

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

Extracción de oro a partir de la lixiviación con tiourea

Keyla Elizabeth López Tanguila

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniería Química

Quito, 28 de julio de 2020

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

Extracción de oro a partir de la lixiviación con tiourea

Keyla Elizabeth López Tanguila

Nombre del profesor, Título académico

Cesar Zambrano, Ph. D.

Quito, 28 de julio de 2020

DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Nombres y apellidos: Keyla Elizabeth López Tanguila

Código: 00128226

Cédula de identidad: 1600838385

Lugar y fecha: Quito, julio de 2020

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>.

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra el avance de las técnicas de extracción de oro enfocado en la lixiviación con tiourea. Se hace una comