optimización (Fase III)

Una vez que las pruebas experimentales fueron realizadas y se conoce los óptimos para el porcentaje de extracción de oro (%E de Au) y para el porcentaje de remoción de azufre (%R de S); se realizan las pruebas experimentales cinéticas (Fase III). Las condiciones de las variables se fijan en los valores óptimos del estudio de variables.

Tabla 18

Diseño de pruebas cinéticas (Fase III) a temperatura constante 60°C.

Prueba	Tiempo, min
TC1	10
TC2	20
TC3	30
TC4	60
TC5	120
TC6	180
TC7	240
TC8	360



Fuente: Elaboración propia

3.5.3 Propuesta técnica – ambiental para el reprocesamiento de las colas

Se desarrolla un flujograma con las actividades y las operaciones que serán descritas en cada etapa, además de mencionar las concentraciones en la que la extracción del oro supere el 50% y la reducción de azufre se ajuste a la disminución o eliminación del mismo para la no generación de drenaje ácido de mina.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 caracterización y evaluación del impacto ambiental de los relaves de la CMO

4.1.1 Caracterización de los relaves de la Comunidad Minera de Ollachea.

a) Resultados de la caracterización física

Los resultados de humedad y densidad se observan en la tabla:

Tabla 19

Humedad y densidad de las muestras.

ZONA	CÓDIGO	%HUMEDAD	DENSIDAD, g/cm ³
Z-I: HUAYRUSIÑA	HUA-M1-1	0.32	2.662
	HUA-M2-1	0.41	2.584
	HUA-M3-1	0.44	2.657
	HUA-M4-1	0.20	2.545
Z-II: BALCON	BAL-M1-1	0.28	2.535
	BAL-M2-1	0.16	2.862
	BAL-M3-1	0.12	2.752
	BAL-M4-1	0.24	2.667
Z-III: MINAPAMPA	MIN-M1-1	0.20	2.786
	MIN-M2-1	0.18	2.620
	MIN-M3-1	0.44	2.603
	MIN-M4-1	0.20	2.611
Z-IV: KUNKURAYOC	KUN-M1-1	0.30	2.875
	KUN-M2-1	0.18	2.841

KUN-M3-1	0.20	2.736
KUN-M4-1	0.26	3.040

Fuente: Elaboración propia

De los resultados presentados en la tabla anterior, se deduce que el porcentaje de humedad de las muestras analizadas se encuentran en un rango entre 0.1% y 0.44%. Por otra parte, las densidades entre 2.53 g/cm³ y 3.04 g/cm³; a mayor presencia de sulfuros en la muestra estudiada la densidad es mayor (M. Aubertin & Bussière, 2001).

Tabla 20

Distribución granulométrica en micrones (μm) de las muestras

ZONA	CÓDIGO	d80 aprox.	d90	D60	d10
Z-I	HUA-M1	181.97	274.272	75.298	4.766
	HUA-M2	26.303	65.573	9.192	1.525
	HUA-M3	158.489	285.898	34.306	2.550
	HUA-M4	181.97	247.935	98.135	14.963
Z-II	BAL-M1	181.97	252.839	80.094	3.918
	BAL-M2	104.713	269.789	127.074	34.049
	BAL-M3	208.93	289.842	90.145	3.832
	BAL-M4	181.97	237.378	90.262	7.983
Z-III	MIN-M1	239.883	288.690	139.657	31.516
	MIN-M2	275.423	362.406	81.431	5.949
	MIN-M3	104.713	293.789	19.219	1.961
	MIN-M4	208.93	294.572	111.430	12.546
Z-IV	KUN-M1	104.713	160.173	56.836	7.658
	KUN-M2	158.489	197.218	74.888	12.132
	KUN-M3	275.423	344.574	149.372	18.599

KUN-M4	138.038	189.397	70.843	11.493
--------	---------	---------	--------	--------

Fuente: Elaboración propia

De la **Tabla 20** los valores del d_{80} estudiadas, se encuentran entre 26.3 μm y 362.4 μm ; el tamaño de grano es relativamente grueso, apto para los procesos gravimétricos que podría ser una alternativa para el tratamiento previo de este mineral y que permitiría reducir el consumo de reactivos (mercurio y/o agentes lixiviantes), así como mejorar la eficiencia de la recuperación de oro (Niane et al., 2019) .

El d_{60} y d_{10} son utilizados para determinar las propiedades geotécnicas de estos residuos sólidos mineros e indicar si son aptos para ser usados como cobertura seca en el cierre minero (Zamora et al., 2019).

b) Resultados de la caracterización química

Mediante pruebas realizadas en el laboratorio especializado de SPECTROLAB, se han obtenido mediante análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX), para conocer el contenido aproximado de los diferentes elementos que componen la muestra, la **Tabla 21** lista el % S y % Hg contenido en cada una de las muestras (Lovett & Harris, 2021).

Tabla 21

Análisis FRX de las muestras objeto de estudio

ZONA	CÓDIGO	%S	%Hg
Z-I: HUAYRUSIÑA	HUA-M1-1	2.443	0.011
	HUA-M2-1	0.972	0.005
	HUA-M3-1	1.894	0.009
	HUA-M4-1	3.582	0.018
Z-II: BALCÓN	BAL-M1-1	4.882	0.005
	BAL-M2-1	6.278	0.009
	BAL-M3-1	2.448	0.005
Z-III: MINAPAMPA	BAL-M4-1	5.512	0.007
	MIN-M1-1	5.121	0.012

	MIN-M2-1	2.142	0.004
	MIN-M3-1	1.706	0.006
	MIN-M4-1	2.209	0.007
	KUN-M1-1	4.707	0.004
Z-IV: KUNKURAYOC	KUN-M2-1	5.679	0.006
	KUN-M3-1	0.855	<0.001
	KUN-M4-1	8.293	0.012

Fuente: Elaboración propia

En este caso se observa una correlación entre el contenido de azufre en la muestra y el contenido de mercurio, donde la cantidad de mercurio es mayor en la zona cuando la muestra presenta mayor contenido de azufre. El mercurio (materia hidrófoba) no se adhiere al sedimento debido a que el material es oxidado en su mayoría (material hidrofílico) y probablemente es arrastrado por la corriente del río hacia superficies donde el mercurio es adsorbido, ingresando a la cadena trófica de los seres vivos (Mantey et al., 2020).

Con el propósito de disminuir el número de muestras para su respectivo análisis químico; por oro (Au), azufre (S) y calcio (Ca), se preparó comunes con todas las muestras de cada una de las zonas. La **Tabla 22** describe los resultados de los análisis químicos de las muestras mixtas.

Los contenidos de Au en las muestras de cada zona oscilan entre 10.8 g/t a 21.2 g/t; lo que indica que indica contenidos de oro económicamente atractivos para un proceso de retratamiento.

El contenido de % S de las muestras analizadas se encuentra entre 3.08% a 5.85 %; mientras que el de % Ca entre 0.07 a 0.22. a simple vista son materiales generadores de drenaje ácido de mina. Estos datos permiten realizar el análisis geoquímico estático el cual determina el Potencial de Neto de Neutralización (PNN) (Parbhakar-Fox & Lottermoser, 2015).

Tabla 22

Análisis FRX de las muestras mixtas

ZONA	S (%)	Ca (%)	Au (g/t)
Z-I: HUAYRUSIÑA	3.48	0.07	12.1
Z-II: BALCON	6.95	0.19	19.6
Z-III: MINAPAMPA	3.08	0.15	10.8
Z-IV: KUNKURAYOC	5.85	0.22	21.2

c) Resultados de la caracterización mineralógica

Los resultados de la Difracción de Rayos X (DRX), de las muestras estudiadas, se presentan en las figuras siguientes:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*	96-901-3322	Quartz	Si3.00 O6.00
*	96-210-4740	Pyrrhotite 4C	Fe28.00 S32.00
*	96-900-0371	Eucryptite	Si12.00 Al12.00 Li12.00 O48.00
*	96-900-3400	Pyroxene-ideal	Al4.00 Li4.00 Si8.00 O24.00

Figura 26. Análisis de DRX de la cabeza del mineral.

Fuente: Reporte laboratorio Spectrolab

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula (*)
*	96-101-1160	Quartz low	Si6.00 O6.00
*	96-900-0660	Iron	Fe2.00
*	96-900-2492	Franklinite	Fe16.16 Zn7.84 O32.00
*	96-101-1179	Pyrrhotite 1T subcell	Fe1.90 S2.10
*	96-900-1059	Muscovite	K4.00 Al11.63 Si12.37 O40.00

Figura 27. Análisis de DRX de la muestra Z-I: HUAYRUSIÑA.

Fuente: Reporte laboratorio Spectrolab

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*	96-500-0036	Quartz	Si3.00 O6.00
*	96-901-3485	Iron	Fe2.00
*	96-210-4740	Pyrrhotite 4C	Fe28.00 S32.00
*	96-900-0371	Eucryptite	Si12.00 Al12.00 Li12.00 O48.00

Figura 28. Análisis de DRX de la muestra Z-II: BALCÓN

Fuente: Reporte laboratorio Spectrolab

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*	96-101-1160	Quartz low	Si6.00 O6.00
*	96-901-3482	Iron	Fe2.00
*	96-900-2491	Franklinite	Fe16.16 Zn7.84 O32.00
*	96-900-3512	Dolomite	Ca3.00 Mg3.00 C6.00 O18.00
*	96-900-9692	Claudetite II	As8.00 O12.00
*	96-900-4412	Muscovite	Al7.72 Si15.09 K3.58 O48.00

Figura 29. Análisis de DRX de la muestra Z-III: MINAPAMPA

Fuente: Reporte laboratorio Spectrolab

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*	96-500-0036	Quartz	Si3.00 O6.00
*	96-210-4740	Pyrrhotite 4C	Fe28.00 S32.00
*	96-900-0371	Eucryptite	Si12.00 Al12.00 Li12.00 O48.00
*	96-900-2780	Montmorillonite	Al4.00 Si8.00 O24.00 Ca1.00

Figura 30. Análisis de DRX de la muestra Z-III: KUNKURAYOC

Fuente: Reporte laboratorio Spectrolab

Como se puede apreciar en las figuras anteriores, uno de los principales minerales presentes de cada una de las muestras analizadas es la pirrotita, considerado como un mineral sulfurado acidogénico (mineral que genera acidez) (Peña-carpio & Menéndez-aguado, 2016).

d) Resultados de la caracterización geoquímica

La prueba geoquímica estática fue considerada a objeto de determinar el Potencial Ácido (PA) y el Potencial Neutro (PN) de las muestras mixtas en la **Tabla 23** se describe los cálculos realizados a partir del análisis químico de azufre total y calcio (Stewart et al., 2006).

Tabla 23

Resultado de caracterización geoquímica de muestras mixtas estudiadas

ZONA	% S	%SO	%Sulfuro	%Ca	NP (kg CaCO ₃ /t)	AP (kg CaCO ₃ /t)	NNP (kg CaCO ₃ /t)	Relación NP/AP
Z-I: HUAYRUSIÑA	3.48	0.01	3.48	0.07	0.0017	108.75	-108.75	0.000015 6
Z-II: Balcón	6.95	0.01	6.95	0.004 5	0.0045	217.19	-217.18	0.000020 7
Z-III: MINAPAMPA	3.08	0.01	3.08	0.003 6	0.0036	96.25	-96.25	0.000037 4
Z-IV: KUKURAYOC	5.85	0.01	5.85	0.005 2	0.0052	182.81	-182.81	0.000028 4

Fuente: Elaboración propia

Luego de evaluar los resultados considerando los dos criterios ABA (Valor del PNN y relación PN/PA), todas las muestras estudiadas son “altamente generadoras de DAR”; es decir, “no son estables químicamente”, debido a que el valor del NNP se encuentra por debajo de $-20 \text{ Kg CaO}_3/\text{t}$ y la relación NP/AP es menor a la unidad (Ofori-Sarpong, 2019).

4.1.2 Evaluación del impacto ambiental de relaves - Comunidad Minera de Ollachea.

El sector minero peruano tiene una gran importancia para las poblaciones rurales por los beneficios económicos que genera; sin embargo, también puede producir efectos negativos en los recursos hídricos. El objetivo de este estudio es abordar un enfoque multidisciplinario para el estudio de la influencia minera en la Comunidad de Ollachea y la Comunidad Minera mediante la evaluación fisicoquímica del río Oscocachi, la percepción social de la calidad del agua y el análisis comparativo de la expansión territorial minera y poblacional. Los resultados revelan que existe un nivel de acidez leve con un pH de 5.9 en el tramo final del río que podría afectar a la población aledaña, quienes manifestaron que la prevalencia de enfermedades gastrointestinales es causada principalmente por el desarrollo de la minería en la zona. Las imágenes satelitales multitemporales desde el año 2010 al 2019, revelaron que el crecimiento de la Comunidad de Ollachea está fuertemente asociado a la expansión territorial de la Comunidad

Minera de Ollachea ($r=0.95$, $p<0.05$). Finalmente, se concluye que la expansión territorial y las características fisicoquímicas del río coinciden con la percepción de la población sobre la calidad del agua, revelando que existe una alteración ambiental generada principalmente por la actividad minera.

Este primer objetivo se ha publicado con la autoría de Ruth Meza-Duman, Marian Hermoza-Gutierrez, Ingrid Maldonado, Dante Salas-Mercado, en la revista Comuni@cción <https://www.comunicacionunap.com/index.php/rev>, con el DOI: <https://doi.org/10.33595/2226-1478.13.1.580>.

4.2 Determinación y estudio de las concentraciones de las variables de Lixiviación

Las variables de estudio son el hipoclorito de sodio y cloruro de sodio, relación sólida/líquido y temperatura en la lixiviación clorurante, las mismas que permitan obtener altas extracciones de oro y relaves químicamente estables para posterior disposición sin medidas ambientales.

Caracterización de las muestras para experimentación de la Lixiviación Clorurante

Se ha utilizado una muestra homogenizada para lograr un común y luego se procedió a dividir la muestra en partes iguales hasta obtener 64 muestras de aproximadamente 150 g. las mismas que se usaron en cada una de las fases en el proceso de lixiviación clorurante.

Tabla 24

Caracterización química: muestra para pruebas experimentales

Parámetro	Análisis Químico	Análisis FRX
Au, g/Tn	17.00	-
Hg, g/Tn	103.3	80.0
%S	6.91	4.17
%Ca	0.14	0.165
%Fe	-	7.90

Fuente: Elaboración propia

Tabla 25

Propiedades de la muestra objeto de estudio

Parámetro	Valor
Densidad, g/cm ³	2.70
pH en pasta	3.38
d80, μm	361

Fuente: Elaboración propia**a) Resultado de Pruebas experimentales preliminares (Fase I)**

En la **Tabla 15** del capítulo anterior, se presentó el diseño experimental de pruebas preliminares (Fase I). La **Tabla 26** describe los valores de pH y potencial redox en la solución filtrada al final de cada prueba experimental, lo que confirma que se ha trabajado en un ambiente ácido y oxidante (Ljubetic & Liu, 2022a).

Tabla 26

Medición de pH y potencial redox en las pruebas preliminares

Prueba	pH de la solución	Potencial redox en solución
T1	1.88	198
T2	1.42	215
T3	2.06	187
T4	1.21	226
T5	3.20	151
T6	1.20	232
T7	2.70	156
T8	1.93	140
T9	2.02	190
T10	2.58	160
T11	2.26	177

Fuente: Elaboración propia

Los pH en estas pruebas se mantuvieron en un medio ácido lo que hace determinar que las especies cloradas que se necesitan formarse para extraer el oro están en los rangos mostrados (Syed, 2012).

La **Tabla 27** describe resultados obtenidos en cada una de las pruebas preliminares en términos del porcentaje de Extracción de Au (%E Au) y porcentaje de Remoción de (%S) de cada una de las pruebas efectuadas con el diseño experimental mostrado en **Tabla 15**.

Tabla 27

%E Au y %R S de las pruebas preliminares

Prueba	%Extracción de Au	%Remoción de S
T1	25.52	34.83
T2	12.72	34.06
T3	10.80	21.41
T4	24.61	34.64
T5	8.59	24.36
T6	36.20	30.04
T7	38.20	30.61
T8	17.66	34.66
T9	24.01	28.59
T10	26.73	34.19
T11	27.15	30.67

Fuente: Elaboración propia

Durante las pruebas experimentales se ha observado un incremento de la temperatura alcanzado hasta los 30°C, la causa del desprendimiento de calor de la reacción se debe a que muchas de las posibles reacciones de la pirita son exotérmicas y se muestran en la

Tabla 28, las cuales fueron calculadas por el programa HSC versión 6.0, así por ejemplo la reacción [38] posee un cambio de entalpía $\Delta H^\circ = -2091.438$ kJ/mol a 25°C (Syed, 2012).



Tabla 28

Energía libre (ΔG°) de posibles reacciones en las colas de CMO

Las reacciones abajo descritas son las que tiene gran probabilidad e ocurrir en el proceso de lixiviación clorurante.

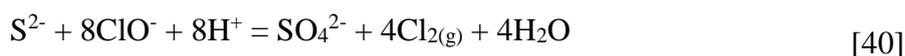
Reacciones	ΔG° , KJ/mol	
	25°C	60°C
$\text{FeS}_2 + 15\text{ClO}^- + 14\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7.5\text{Cl}_{2(\text{g})} + 7\text{H}_2\text{O}$	-2461.880	-2508.732
$\text{FeS}_2 + 15\text{ClO}^- + 11\text{H}^+ = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 7.5\text{Cl}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O}$	-2438.855	-2491.676
$\text{FeS}_2 + 14\text{ClO}^- + 12\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{Cl}_{2(\text{g})} + 6\text{H}_2\text{O}$	-2335.346	-2383.016
$\text{FeS}_2 + 7.5\text{ClO}^- + 0.5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7.5\text{Cl}^- + \text{H}^+$	-1939.757	-1930.731
$\text{FeS}_2 + 7.5\text{ClO}^- + 3.5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 7.5\text{Cl}^- + 4\text{H}^+$	-1916.732	-1913.674
$\text{FeS}_2 + 7\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	-1848.032	-1843.548
$\text{FeS}_2 + 15\text{HClO} = \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7.5\text{Cl}_{2(\text{g})} + 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-1807.558	-1797.679
$\text{FeS}_2 + 15\text{HClO} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 7.5\text{Cl}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	-1784.533	-1780.622
$\text{FeS}_2 + 14\text{HClO} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{Cl}_{2(\text{g})} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-1724.646	-1719.366
$\text{FeS}_2 + 7.5\text{HClO} + 3.5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 7.5\text{Cl}^- + 11.5\text{H}^+$	-1589.571	-1558.148

$\text{FeS}_2 + 7\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{Cl}^- + 9\text{H}^+$	-1542.681	-1511.723
$2\text{Au} + \text{ClO}^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{AuCl}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-114.784	-122.768
$2\text{Au} + \text{HClO} + 3\text{Cl}^- + \text{H}^+ = 2\text{AuCl}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-71.163	-75.364
$\text{Hg} + \text{ClO}^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = \text{HgCl}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-254.601	-253.083
$\text{Hg} + \text{HClO} + 3\text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{HgCl}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-210.980	-205.679

Fuente: Elaboración propia

En estas pruebas experimentales no se ha podido alcanzar extracciones de oro por encima de 40%, no obstante, las mejores extracciones de oro se dan a 60°C. La baja recuperación de oro puede atribuirse a que una vez alcanzado un pH ácido por debajo de 2, el cloro activo se desprende como cloro gas, abandonando la fase acuosa, consecuentemente el ambiente oxidante se ve afectado negativamente y probablemente para alcanzar recuperaciones mayores de oro es necesario un mayor tiempo de lixiviación, esperando que los iones férricos liberados continúen con el proceso de oxidación (Hasab et al., 2013).

Las reacciones de oxidación del sulfuro, independientemente del tipo de mineral sulfurado, se muestran a continuación:



La dosificación estequiométrica para remover el azufre en su totalidad ha sido calculada de acuerdo a las reacciones [39] y [40]. Tomando en cuenta la posibilidad de formación de iones cloruro o cloro gas, es requerido 6.42 g de hipoclorito por cada g de azufre siempre y cuando no se forme cloro gaseoso, mientras que en el caso donde existe desprendimiento de cloro gas, el requerimiento estequiométrico es el doble, es decir, 12.84 g por cada g de azufre. Consecuentemente la formación de cloro gas en la lixiviación no permite aprovechar adecuadamente el agente oxidante.

Los datos termodinámicos de la

Tabla 28 muestran que la temperatura afecta positivamente a la disolución del oro, mientras que para la remoción de azufre no tiene efecto significativo en la oxidación de la pirita, por otro lado, en el caso de la lixiviación de mercurio existe una ligera disminución de la espontaneidad.

Análisis Estadístico para el porcentaje de extracción del oro en las Pruebas experimentales Fase I

Desde el punto de vista estadístico se ha estudiado la influencia de estas cuatro variables sobre la lixiviación de oro y la remoción de azufre de las colas: A = concentración de cloro activo como hipoclorito; B = concentración de cloruro de sodio; C = temperatura de lixiviación y D = relación sólido-líquido en la pulpa.

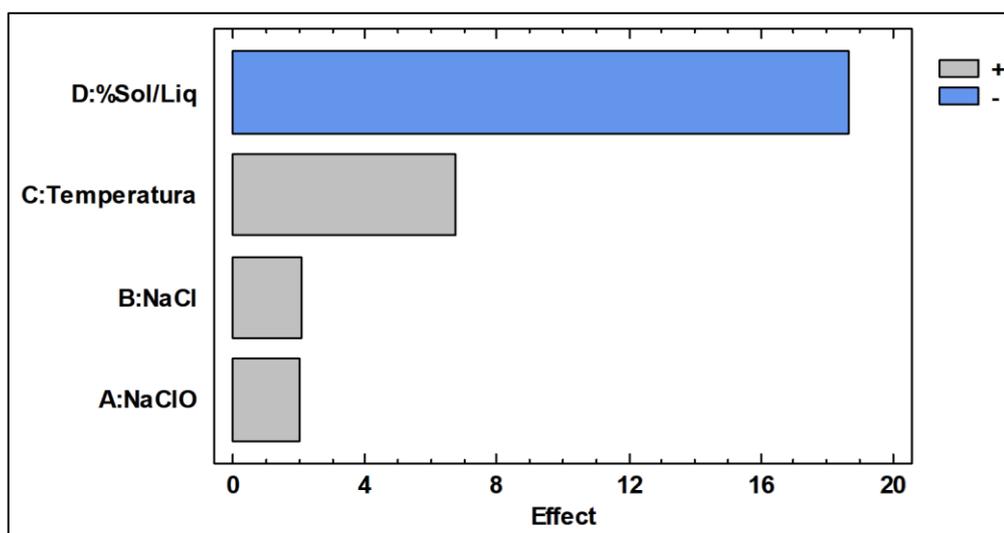


Figura 31. Diagrama de Pareto para la extracción de oro.

La **Figura 31** muestra que la variable más significativa para la lixiviación de oro es la relación sólido-líquido, donde una pulpa mejor diluida permite una mejor extracción de oro, esto podría atribuirse a que un incremento del volumen de la fase acuosa, manteniendo la concentración de cloro activo y cloruro de sodio constante, propicia una mayor disponibilidad de iones hipoclorito e iones cloruro, permitiendo alcanzar una mayor probabilidad de contacto entre partículas sólidas

con los agentes lixiviantes, favoreciendo cinéticamente la reacción de lixiviación de oro.

Por otro lado, la temperatura es también una variable considerable que estadísticamente afecta a la lixiviación de oro. Sin embargo, debido a que calentar a más de 60° demanda un mayor costo en el proceso, se estableció fijar la variable.

Tabla 29

Análisis de varianza para la extracción de oro

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grado de libertad</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Valor</i>
A:NaClO	8.1608	1	8.1608	0.56	0.5092
B:NaCl	8.4872	1	8.4872	0.58	0.5015
C:Temperatura	91.125	1	91.125	6.23	0.0880
D:%Sol/Liq	698.632	1	698.632	47.79	0.0062
AB+CD	57.9965	1	57.9965	3.97	0.1404
AC+BD	4.59045	1	4.59045	0.31	0.6144
AD+BC	24.1513	1	24.1513	1.65	0.2889
Total error	43.8571	3	14.619		
Total (corr.)	937.0	10			

R-squared = 95.3194 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 84.398 percent

Standard Error of Est. = 3.82348

Mean absolute error = 1.65653

Para poder conocer que factor fue significativo en las pruebas preliminares para la extracción de Au, se realizó el análisis de varianza, el mismo que evidenció a

la variable relación sólido/líquido como la más significativa en la lixiviación de oro, $F(1,10) = 47.79$, valor- $p = 0.0062$

La **Figura 32** muestra el análisis estadístico de la influencia de las variables sobre la remoción de azufre: A = concentración de cloro activo como hipoclorito; B = concentración de cloruro de sodio; C = temperatura de lixiviación y D = relación sólido-líquido en la pulpa.

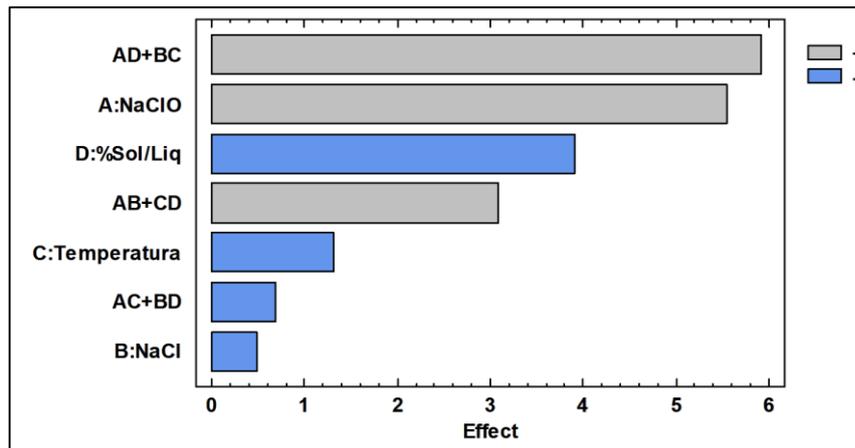


Figura 32. Diagrama de Pareto para la remoción de azufre

De acuerdo a la **Figura 32** se observa que la concentración de hipoclorito de sodio en la pulpa es la variable individual más influyente, lo cual es concordante con las reacciones [39] y [40], y los resultados donde se han obtenido los mejores grados de reducción del contenido de azufre se dan a las concentraciones más elevadas de cloro activo. Para la remoción de total de azufre se requiere estequiométricamente concentraciones de aproximadamente 25 g/L de cloro activo a una relación líquido-sólido de 5.67 mL/g donde el producto del hipoclorito debiera ser el ion cloruro, lo que implica lixiviar con prácticamente legía sin diluir y evitar la formación de cloro gaseoso. Esto no es posible en un sistema abierto, por lo que la siguiente fase de pruebas experimentales se ha realizado en un sistema cerrado, como se muestra en la **Figura 25 b**).

El análisis de varianza realizado evidenció que, de los cuatro factores principales estudiados, solo uno fue significativo para el proceso de remoción de azufre siendo el factor (A) hipoclorito de sodio $F(1,10) = 11.03$, valor- $p = 0.0450$. Así mismo se observó que existió significancia en una interacción doble AD + BC sin

embargo, no se puede atribuir con claridad por estar los efectos confundidos por motivos del diseño.

Lo que se buscó específicamente con el diseño factorial 2^{k-1} fue identificar aquellos factores principales para el proceso de remoción, más no la presencia de interacciones es por ello que por oclorito [g/L] y C = concentración de NaCl [g/L].

Tabla 30

Análisis de varianza para la remoción de azufre

<i>Fuente</i>	<i>Suma cuadrados</i>	<i>de Grado de Libertad</i>	<i>Cuadrado de Medio ad</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Valor</i>
A:NaClO	61.5495	1	61.5495	11.03	0.0450
B:NaCl	0.485113	1	0.485113	0.09	0.7874
C:Temperatura	3.47161	1	3.47161	0.62	0.4879
D:%Sol/Liq	30.5371	1	30.5371	5.47	0.1013
AB+CD	19.1271	1	19.1271	3.43	0.1612
AC+BD	0.931613	1	0.931613	0.17	0.7103
AD+BC	70.2705	1	70.2705	12.59	0.0381
Total error	16.7438	3	5.58128		
Total (corr.)	203.116	10			

R-squared = 91.7565 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 72.5218 percent

Standard Error of Est. = 2.36247

Mean absolute error = 0.628595

b) Resultado de Pruebas experimentales manteniendo la temperatura constante 60 °C (Fase II)

Con el propósito de obtener una mejor extracción de oro y un mayor grado de remoción de azufre, las pruebas experimentales en esta fase se han realizado a temperatura de 60°C en un tiempo de 3 horas y en un sistema cerrado. Los resultados obtenidos se detallan en la **Tabla 31**. Obteniéndose una mejor extracción de oro y remoción de azufre.

Tabla 31

%E Au y %R S de la Fase II, estudio de variables

Prueba	%Extracción de Au	%Remoción de S
T1	28.35	60.97
T2	10.29	60.49
T3	44.07	64.10
T4	17.96	59.87
T5	63.48	51.72
T6	16.27	59.82
T7	61.01	58.68
T8	17.27	56.37
T9	57.93	53.61
T10	9.27	57.63
T11	20.03	51.32
T12	20.52	52.80
T13	14.34	65.14
T14	30.47	54.55
T15	28.50	62.34
T16	29.03	52.14
T17	27.36	61.62
T18	16.83	54.00

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a los resultados de la **Tabla 31** se ha logrado una mejor recuperación de oro con una mayor concentración de cloruro de sodio de 155 g/L y una relación líquido sólido de 4 mL/g. En estas condiciones no se ve un efecto positivo directo de la concentración de hipoclorito de sodio sobre la recuperación de oro, pero si

tiene un efecto de consideración en la remoción de azufre (Hashemzadeh & Liu, 2020).

Con el propósito de optimizar el proceso, se ha realizado un análisis estadístico para conocer las condiciones experimentales óptimas para alcanzar una mayor extracción de oro primordialmente.

Análisis Estadístico para el porcentaje de extracción del oro en las Pruebas experimentales y de optimización Fase II

La **Figura 33** confirma que para una mejor extracción de oro, el efecto de la dilución de la pulpa es la variable más influyente. Por otro lado la concentración de cloruro de sodio también tiene un efecto considerable sobre la recuperación de oro, esto coincide con lo que muestra la **Figura 5** donde la presencia de iones cloruro favorece la lixiviación del oro.

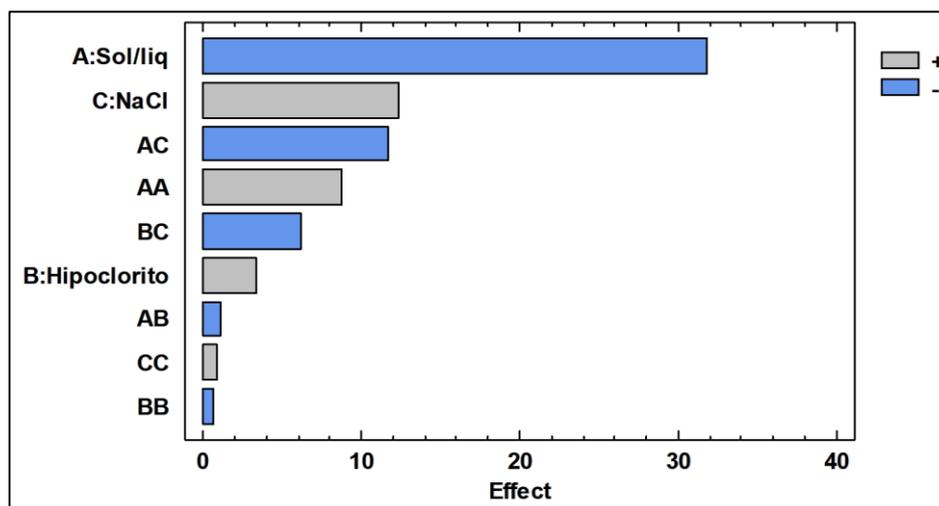


Figura 33. Diagrama de Pareto para la extracción de oro en la optimización

La grafica de efectos principales nos muestra las variables individualmente en relación solido liquido tiene un efecto negativo, eso se evidencia en la gráfica por la pendiente de la línea cuando pasa 20% a 40% pero su efecto es mayor en el experimento, el hipoclorito de sodio genera un cambio pequeño debido a que es casi horizontal. Sin embargo, el cloruro de sodio tiene un efecto mayor en el proceso debido a que la pendiente de la línea es positiva.



Al revisar la figura de las interacciones en el diagrama de efectos principales se puede determinar que AB (sólido- líquido y hipoclorito) cuando trabajamos con 7g/L a 20 g/L de hipoclorito de sodio y la relación sólido-líquido de 20% a 40%, teniendo que cuando era 7 de hipoclorito y relación sólido líquido de 20% se obtuvo una reducción en el porcentaje de extracción de oro, genera un cambio pequeño.

La combinación de dos factores AC (sólido- líquido y cloruro de sodio) cuando se trabaja a mayor cantidad de cloruro de sodio de 155 g/L el hecho que el porcentaje de sólido-líquido afecta su comportamiento en el proceso de lixiviación favoreciendo a la extracción del oro.

Entonces para determinar si los cambios e interacciones entre variables son significativos se realizó el análisis de varianza que se muestra en la

Tabla 32.

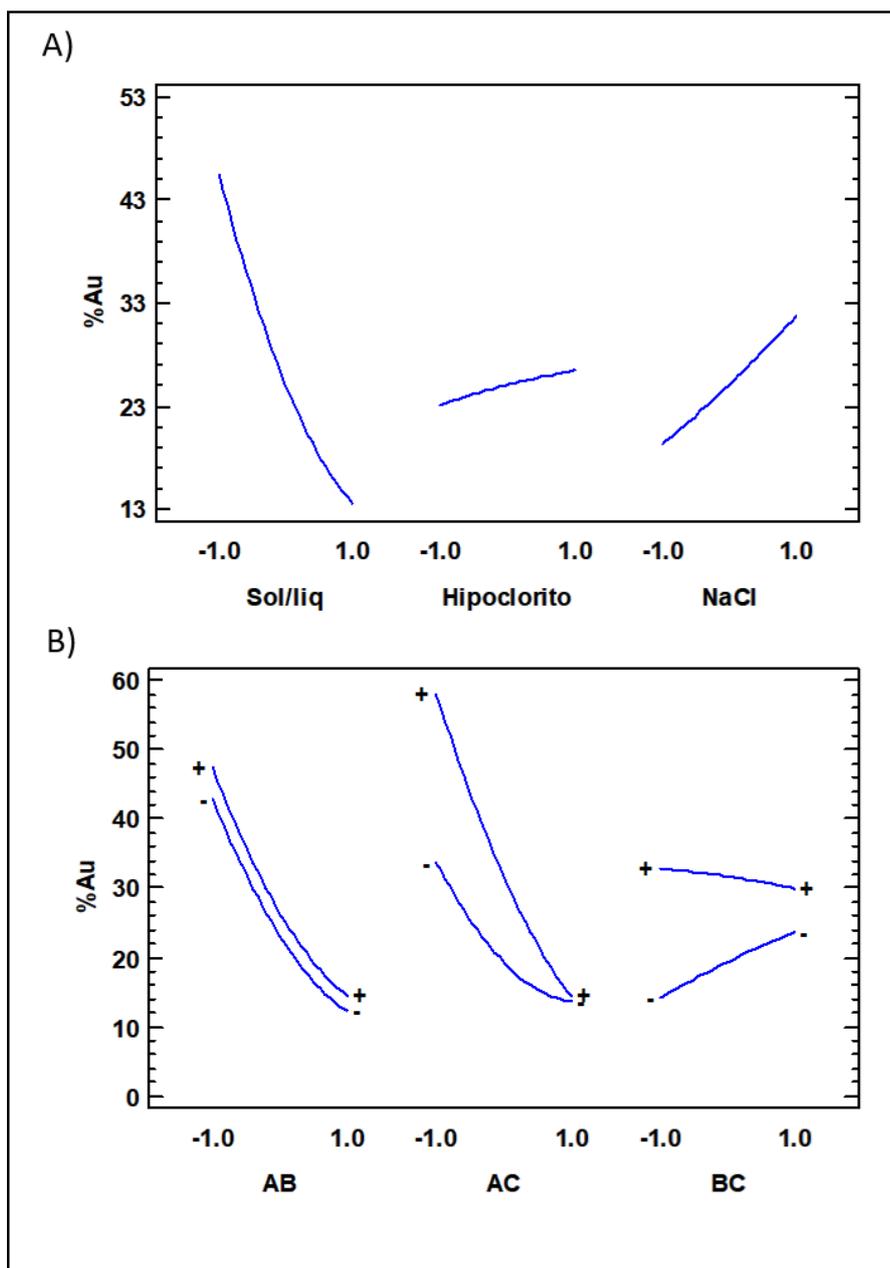


Figura 34. Diagrama efectos principales e interacciones para % E de oro en la optimización

Tabla 32

Análisis de varianza para la extracción de oro en la optimización

Fuente	Suma de cuadrados	Grado de	Cuadrado medio	F- Ratio	Valor-p
--------	-------------------	----------	----------------	----------	---------

		<i>libert</i>			
		<i>ad</i>			
A:Sol/liq	3446.75	1	3446.75	83.64	0.0001
B:Hipoclorito	37.8834	1	37.8834	0.92	0.3657
C:NaCl	522.907	1	522.907	12.69	0.0074
AA	243.324	1	243.324	5.90	0.0412
AB	2.61862	1	2.61862	0.06	0.8073
AC	273.558	1	273.558	6.64	0.0328
BB	1.34625	1	1.34625	0.03	0.8611
BC	77.1965	1	77.1965	1.87	0.2083
CC	2.29497	1	2.29497	0.06	0.8194
Total error	329.679	8	41.2098		
Total (corr.)	4955.47	17			

R-squared = 93.3472 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 85.8627 percent

Standard Error of Est. = 6.41949

Mean absolute error = 3.51796

Durbin-Watson statistic = 1.641 (P=0.1527)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.0756625

El análisis de varianza realizado evidenció dos el factor de porcentaje sólido /líquido (A) y Cloruro de sodio (C) fueron significativos con $F(1,17) = 83.64$, valor-p = 0.0001 y $F(1,17) = 12.69$, valor-p = 0.0074; para la extracción. Así mismo, se observó un efecto significativo del comportamiento cuadrático del factor Relación sólido/líquido (AA), $F(1,17) = 5.90$, valor-p = 0.0412 lo cual indica la obtención de un punto óptimo dentro del rango de estudio.

Se observó también que una interacción significativa entre la Relación solido/líquido y el Cloruro de Sodio (AC) $F(1,17) = 6.64$, valor- $p = 0.0328$.

El modelo matemático completo presento un R^2 de 93.34% y un valor de R^2 ajustado de 85.86% y un error absoluto de 3.51, se refinó la ecuación eliminando términos no significativos llegando a obtener un R^2 de 93.20% y un valor de R^2 ajustado de 89.49% teniendo el modelo matemático mostrado en la siguiente ecuación:

%Extracción de Au

$$= 25.184 - 15.8866 * A + 1.66552 * B + 6.18781 * C + 4.36867 * A^2 \\ - 5.84762 * A * C - 3.10637 * B * C$$

Donde:

A = relación Sol/liq

B = Concentración Hipoclorito [g/L]

C = Concentración de NaCl [g/L]

Teóricamente se podría obtener una extracción del 95.5% a condiciones operacionales de relación solido-líquido de 13.18 (-1.68179), Cloruro de sodio de 192.50 (1.68179) e hipoclorito de sodio de 2.57 (-1.22813).

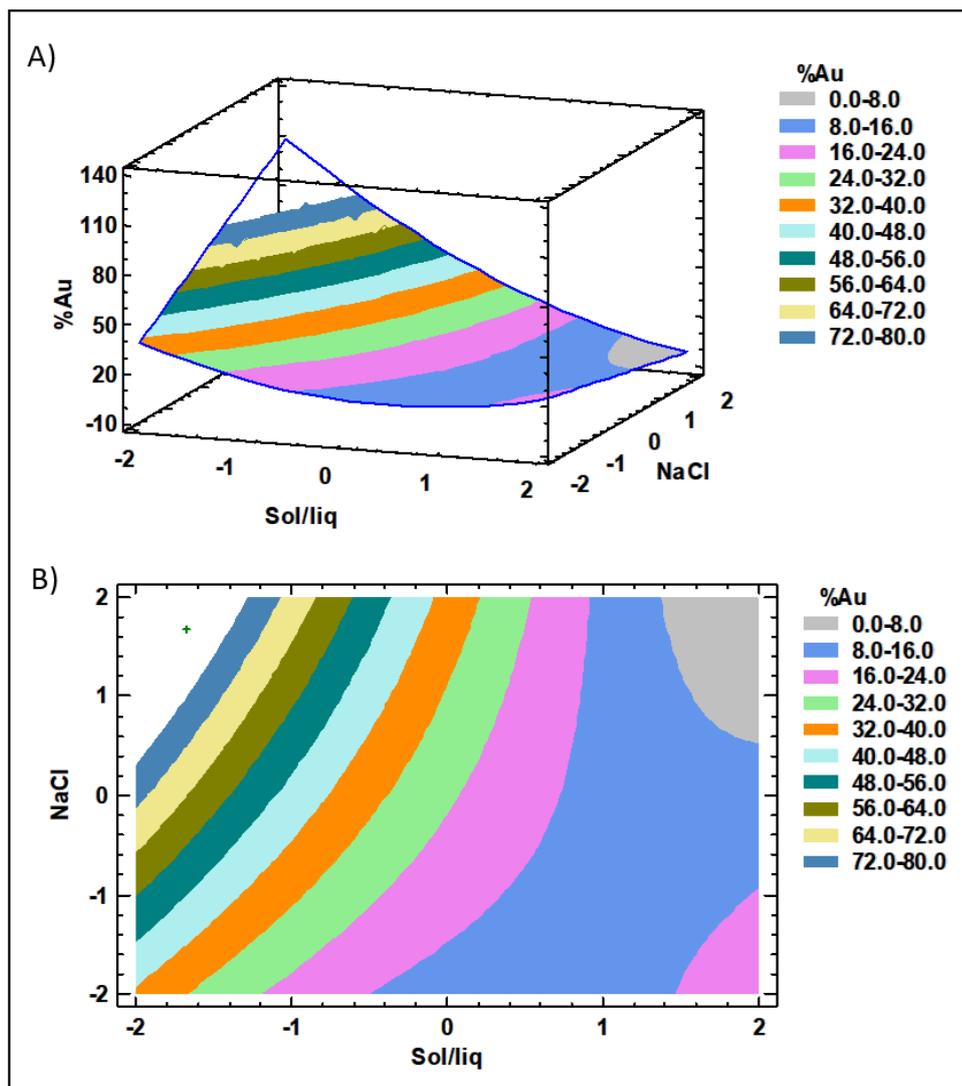


Figura 35. Gráficas de respuesta. A) Superficie de respuesta y B) Gráfica de contornos

La imagen de superficie de respuesta muestra como el ploteo de la interacción entre % sólido / líquido manteniendo al hipoclorito de sodio en cero. Además, por la región sombreada se sabe que se puede extraer hasta un 80% de extracción de Oro.

Análisis Estadístico para el porcentaje de remoción de azufre en las Pruebas experimentales y de optimización Fase II

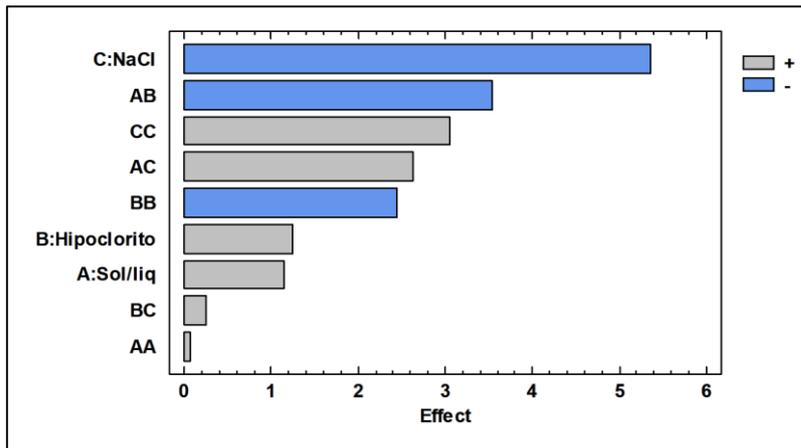


Figura 36. Diagrama de Pareto para % R S en la optimización

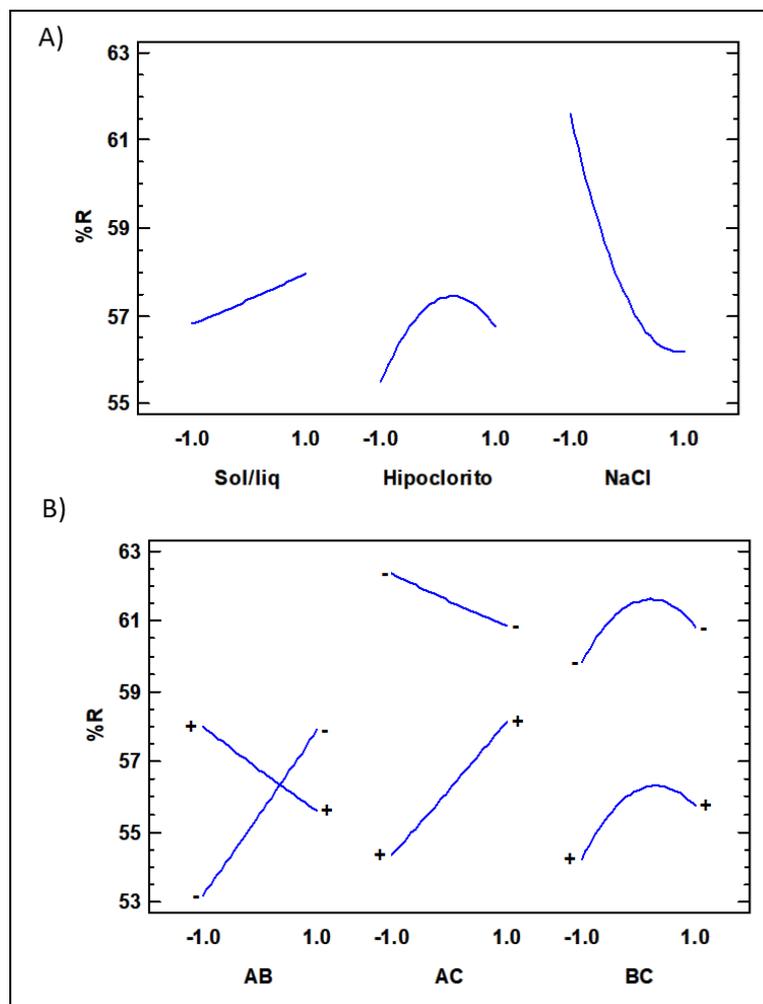


Figura 37. Diagrama de efectos principales e interacciones para el % R de azufre en la optimización.

Tabla 33

Análisis de varianza para la remoción de azufre en la optimización

Fuente	Suma cuadrados	de Df	Cuadrado medio	F- Ratio	Valor-p
A:Sol/liq	4.49856	1	4.49856	0.28	0.6090
B:Hipoclorito	5.29204	1	5.29204	0.33	0.5796
C:NaCl	98.405	1	98.405	6.20	0.0375
AA	0.013802	1	0.013802	0.00	0.9772
AB	25.1092	1	25.1092	1.58	0.2440
AC	13.7734	1	13.7734	0.87	0.3789
BB	18.9734	1	18.9734	1.20	0.3061
BC	0.12726	1	0.12726	0.01	0.9309
CC	29.5481	1	29.5481	1.86	0.2096
Total error	127.001	8	15.8752		
Total (corr.)	335.331	17			

R-squared = 62.1267 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 19.5191 percent

Standard Error of Est. = 3.98436

Mean absolute error = 2.23007

Durbin-Watson statistic = 2.72891 (P=0.8759)

Lag 1 residual autocorrelation = -0.426698

El análisis de varianza realizado evidenció el factor de cloruro de sodio (C) como significativo con $F(1,17) = 6.20$, valor-p = 0.0375 en la remoción de azufre. No se encontró ningún otro factor como significativo

EL modelo matemático completo registro un R^2 de 62.12% y un R^2 ajustado de 19.51 % y un error absoluto de 2.23. Se refinó el modelo llegando a obtener un R^2 de 62.68% y un R^2 ajustado de 35.54% con la siguiente ecuación:

%Remoción de S

$$= 57.4 + 0.573933 * A + 0.622496 * B - 2.68431 * C \\ - 1.77162 * A * B + 1.31212 * A * C - 1.23166 * B^2 + 1.52147 \\ * C^2$$

Donde

A = realación Sol/liq

B = Concentración Hipoclorito [g/L]

C = Concentración de NaCl [g/L]

Teóricamente se podría obtener una extracción del 70.69% a condiciones operacionales de relación solido liquido de 13.18 (-1.68179), Cloruro de sodio de 11.96 (-1.60069) e hipoclorito de sodio de 20.54 (1.17377).

Se debe aclarar que los factores utilizados han sido con el propósito de extracción de oro debido a que este metal es comerciable y es el metal que tendría que pagar el proceso.

c) Diseño de Pruebas de Cinética (Fase III)

A partir del análisis estadístico se han encontrado que las condiciones óptimas, tanto para la lixiviación de oro, como para la remoción de azufre se muestran en la **Tabla 34**, estas condiciones y sus resultados se detallan en misma, donde la prueba T20 es en las condiciones óptimas para la extracción de oro y la prueba T21 es para la remoción de azufre. La combinación de estas condiciones para alcanzar la mejor extracción de oro y mejor remoción de azufre se dan en la prueba T19.

Tabla 34

Pruebas experimentales: optimización %E de oro y %S de azufre

Prueba	Cloro activo, g/L	NaCl, g/L	%Solidos	%Extracción de Au	%Remoción de S
T19	24.43	192.50	13.18	71.49	65.86
T20	2.57	192.50	13.18	61.22	59.78
T21	24.43	7.50	13.18	56.70	58.74

Fuente: Elaboración propia

Los resultados de la **Tabla 34** reiteran que la concentración de hipoclorito de sodio no tiene efecto significativo en la extracción de oro, mientras que una dilución mayor de la pulpa y una concentración mayor de cloruro de sodio incrementaron la lixiviación de oro. Por otro una mayor concentración de hipoclorito de sodio tuvo su incidencia sobre la oxidación y remoción de azufre total. Las condiciones óptimas para una mejor extracción de oro y remoción de azufre son: Concentración de cloro activo (NaClO) = 24.43 g/L, Concentración de cloruro de sodio = 192.5 y relación líquido-sólido = 6.587 mL/g (aprox. 13.18% sólidos en pulpa) a 60°C.

Estudio del comportamiento cinético (Fase III)

Con el propósito de conocer el tiempo adecuado para la recuperación de oro se ha estudiado el comportamiento de la lixiviación de oro, mercurio y azufre en función de tiempo. Las condiciones fijadas para estas pruebas han sido: Concentración de cloro activo (NaClO) = 24.43 g/L, Concentración de cloruro de sodio = 192.5 y relación líquido-sólido = 6.587 mL/g (aprox. 13.18% sólidos en pulpa) a 60°C. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 35** y **Figura 38**.

Tabla 35

Extracción de oro y remoción de mercurio y azufre en función del tiempo

Tiempo, min	Ley Au g/Tn	%Ext. Au	Ley Hg, mg/Kg	%Rem. Hg	Ley S, %S	%Rem. S
0	24.34	0.00	103.3	0.00	6.91	0.00
10	12.90	65.33	0.003	99.998	2.15	84.46
20	9.00	89.31	0.003	99.999	2.18	84.25
30	13.40	83.00	0.004	99.998	2.46	82.31
60	13.70	65.33	0.007	99.997	1.92	86.19
120	16.60	69.85	0.006	99.998	2.55	81.64
180	17.10	74.37	0.009	99.996	2.27	83.70
240	17.30	56.70	0.006	99.996	2.73	80.35
360	17.60	69.85	0.005	99.997	2.06	85.05

Fuente: Elaboración propia

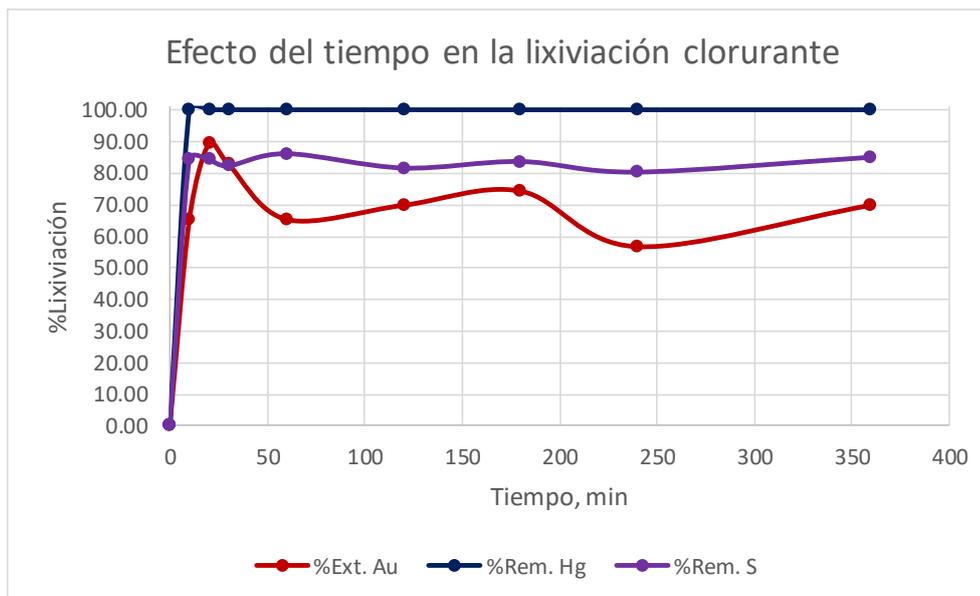


Figura 38. Variación de la %E de oro, % R de Hg y S en función del tiempo.

Fuente: Elaboración propia

Incrementando el tiempo de lixiviación no ha permitido una mayor extracción de oro y remoción de azufre. En la **Figura 38** se aprecia que en un tiempo de 20 minutos ya se ha lixiviado considerablemente el oro y que un incremento en el tiempo da lugar a la precipitación del oro disuelto. La

Figura 39 muestra que durante los primeros 20 minutos de lixiviación ocurre la acidificación hasta un pH de 0.66, en ese tiempo se ha dado también el desprendimiento de cloro gaseoso dentro del reactor hermético, donde el gas se ha estado consumiendo en los próximos 20 minutos, posterior a ello se observa una ligera variación en el cambio de pH manteniendo valores por debajo de $\text{pH} = 1$. La lixiviación de oro en los primeros 20 minutos coincide con el tiempo de acidificación y es el momento donde se observa una variación en la temperatura por las reacciones exotérmicas, consiguientemente es el momento más energético del proceso de lixiviación lo que provoca la lixiviación inmediata de mercurio donde la **Figura 6** ya ha establecido que en condiciones ácida, oxidante y clorurante es posible su lixiviación. Este tiempo también coincide con la máxima remoción de azufre (Zhong & Li, 2019).

La lixiviación de oro puede deberse a diferentes reacciones que ocurren, específicamente la reacción de formación de complejos clorurados de oro y hierro,

donde la energía de formación se muestran en la **Tabla 10** y **Tabla 12** en el que la energía de formación del AuCl_4^- es -235.14 KJ/mol , mientras que la energía de formación del complejo FeCl_2^+ es -360.94 KJ/mol , siendo el segundo termodinámicamente más estable lo que podría dar lugar a que ocurran las reacciones [41], [42] y [43] donde el oro podría precipitarse como oro metálico y nuevamente disolverse por el ambiente ácido-oxidante-clorurante.

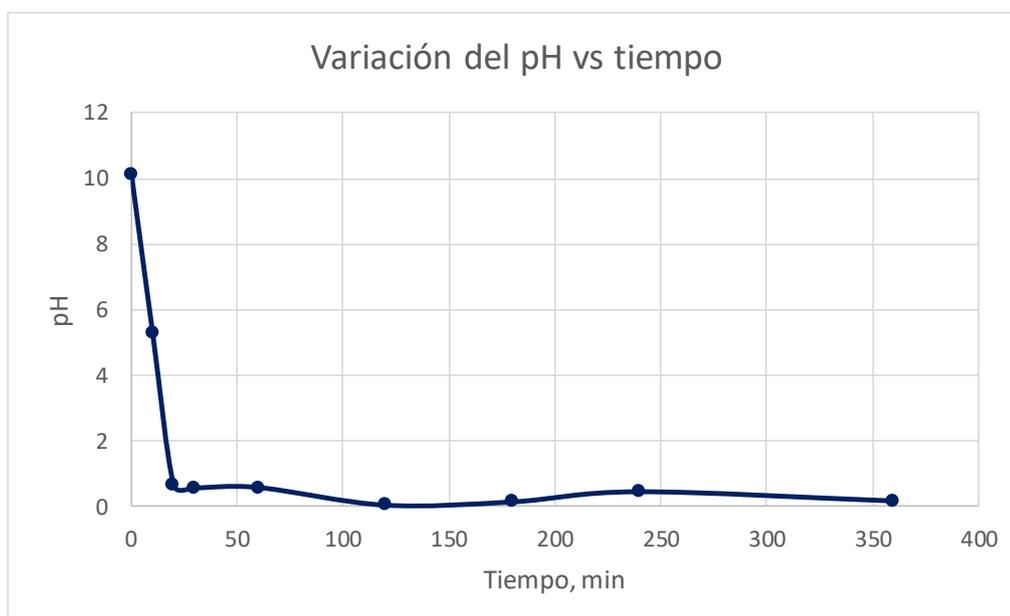


Figura 39. Variación del pH en función del tiempo.

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo con estos resultados, si bien en los primeros 20 minutos se da una alta extracción de oro, remoción de azufre y remoción de mercurio, en ese instante están ocurriendo una serie de reacciones que en cuestión de segundos pueden dar lugar a la precipitación de oro y a un desprendimiento descontrolado de cloro gaseoso.

El tiempo adecuado para la lixiviación de oro y remoción de azufre sería el momento en que se ha consumido el cloro gaseoso dentro del reactor y se ha

alcanzado la mejor extracción de oro, de acuerdo a la **Figura 38** este tiempo sería de 3 horas (180 minutos). Tiempos extendidos en el proceso daría lugar a reacciones que permitan la precipitación del oro.

La variación de la extracción del azufre puede atribuirse a reacciones de lixiviación y precipitación debido a la formación de sulfatos insolubles.

4.3 Análisis y evaluación de una propuesta técnica y ambiental

Se analiza las características físicas y químicas de los residuos de lixiviación clorurante y se propone mediante un diagrama de flujos, el reprocesamiento por cloruración de los relaves generados en el tratamiento metalúrgico por amalgamación; esto como alternativa de remediación ambiental.

Las condiciones de optimización de las pruebas de lixiviación nos permiten extraer el 71.49% de oro del relave y el 99.99% de mercurio, debido a estas concentraciones de cloruro disuelto en las soluciones en las que el Au y Hg se encuentran en forma de complejos clorurados, justifican su recuperación mediante la concentración con polvo de Zn, la cinética de las reacciones de cementación se verá favorecida a la temperatura de 60°C.

Este cementado de Au y Hg debe ser tratado por destilación con el propósito de recuperar el Hg que volatiliza debido a su elevada presión de vapor. De las pruebas cinéticas con se conoce que de un proceso de optimización a 180 min de lixiviación la remoción del contenido de azufre será del 83.70%, alcanzando un contenido de azufre total en los residuos de todavía 2.27%, debido a estos resultados será necesario realizar una segunda etapa de lixiviación, previa etapa de remolienda, a objeto de bajar el contenido de azufre a valores por debajo del 1%; así, éste residuo será ya estable químicamente (M.D. Adams, 2016).

Caracterización de los residuos de lixiviación para la estabilidad química

Los residuos obtenidos en la lixiviación clorurante fueron analizados químicamente y evaluados para determinar su posterior disposición final de forma amigable con el ambiente.

La prueba geoquímica estática fue considerada para determinar el Potencial Ácido (AP) y el Potencial Neutro (NP) de las muestras residuales luego de la lixiviación. Los

resultados respectivos se detallan partiendo del análisis químico de azufre total y calcio en los residuos de luego de cada prueba experimental (Naidu et al., 2019).

Tabla 36

Determinación del AP y NP

Código	%S	%Ca	AP $\frac{\text{kg CaCO}_3}{\text{ton Residuo}}$	NP $\frac{\text{kg CaCO}_3}{\text{ton Residuo}}$
T1	2.73	0.14	85.31	3.50
T2	2.74	0.13	85.63	3.25
T3	2.43	0.11	75.94	2.75
T4	2.78	0.12	86.88	3.00
T5	3.36	0.14	105.00	3.50
T6	2.76	0.12	86.25	3.00
T7	2.82	0.13	88.13	3.25
T8	2.97	0.14	92.81	3.50
T9	3.17	0.13	99.06	3.25
T10	2.92	0.11	91.25	2.75
T11	3.37	0.13	105.31	3.25
T12	3.27	0.14	102.19	3.50
T13	2.43	0.12	75.94	3.00
T14	3.17	0.12	99.06	3.00
T15	2.63	0.12	82.19	3.00
T16	3.32	0.13	103.75	3.25
T17	2.68	0.13	83.75	3.25
T18	3.19	0.12	99.69	3.00
T19	2.26	0.12	70.63	3.00
T20	2.83	0.15	88.44	3.75
T21	2.82	0.12	88.13	3.00

Fuente: Elaboración propia

La **Tabla 37** presenta los cálculos obtenidos del NNP (Potencial Neto de neutralización) y de la relación NP/AP, calculados con valores obtenidos en **Tabla 36**.

Tabla 37

Valores del NNP y la relación de NP/AP de las colas de molienda

Muestra	NNP = NP – AP (kg CaCO ₃ /ton Residuo)	NP/AP
Cabeza	-212.19	0.017
T1	-81.81	0.041
T2	-82.38	0.038
T3	-73.19	0.036
T4	-83.88	0.035
T5	-101.50	0.033
T6	-83.25	0.035
T7	-84.88	0.037
T8	-89.31	0.038
T9	-95.81	0.033
T10	-88.50	0.030
T11	-102.06	0.031
T12	-98.69	0.034
T13	-72.94	0.040
T14	-96.06	0.030
T15	-79.19	0.037
T16	-100.50	0.031
T17	-80.50	0.039
T18	-96.69	0.030
T19	-67.63	0.042
T20	-84.69	0.042
T21	-85.13	0.034

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a los dos criterios ABA, los residuos de la lixiviación clorurante son considerados como todavía “altamente generadores de DAR” o “inestables químicamente”, debido a que los valores de NNP de todos los residuos son menores a -20 Kg CaCO₃/t (Primer criterio); además, todas las relaciones de NP/AP son menores a la unidad (Segundo criterio).

Para lograr usar estos residuos como material de cobertura se debe alcanzar características específicas durante las pruebas de lixiviación, como es el de lograr una máxima extracción del oro además de lograr un porcentaje de remoción de azufre hasta tener 1% en su composición, desde el punto de vista granulométrico, el análisis para que éste pueda ser usado como material fino de la cobertura seca, pasa por la determinación de la conductividad hidráulica del material y su capacidad de almacenamiento de agua.

El MK-Modell permite determinar ambas propiedades geotécnicas de los suelos a partir de la introducción de los datos de los valores de **d₆₀** y **d₁₀** de los relaves; además del valor del índice de vacíos.

Si consideramos los valores de d₆₀ y d₁₀ de los relaves, que se presentaron en la **Tabla 20**, del acápite de caracterización granulométrica, se puede obtener que el valor promedio de los valores de d₆₀ de todas las muestras obtenidas es de 81.8 micrones; mientras que, el de d₁₀ de 6.4 micrones. Además, tomando en cuenta en valor promedio de las densidades real y aparente de las muestras, se determina un valor de índice de vacío de 0.413, se puede establecer que **Figura 40**

- El valor de la conductividad hidráulica promedio sería de **7,98E⁻⁰⁶ cm/seg**
- La capacidad máxima de almacenamiento de **160 cm de H₂O**; es decir, por debajo de los 1000 cm de H₂O, valor recomendado para uso de material fino en la cobertura seca.

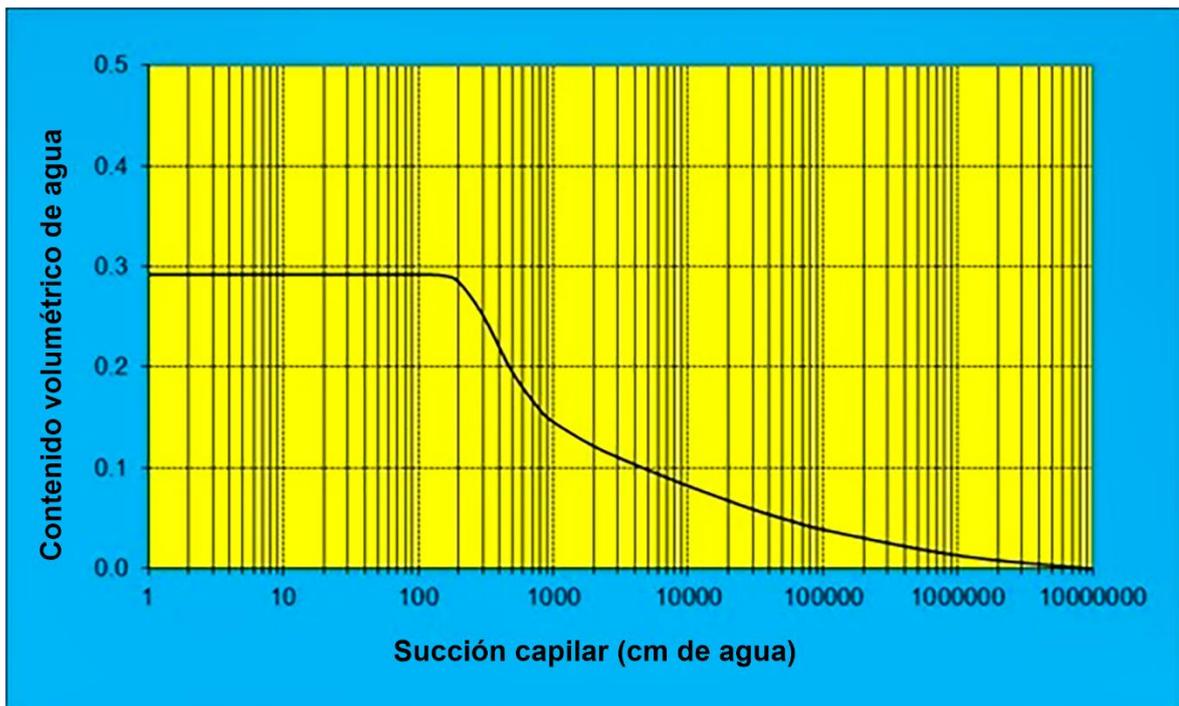


Figura 40. Resultados del MK-Modell

Utilizando datos de las características geotécnicas de los relaves estudiados

Fuente: Elaboración propia

Una remolienda, permitiría disminuir los valores del d_{60} y d_{10} de los relaves, de manera que se pueda generar un porcentaje mayor de limo, y hacer que el residuo sea apto para su uso como cobertura seca, además, por otra parte, favorecer al proceso de la disolución del Au y azufre remanentes.

De acuerdo a la aplicación del paquete MK Modell, se recomienda alcanzar en la remolienda valores de d_{60} y d_{10} de 40 y 2 micrones, respectivamente. Bajo esas condiciones de remolienda, mediante el MK-Modell en la **Figura 41**, se pudo establecer que:

- El valor de la conductividad hidráulica promedio sería de $9,05E^{-07}$ cm/seg

- La capacidad máxima de almacenamiento de **1000 cm de H₂O**; es decir, apto para uso de material fino en la cobertura seca.

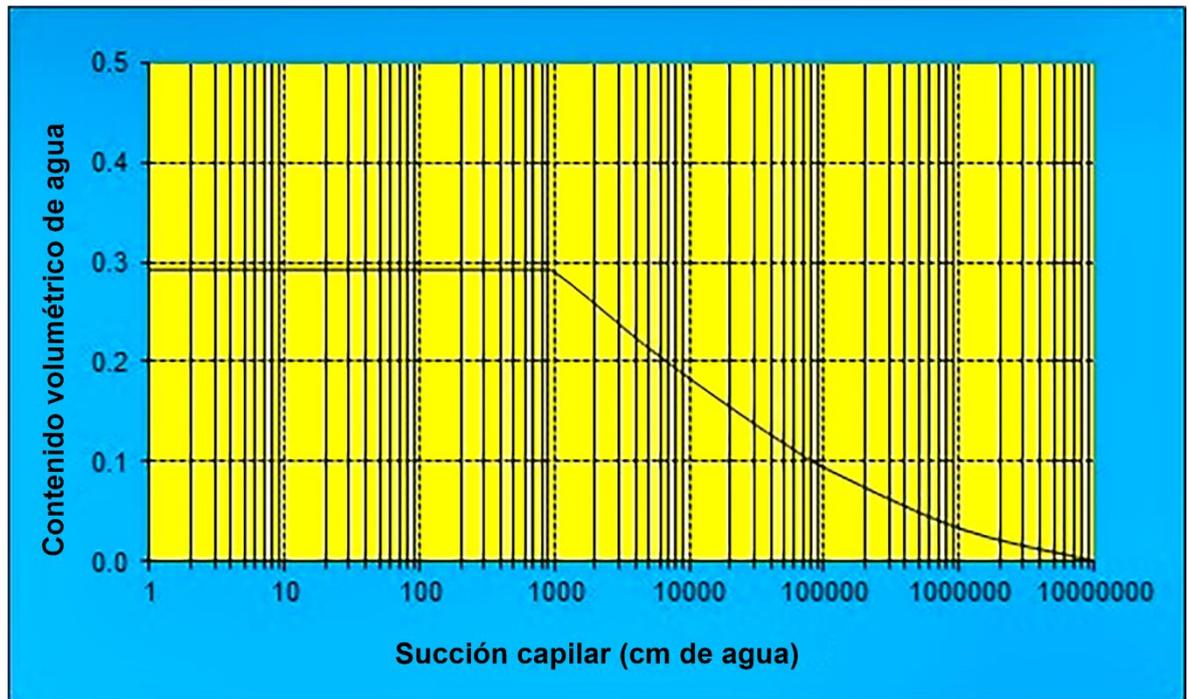


Figura 41. Resultados del MK-Modell modificando tamaño de grano.

Aplicado a los datos de las características geotécnicas de los relaves con remolienda

Fuente: Elaboración propia

Finalmente, el flujograma siguiente, muestra la propuesta técnica del reprocesamiento por cloruración de los relaves generados en el tratamiento metalúrgico por amalgamación como alternativa de remediación ambiental.

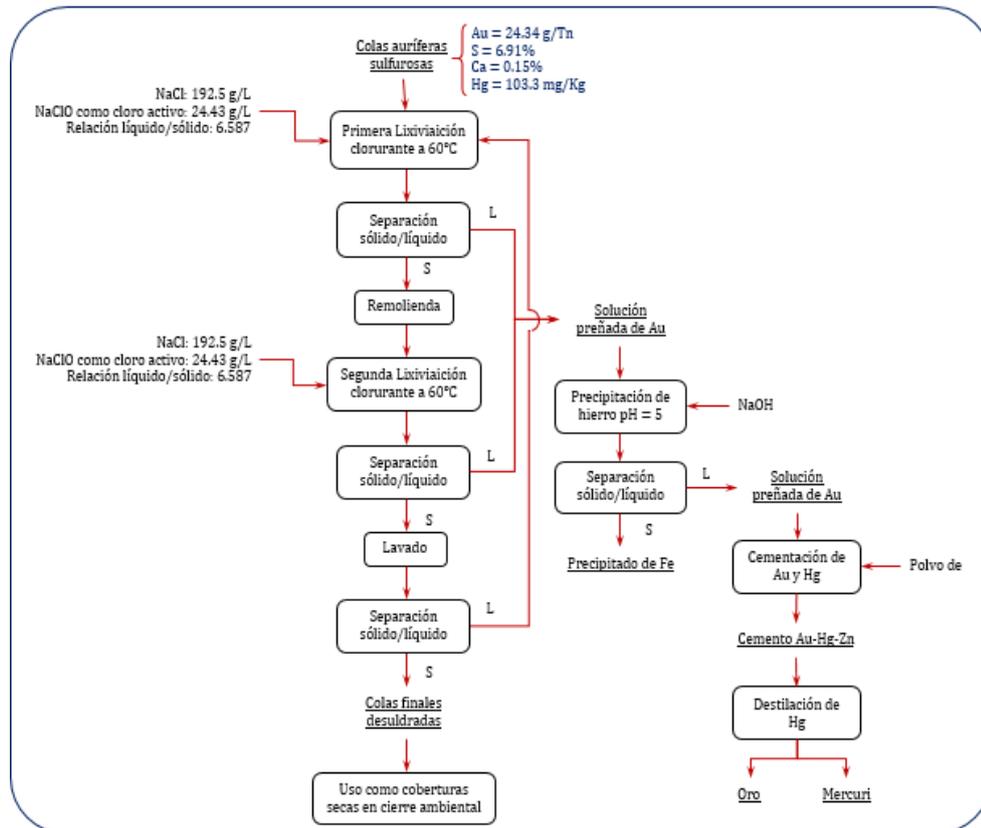


Figura 42. Propuesta técnica para el reprocesamiento por cloruración Presentada como alternativa de remediación ambiental

Fuente: Elaboración propia

CONCLUSIONES

De los datos y resultados obtenidos en el estudio de este proyecto de investigación se concluye lo siguiente:

Teniendo en cuenta todos los análisis realizados en la caracterización del mineral, la granulometría presentada por estos residuos se puede implementar un proceso gravimétrico para concentrar el oro grueso y así disminuir la cantidad de mercurio a utilizar, sin embargo, al realizar una remolienda y disminuir el tamaño de grano favoreciendo la liberación del y el posterior uso de este residuo como cobertura seca, por análisis químico se sabe que el contenido de azufre es de 6% y la ley del material es de 17g /t, debido a este contenido de oro, hace justificable el proceso de lixiviación. El análisis de DRX mostro que la pirrotita es el componente mineral predominante y la caracterización geoquímica de las muestras estudiadas son altamente generadoras de DAR; debido a que el valor del NNP se encuentra por debajo de $-20 \text{ Kg CaO}_3/\text{t}$ y la relación NP/AP es menor a la unidad.

La evaluación del impacto de los residuos mineros de los relaves del procesamiento metalúrgico por amalgamación en la comunidad minera de Ollachea (CMO), se limitó en principio a determinar la expansión territorial de la Comunidad de Ollachea (CO) y Comunidad Minera Ollachea (CMO) mediante la comparación de imágenes satelitales desde el año 2010 al 2019; una vez confirmado el crecimiento de la actividad minera en la zona, determinar su efecto sobre la calidad de las aguas, basada en la medición de los parámetros físicos-químicos temperatura, pH, conductividad eléctrica y potencial óxido-reducción del río Oscocachi, determinados en visitas de campo. Además, mediante una encuesta realizada la población manifestó la relación de enfermedades gastrointestinales causada por el desarrollo de la minería en la zona. Este estudio establece un nuevo enfoque multidisciplinario de evaluación como también de información institucional del estado y las partes interesadas.

El diseño factorial fraccionado fue utilizado para poder determinar las variables determinantes para la lixiviación clorurante del relave de mineral sulfuroso, y aplicando una herramienta estadística y el diseño factorial completo se conoció las concentraciones de hipoclorito de sodio, cloruro de sodio y la relación sólido/ líquido, que en condiciones óptimas en el proceso se dio la recuperación de oro en 71.49% y la remoción de azufre al 65.86%, por ser insumos de bajo costo llamarán la atención y serán atractivas económicamente a los mineros artesanales y pequeños productores mineros; invitándolos



a cambiar el uso de tecnologías e insumos que sabemos son dañinos al medio ambiente. Es así que se concluye con un diagrama de flujo para la implementación de este proceso de lixiviación Clorurante en colas de molienda de minerales sulfurados en la Comunidad Minera de Ollachea.

Los residuos del proceso de la lixiviación clorurante no son aptos para su uso como cobertura seca debido a que el porcentaje de azufre determinado por el análisis químico es mayor al 1% y de acuerdo a los criterios de ABA estos residuos son generadores de drenaje ácido de roca, una segunda lixiviación podría completar la remoción de azufre persistente en el residuo, volviéndolos químicamente estables para ser usado como alternativa de remediación ambiental.

RECOMENDACIONES

En base a las conclusiones descritas, se recomienda:

- Se recomienda efectuar una segunda etapa de lixiviación, realizando una remolienda, a objeto de evaluar el Au remanente en el residuo, pero sobre todo disminuir la concentración de azufre a por debajo de 1 %, para que el residuo ya no sea generador de DAR.
- Realizar pruebas a nivel semi piloto y piloto con la finalidad de obtener indicadores técnicos que permitan el diseño y dimensionamiento de la planta de tratamiento de relaves.
- Realizar un estudio económico de la propuesta en base a los resultados a obtenerse en las pruebas a nivel semi piloto y piloto.
- En aquellos relaves que tiene un contenido de sulfuros > 4%, se podría estudiar el realizar la desulfurización mediante un proceso gravimétrico para reducir el porcentaje y luego tratarlos por cloruración.

BIBLIOGRAFÍA

- Adams, M. D. (2005). Summary of gold plants and processes. In *Developments in Mineral Processing* (Vol. 15, pp. 994–1013). [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(05\)15041-8](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(05)15041-8)
- Adams, M.D. (2016). Chloride as an Alternative Lixiviant to Cyanide for Gold Ores. In *Gold Ore Processing*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63658-4.00029-3>
- Adams, M D. (2016). Chloride as an Alternative Lixiviant to Cyanide for Gold Ores. In *Gold Ore Processing* (pp. 525–531). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00029-3>
- Adams, Mike D., Liddell, K. S., & Smith, L. A. (2020). Cyanide-free recovery of metals from polymetallic and refractory gold concentrates by the KellGold process. *Hydrometallurgy*, 196(April), 105431. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105431>
- Aduvire, O. (2006a). Drenaje ácido de mina generación y tratamiento. *Instituto Geológico y Minero de España Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente*. Retrieved from http://info.igme.es/SidPDF/113000/258/113258_0000001.pdf
- Aduvire, O. (2006b). *Instituto Geológico y Minero de España*.
- Ahtiainen, R., & Lundström, M. (2019). Cyanide-free gold leaching in exceptionally mild chloride solutions. *Journal of Cleaner Production*, 234, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.197>
- Akindunni, F. F., Gillham, R. W., & Nicholson, R. V. (1991). Numerical simulations to investigate moisture-retention characteristics in the design of oxygen-limiting covers for reactive mine tailings. *Canadian Geotechnical Journal*, 28(3), 446–451. <https://doi.org/10.1139/t91-054>
- Amar, H., Benzaazoua, M., Edahbi, M., Villeneuve, M., Joly, M. A., & Elghali, A. (2021). Reprocessing feasibility of polymetallic waste rock for cleaner and sustainable mining. *Journal of Geochemical Exploration*, 220(September 2020), 106683. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106683>
- Anawar, H. M. (2015). Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and

- climate knowledge. *Journal of Environmental Management*, 158, 111–121.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.045>
- Araya, N., Kraslawski, A., & Cisternas, L. A. (2020). Towards mine tailings valorization: Recovery of critical materials from Chilean mine tailings. *Journal of Cleaner Production*, 263. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121555>
- Aubertin, M., & Bussière, B. (2001). Meeting environmental challenges for mine waste management. *Geotechnical News*, 19(3), 21–26.
- Aubertin, Michel. (1996). *Evaluation en Laboratoire de Barrières Seches a partir de Residus Miners Centre canadien*.
- Aurum, A. (2017). *Recopilación sobre la Metalurgia del Oro*.
- Avraamides, J. (1982). Prospects for alternative leaching systems for gold: a review. *Carbon-in-Pulp Technology for the Extraction of Gold*, 369–391.
- Aylmore, M. G. (2016a). Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. In *Gold Ore Processing*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63658-4.00027-x>
- Aylmore, M. G. (2016b). Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. In *Gold Ore Processing* (pp. 447–484). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00027-X>
- Azizitorghabeh, A., Wang, J., Ramsay, J. A., & Ghahreman, A. (2021, January 1). A review of thiocyanate gold leaching – Chemistry, thermodynamics, kinetics and processing. *Minerals Engineering*, Vol. 160, p. 106689.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106689>
- Baghalha, M. (2007). Leaching of an oxide gold ore with chloride/hypochlorite solutions. In *International Journal of Mineral Processing - INT J MINER PROCESS* (Vol. 82). <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.09.001>
- Beiza, L., Quezada, V., Melo, E., & Valenzuela, G. (2019). Electrochemical behaviour of chalcopirite in chloride solutions. *Metals*, 9(1), 1–12.
<https://doi.org/10.3390/met9010067>
- Blanco, W., & Zamora, G. (2020). Estudio del comportamiento de relaves en la lixiviación de plata con hipoclorito de sodio y cloruro de sodio. *Revista*

- Metalúrgica UTO*, 5–15.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Plante, B., & Bussiere, B. (2015). A quantitative approach for the estimation of the “fizz rating” parameter in the acid-base accounting tests: A new adaptation of the Sobek test. *Journal of Geochemical Exploration*, 153, 53–65. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.03.003>
- Brandon, N. P., Francis, P. A., Jeffrey, J., Kelsall, G. H., & Yin, Q. (2001). Thermodynamics and electrochemical behaviour of Hg-S-Cl-H₂O systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 497(1–2), 18–32. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00445-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00445-9)
- BRENT HISKEY, J., & ATLURI, V. P. (1988). Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 4(1–2), 95–134. <https://doi.org/10.1080/08827508808952634>
- Bussière, B., Aubertin, M., & Chapuis, R. P. (2003). The behavior of inclined covers used as oxygen barriers. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(3), 512–535. <https://doi.org/10.1139/t03-001>
- Candeias, C., Ávila, P., Coelho, P., & Teixeira, J. P. (2019). Mining activities: Health impacts. In *Encyclopedia of Environmental Health* (2nd ed.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11056-5>
- Chapuis, R. P., Chenaf, D., Bussière, B., Aubertin, M., & Crespo, R. (2001). A user’s approach to assess numerical codes for saturated and unsaturated seepage conditions. *Canadian Geotechnical Journal*, 38(5), 1113–1126. <https://doi.org/10.1139/t01-055>
- Chen, H., He, J., Zhu, L., Liu, B., Zhou, K., Xu, J., & Guo, C. (2022). Eco-friendly oxidation leaching from chalcopyrite powder and kinetics assisted by sodium chloride in organic acid media. *Advanced Powder Technology*, 33(5), 103547. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103547>
- Chopard, A., Marion, P., Mermillod-Blondin, R., Plante, B., & Benzaazoua, M. (2019). Environmental Impact of Mine Exploitation: An Early Predictive Methodology Based on Ore Mineralogy and Contaminant Speciation. *Minerals*, 9(7). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/min9070397>

- Cortés Castillo, C. E. (2017). *Determinación de mercurio orgánico e inorgánico en muestras ambientales*. 97. Retrieved from <http://bdigital.unal.edu.co/59820/1/52352227.2017.pdf>
- De Carvalho, F. A., Resende, A., & Leão, V. A. (2018). Gold Leaching by Sodium Chloride and Calcium Hypochlorite Solutions: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy. *Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy*, 1787–1796. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_148
- Demers, B., & Haile, G. (2003). Management of tailings stabilized by lime and cement at Canadian electrolytic zinc, Valleyfield, Quebec. *Proceedings of Sudbury*.
- Dold, B. (2017). Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 120–132. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.014>
- Dold, B. (2020). Sourcing of critical elements and industrial minerals from mine waste – The final evolutionary step back to sustainability of humankind? *Journal of Geochemical Exploration*, 219(August), 106638. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106638>
- Dold, B., & Fontboté, L. (2001). Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1–3), 3–55.
- Donato, D., & Overdeest, N. D. (2016). Approaches to Cyanide Code Compliance for Tailings Storage Facilities. In *Gold Ore Processing* (pp. 207–217). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63658-4.00013-x>
- Egiebor, N. O., & Oni, B. (2007). Acid rock drainage formation and treatment: a review. *Technology*, (17), 47–62. <https://doi.org/10.1002/apj.057>
- Erguler, Z. A., & Kalyoncu Erguler, G. (2015). The effect of particle size on acid mine drainage generation: Kinetic column tests. *Minerals Engineering*, 76, 154–167. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.002>
- Esdale, L. J., & Chalker, J. M. (2018). The Mercury Problem in Artisanal and Small-Scale Gold Mining. *Chemistry - A European Journal*, 24(27), 6905–6916.

- <https://doi.org/10.1002/chem.201704840>
- Falagán, C., Grail, B. M., & Johnson, D. B. (2017). New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. *Minerals Engineering*, 106, 71–78.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.008>
- Fan, Y., Liu, Y., Niu, L., Zhang, W., & Zhang, T. an. (2021). High purity metal lead recovery from zinc direct leaching residue via chloride leaching and direct electrolysis. *Separation and Purification Technology*, 263(December 2020), 118329. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118329>
- García Arbeláez, C., Rodríguez Vargas, P., Pinto Martínez, E., Peña Niño, J., Cabrera Leal, M., Arciniegas Rojas, L., ... Escolar González, A. (2017). *El Convenio de Minamata. Así Actua Colombia frente al Mercurio*. 63. Retrieved from http://d2ouvy59p0dg6k.cloudfront.net/downloads/convenio_de_minamata__asi_actua_colombia_frente_al_mercurio.pdf
- Garnovskii, A., & Sadimenko, A. (2001). Reactividad de compuestos de coordinación. *Ciencia UANL*, 4(4).
- Gerson, A. R., Rolley, P. J., Davis, C., Feig, S. T., Doyle, S., & Smart, R. S. C. (2019). Unexpected Non-acid Drainage from Sulfidic Rock Waste. *Scientific Reports*, 9(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40357-4>
- Guseva, O., Opitz, A. K. B., Broadhurst, J. L., Harrison, S. T. L., & Becker, M. (2021). Characterisation and prediction of acid rock drainage potential in waste rock: Value of integrating quantitative mineralogical and textural measurements. *Minerals Engineering*, 163(January), 106750.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106750>
- Gyamfi, O., Sørensen, P. B., Darko, G., Ansah, E., Vorkamp, K., & Bak, J. L. (2021). Contamination, exposure and risk assessment of mercury in the soils of an artisanal gold mining community in Ghana. *Chemosphere*, 267.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128910>
- Harjanto, S., Pratama, F. W., Lazuardiyani, A., Taris, M., & Salam, M. Y. (2019). Additional of NaCl on Chloride Leaching of Gold Ore from Indonesian Artisanal Mining. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 515(1).

- <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/515/1/012032>
- Hasab, M. G., Raygan, S., & Rashchi, F. (2013). Chloride – hypochlorite leaching of gold from a mechanically activated refractory sulfide concentrate. *Hydrometallurgy*, 138, 59–64.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.013>
- Hashemzadeh, M., & Liu, W. (2020). The response of sulfur chemical state to different leaching conditions in chloride leaching of chalcocite. *Hydrometallurgy*, 192(September 2019), 105245. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105245>
- Havlík, T. (2008). *Hydrometallurgy - CAP 8*.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1533/9781845694616.242>
- Hernández-Sampieri, R., & Torres, C. P. M. (2018). *Metodología de la investigación* (Vol. 4). McGraw-Hill Interamericana México^ eD. F DF.
- Hilson, G., & Monhemius, A. J. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*, 14, 1158–1167. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.005>
- Hudson-Edwards, K. A., Jamieson, H. E., & Lottermoser, B. G. (2011). Mine wastes: Past, present, future. *Elements*, 7(6), 375–380.
<https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.375>
- Huebra, M., Elizalde, M. P., & Almela, A. (2003). *Hg (II) extraction by LIX 34 . Mercury removal from sludge*. 68, 33–42.
- Javadi, A. (2015). *Sulphide Minerals: Surface Oxidation and Selectivity in Complex Sulphide Ore Flotation*.
- Jouini, M., Perrin, M., & Coudert, L. (2021). Chemical Leaching of Inactive Gold Mine Tailings as a Secondary Source of Cobalt and Nickel—A Preliminary Case Study. *Minerals, Metals and Materials Series*, 179–194. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65647-8_15
- Kefeni, K. K., Msagati, T. A. M., & Mamba, B. B. (2017a). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, 151, 475–493.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>

- Kefeni, K. K., Msagati, T. A. M., & Mamba, B. B. (2017b). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, 151, 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>
- Kelsall, G. H., Welham, N. J., & Diaz, M. A. (1993). Thermodynamics of Cl-H₂O, Br-H₂O, I-H₂O, Au-Cl-H₂O, Au-Br-H₂O and Au-I-H₂O systems at 298 K. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 361(1–2), 13–24. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)87034-S](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)87034-S)
- Kianinia, Y., Khalesi, M., Abdollahy, M., Hefter, G., Senanayake, G., Hnedkovsky, L., ... Shahbazi, M. (2018). Predicting Cyanide Consumption in Gold Leaching: A Kinetic and Thermodynamic Modeling Approach. *Minerals*, 8(3), 110. <https://doi.org/10.3390/min8030110>
- Kim, E., & Osseo-Asare, K. (2012). Dissolution windows for hydrometallurgical purification of metallurgical-grade silicon to solar-grade silicon: Eh-pH diagrams for Fe silicides. *Hydrometallurgy*, 127–128, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.05.013>
- Kim, E., Roosen, J., Horckmans, L., Spooren, J., Broos, K., Binnemans, K., ... Quaghebeur, M. (2020). Process development for hydrometallurgical recovery of valuable metals from sulfide-rich residue generated in a secondary lead smelter. *Hydrometallurgy*, 169(April 2017), 589–598. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.002>
- Kinnunen, P. H. M., & Kaksonen, A. H. (2019). Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization. *Journal of Cleaner Production*, 228, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.171>
- Klein, C., & Cornelius Jr, S. (2018). *Manual de mineralogía: Vol. 2* (Vol. 2). Reverté.
- Kossoff, D., Dubbin, W. E., Alfredsson, M., Edwards, S. J., Macklin, M. G., & Hudson-Edwards, K. A. (2014). Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochemistry*, 51, 229–245. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010>
- Kumar, M., Zeyad, M. T., Choudhary, P., Paul, S., Chakdar, H., & Singh Rajawat, M. V. (2020). *Chapter 26 - Thiobacillus* (N. Amaresan, M. Senthil Kumar, K.

- Annapurna, K. Kumar, & A. B. T.-B. M. in A.-E. Sankaranarayanan, Eds.).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823414-3.00026-5>
- Kuri Kullu SA, C. M. (2012). *Estudio de Impacto ambiental del proyecto Ollachea Minera Kuri Kullu SA (MKK)*.
- Leermakers, M., Baeyens, W., Quevauviller, P., & Horvat, M. (2005). Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(5), 383–393.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.01.001>
- Lei, C., Yan, B., Chen, T., Wang, X. L., & Xiao, X. M. (2018). Silver leaching and recovery of valuable metals from magnetic tailings using chloride leaching. *Journal of Cleaner Production*, 181, 408–415.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.243>
- Li, H., Yin, S., Li, S., Zhang, L., Peng, J., & Yang, K. (2019). Investigation on the recovery of gold from pretreated cyanide tailings using chlorination leaching process. *Separation Science and Technology*, 09(07), 1–9.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1708108>
- Ljubetic, K., & Liu, W. (2022a). Kinetic limitations of gold leaching in ferric chloride media Part I: Batch reactor studies. *Minerals Engineering*, 178(January), 107397.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107397>
- Ljubetic, K., & Liu, W. (2022b). Kinetic limitations of gold leaching in ferric chloride media Part III: Comparison of kinetics in batch leaching and electrochemical studies. *Minerals Engineering*, 179(February), 107456.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107456>
- Lottermoser, B., Parbhakar -Fox, A., Hartner, R., Berry, R. F., & Noble, T. L. (2016). Prediction of Acid Rock Drainage from Automated Mineralogy. In *Environmental Indicators in Metal Mining* (pp. 139–156).
https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-42731-7_8
- Lusilao-Makiese, J. G., Tessier, E., Amouroux, D., Tutu, H., Chimuka, L., Weiersbye, I., & Cukrowska, E. M. (2016). Mercury speciation and dispersion from an active gold mine at the West Wits area, South Africa. *Environmental Monitoring and*

- Assessment*, 188(1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-5059-4>
- Mäkinen, J., Salo, M., Khoshkhoo, M., Sundkvist, J. E., & Kinnunen, P. (2020). Bioleaching of cobalt from sulfide mining tailings; a mini-pilot study. *Hydrometallurgy*, 196. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105418>
- Mancini, L., & Sala, S. (2018). Social impact assessment in the mining sector: Review and comparison of indicators frameworks. *Resources Policy*, 57(April 2017), 98–111. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2018.02.002>
- Maqsood, A., Diaby, S., & Mbonimpa, M. (2021). Evaluation of mine site reclamation performance using physical models: Case of Ity mine (Ivory coast). *Journal of African Earth Sciences*, 176(January). <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2021.104110>
- Marsden, Joh, & House, A. (2006). *THE CHEMISTRY OF GOLD EXTRACTION* (Society fo).
- Marsden, John, & House, I. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction*.
- Misari Chuquipoma, F. (2016). Tecnología De La Lixiviación Bacteriana De Minerales. In *BIOLIXIVIACIÓN Tecnología de la Lixiviación Bacteriana de Minerales Fidel*. Retrieved from https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro_documental/mineria/Documentos/Publicaciones/Biolixiviacion.pdf
- Moodley, I., Sheridan, C. M., Kappelmeyer, U., & Akcil, A. (2018). Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. *Minerals Engineering*, 126(August), 207–220. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.08.008>
- Naidu, G., Ryu, S., Thiruvkatachari, R., Choi, Y., Jeong, S., & Vigneswaran, S. (2019). A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. *Environmental Pollution*, 247, 1110–1124. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.085>
- Nam, K. S., Jung, B. H., An, J. W., Ha, T. J., Tran, T., & Kim, M. J. (2008). Use of chloride–hypochlorite leachants to recover gold from tailing. *International Journal of Mineral Processing*, 86(1), 131–140.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.12.003>
- Niane, B., Guédron, S., Feder, F., Legros, S., Ngom, P. M., & Moritz, R. (2019). Impact of recent artisanal small-scale gold mining in Senegal: Mercury and methylmercury contamination of terrestrial and aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment*, 669, 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.108>
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W., & Reardon, E. J. (1988). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), 1077–1085. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90262-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90262-1)
- Nicol, M. J., Fleming, C. a, & Paul, R. L. (1992). The Chemistry of the Extraction of Gold. *The Extractive Metallurgy of Gold*, 831–905.
- Nyhan, J. W. (2005). A seven-year water balance study of an evapotranspiration landfill cover varying in slope for semiarid regions. *Vadose Zone Journal*, 4(3), 466–480.
- Ofori-sarpong, G., & Amankwah, R. K. (2019). Acid Drainage Potential of Rocks in South-Western Ghana. *International Journal of Enviromental Protection and Policy*, 7(1), 9–16. <https://doi.org/10.11648/j.ijepp.20190701.12>
- Osores Plenge, F., Rojas Jaimes, J., & Manrique Lara Estrada, C. (2012). Minería informal e ilegal y contaminación con mercurio en Madre de Dios: un problema de salud pública. *Acta Médica Peruana*, 29(1), 38–42.
- Ouangrawa, M., Aubertin, M., Molson, J. W., Bussière, B., & Zagury, G. J. (2010). Preventing acid mine drainage with an elevated water table: Long-term column experiments and parameter analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213(1), 437–458.
- Parbhakar-Fox, A., & Lottermoser, B. G. (2015). A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Minerals Engineering*, 82, 107–124. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.015>
- Park, I., Tabelin, C. B., Jeon, S., Li, X., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere*, 219, 588–606. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.053>

- Peña-carpio, E., & Menéndez-aguado, J. M. (2016). *Environmental study of gold mining tailings in the Ponce Enriquez mining area (Ecuador) Estudio de las colas de tratamiento de oro de la explotación minera en Ponce Enríquez (Ecuador) desde una perspectiva ambiental*. 83(195), 237–245.
- Pirrone, N., & Mason, R. (2009). Mercury fate and transport in the global atmosphere: Emissions, measurements and models. *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*, 1–637.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-93958-2>
- PNUMA. (2013). Proposed medium-term strategy for the period 2014–2017. *Governing Council of the United Nations Environment Programme*, 1–17. Retrieved from <http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/10609/K1350046.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Rocha-Román, L., Olivero-Verbel, J., & Caballero-Gallardo, K. R. (2018). Impacto de la minería del oro asociado con la contaminación por mercurio en suelo superficial de san martín de loba, sur de bolívar (Colombia). *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 34(1), 93–102.
<https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.01.08>
- Ruehlmann, J., & Körschens, M. (2020). Soil particle density as affected by soil texture and soil organic matter: 2. Predicting the effect of the mineral composition of particle-size fractions. *Geoderma*, 375(July), 114543.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114543>
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J. L., Bijmans, M. F. M., & Stams, A. J. M. (2014). Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 269(3), 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.032>
- Scanlon, B. R., Reedy, R. C., Keese, K. E., & Dwyer, S. F. (2005). Evaluation of Evapotranspirative Covers for Waste Containment in Arid and Semiarid Regions in the Southwestern USA. *Vadose Zone Journal*, 4(1), 55–71.
<https://doi.org/10.2113/4.1.55>
- Senanayake, G. (2004). Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications. *Minerals Engineering*, 17(6), 785–801.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.01.008>

- Skousen, J. G., Ziemkiewicz, P. F., & McDonald, L. M. (2019). Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *Extractive Industries and Society*, 6(1), 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2018.09.008>
- Skousen, J., Zipper, C. E., Rose, A., Ziemkiewicz, P. F., Nairn, R., McDonald, L. M., & Kleinmann, R. L. (2017). Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water and the Environment*, 36(1), 133–153. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>
- Sobek, A. A. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils*. Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and
- 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), 193–247.
- Srichandan, H., Mohapatra, R. K., Parhi, P. K., & Mishra, S. (2019). Bioleaching approach for extraction of metal values from secondary solid wastes: A critical review. *Hydrometallurgy*, 189(July), 105122. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105122>
- Stewart, W. A., Miller, S. D., & Smart, R. (2006). Advances in acid rock drainage (ARD) characterisation of mine wastes. *7th International Conference on Acid Rock Drainage 2006, ICARD - Also Serves as the 23rd Annual Meetings of the American Society of Mining and Reclamation*, 3, 2098–2119. <https://doi.org/10.21000/jasmr06022098>
- Uno, Y., Kaneeda, T., & Yokomiso, S. (1993). Bio-Machining of Metals by Bacteria *Thiobacillus Ferrooxidans*. *International Progress in Precision Engineering*, 290–301. <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-9484-1.50034-8>
- Velenturf, A. P. M., Archer, S. A., Gomes, H. I., Christgen, B., Lag-Brotons, A. J., & Purnell, P. (2019). Circular economy and the matter of integrated resources. *Science of the Total Environment*, Vol. 689, pp. 963–969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.449>
- Verburg, R., Bezuidenhout, N., Chatwin, T., & Ferguson, K. (2009). The Global Acid

- Rock Drainage Guide (GARD Guide). *Mine Water and the Environment*, 28(4), 305. <https://doi.org/10.1007/s10230-009-0078-4>
- Vifials, J. (1995). *Kinetics of the aqueous chlorination of gold in suspended particles*. 38, 125–147. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)94407-N](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)94407-N)
- Wang, J., Xia, J., & Feng, X. (2017). Screening of chelating ligands to enhance mercury accumulation from historically mercury-contaminated soils for phytoextraction. *Journal of Environmental Management*, 186, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.031>
- Winand, R. (1991). Chloride hydrometallurgy *. *Hydrometallurgy*, 27. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90055-Q](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90055-Q)
- Yanful, E. K., Simms, P. H., & Payant, S. C. (1999). Soil Covers for Controlling Acid Generation in Mine Tailings: a Laboratory Evaluation of the Physics and Geochemistry. *Water, Air, and Soil Pollution*, 114(3), 347–375. <https://doi.org/10.1023/A:1005187613503>
- Yanuar, E., & Suprpto. (2015). Leaching and Adsorption of Gold from Lape-Sumbawa Rocks (Indonesia) by Hypochlorite-Chloride. *Procedia Chemistry*, 17, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.134>
- Zamora, G., Blanco, W., & Hinojosa, O. (2019). Economía Circular En Minería : Procesamiento de desmontes como alternativa de remediación ambiental. *Revista de Medio Ambiente y Minería*, 4(2), 3–15. Retrieved from http://www.scielo.org.bo/scielo.php?pid=S2519-53522019000200001&script=sci_arttext
- Zhang, W., & Cheng, C. Y. (2007). *Manganese metallurgy review . Part I : Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide*. 89, 137–159. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.08.010>
- Zhao, Y., Zang, L., Li, Z., & Qin, J. (2012). Discussion on the Model of Mining Circular Economy. *Energy Procedia*, 16, 438–443. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.071>
- Zheng, S., Wang, Y., & Chai, L. (2006). Research status and prospect of gold leaching in alkaline thiourea solution. *Minerals Engineering*, 19(13), 1301–1306.



<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.12.009>

Zhong, S., & Li, Y. (2019). An improved understanding of chalcopyrite leaching kinetics and mechanisms in the presence of NaCl. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(4), 3487–3494. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.020>

Zhou, X., Liao, C., Wang, Y., & Zhu, Y. (2021). Constructing the Pourbaix diagram of Fe-Cl-H₂O ternary system under supercritical water conditions. *Electrochimica Acta*, 377, 138075. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138075>

Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., Brant, D. L., Sterner, P. L., & Lovett, R. J. (1997). Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels. *Journal of Environmental Quality*, 26(4), 1017–1024.

<https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600040013x>



ANEXOS

Anexo 1: Pesado de muestras en el Laboratorio.



Anexo 2. Homogenización de material de la CMO



Anexo 3. Muestreo por cortador de rifles para pruebas de lixiviación



Anexo 4. Pulverización de muestras para análisis químico y mineralógico.



Anexo 5. Pruebas de Lixiviación en sistema abierto.



Anexo 6. Reactor de lixiviación en sistema abierto



Anexo 7. a) Instalación del reactor del sistema cerrado.

b) Muestras de lixiviados para análisis químico.



Anexo 8. Resultado de laboratorio 1.



FACULTAD NACIONAL DE INGENIERIA
CARRERA DE METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES
LABORATORIO DE RAYOS X



REPORTE/INFORME XRD

Fecha de recepción: 26/01/2022..... INFORME N° : SPEC 004 – 2022
Fecha de respuesta: 27 enero 2022..... MUESTRA Nro315.....
ANALISIS POR: ...Minerales..... CLIENTE: RUTH MEZA.....
NUMERO DE CLIENTE..... CANTIDAD1 Sobre.....
FILE: Spec 315..... CODIGO MUESTRA: Z4-KUM.....

ASPECTOS FISICOS

Nro de Muestra	Color	Tipo
Spec 315	Gris	Mineral

PREPARACION

- Se utilizó 1-2 gramos de muestra.

OBSERVACIONES:

RESULTADOS:

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*	96-500-0036	Quartz	Si3.00 O6.00
*	96-210-4740	Pyrrhotite 4C	Fe28.00 S32.00
*	96-900-0371	Eucryptite	Si12.00 Al12.00 Li12.00 O48.00
*	96-900-2780	Montmorillonite	Al4.00 Si8.00 O24.00 Ca1.00

Ing. Luis D. Siles T.
Jefe de Lab. Rayos X

27 de enero 2021

(*) Nota: la formula esta dada por la base de datos utilizada

Anexo 9. Resultado de laboratorio 2.



FACULTAD NACIONAL DE INGENIERIA
CARRERA DE METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES
LABORATORIO DE RAYOS X



REPORTE/INFORME XRD

Fecha de recepción: 26/01/2022..... INFORME N° : SPEC 005 – 2022
Fecha de respuesta: 27 enero 2022..... MUESTRA Nro339.....
ANALISIS POR: ...Minerales..... CLIENTE: RUTH MEZA.....
NUMERO DE CLIENTE..... CANTIDAD1 Sobre.....
FILE: Spec 339..... CODIGO MUESTRA: CMD-3.....

ASPECTOS FISICOS

Nro de Muestra	Color	Tipo
Spec 339	Gris	Mineral

PREPARACION

- Se utilizó 1-2 gramos de muestra.

OBSERVACIONES:

RESULTADOS:

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*	96-901-3322	Quartz	Si3.00 O6.00
*	96-210-4740	Pyrrhotite 4C	Fe28.00 S32.00
*	96-900-0371	Eucryptite	Si12.00 Al12.00 Li12.00 O48.00
*	96-900-3400	Pyroxene-ideal	Al4.00 Li4.00 Si8.00 O24.00

Ing. Luis D. Siles T.
Jefe de Lab. Rayos X

27 de enero 2021

(*) Nota: la formula esta dada por la base de datos utilizada

Anexo 10. Resultado de laboratorio 3.



FACULTAD NACIONAL DE INGENIERIA
CARRERA DE METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES
LABORATORIO DE RAYOS X



REPORTE/INFORME XRD

Fecha de recepción: 26/01/2022..... INFORME N° : SPEC 001 – 2022
Fecha de respuesta: 27 enero 2022..... MUESTRA Nro312.....
ANALISIS POR: ...Minerales..... CLIENTE: RUTH MEZA.....
NUMERO DE CLIENTE..... CANTIDAD1 Sobre.....
FILE: Spec 312..... CODIGO MUESTRA: ZI-HUA.....

ASPECTOS FISICOS

Nro de Muestra	Color	Tipo
Spec 312	Gris	Mineral

PREPARACION

- Se utilizó 1-2 gramos de muestra.

OBSERVACIONES:

RESULTADOS:

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula (*)
*	96-101-1160	Quartz low	Si6.00 O6.00
*	96-900-0660	Iron	Fe2.00
*	96-900-2492	Franklinite	Fe16.16 Zn7.84 O32.00
*	96-101-1179	Pyrrhotite 1T subcell	Fe1.90 S2.10
*	96-900-1059	Muscovite	K4.00 Al11.63 Si12.37 O40.00

Ing. Luis D. Siles T.
Jefe de Lab. Rayos X

27 de enero 2021

(*) Nota: la formula esta dada por la base de datos utilizada

Anexo 11. Resultado de laboratorio 4.



FACULTAD NACIONAL DE INGENIERIA
CARRERA DE METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES
LABORATORIO DE RAYOS X



REPORTE/INFORME XRD

Fecha de recepción: 26/01/2022..... INFORME N° : SPEC 003 – 2022
Fecha de respuesta: 27 enero 2022..... MUESTRA Nro314.....
ANALISIS POR: ...Minerales..... CLIENTE: RUTH MEZA.....
NUMERO DE CLIENTE..... CANTIDAD1 Sobre.....
FILE: Spec 314..... CODIGO MUESTRA: Z3-MIN.....

ASPECTOS FISICOS

Nro de Muestra	Color	Tipo
Spec 314	Gris	Mineral

PREPARACION

- Se utilizó 1-2 gramos de muestra.

OBSERVACIONES:

RESULTADOS:

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*	96-101-1160	Quartz low	Si6.00 O6.00
*	96-901-3482	Iron	Fe2.00
*	96-900-2491	Franklinite	Fe16.16 Zn7.84 O32.00
*	96-900-3512	Dolomite	Ca3.00 Mg3.00 C6.00 O18.00
*	96-900-9692	Claudeteite II	As8.00 O12.00
*	96-900-4412	Muscovite	Al7.72 Si15.09 K3.58 O48.00

Ing. Luis D. Siles T.
Jefe de Lab. Rayos X

27 de enero 2021

(*)Nota: la formula esta dada por la base de datos utilizada

Anexo 12. Resultado de laboratorio 5.



FACULTAD NACIONAL DE INGENIERIA
CARRERA DE METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES
LABORATORIO DE RAYOS X



REPORTE/INFORME XRD

Fecha de recepción: 26/01/2022..... INFORME N° : SPEC 002 – 2022
Fecha de respuesta: 27 enero 2022..... MUESTRA Nro313.....
ANALISIS POR: ...Minerales..... CLIENTE: RUTH MEZA.....
NUMERO DE CLIENTE..... CANTIDAD1 Sobre.....
FILE: Spec 313..... CODIGO MUESTRA: Z2-BAL.....

ASPECTOS FISICOS

Nro de Muestra	Color	Tipo
Spec 313	Gris	Mineral

PREPARACION

- Se utilizó 1-2 gramos de muestra.

OBSERVACIONES:

RESULTADOS:

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*	96-500-0036	Quartz	Si3.00 O6.00
*	96-901-3485	Iron	Fe2.00
*	96-210-4740	Pyrrhotite 4C	Fe28.00 S32.00
*	96-900-0371	Eucryptite	Si12.00 Al12.00 Li12.00 O48.00

Ing. Luis D. Siles T.
Jefe de Lab. Rayos X

27 de enero 2021

(*) Nota: la formula esta dada por la base de datos utilizada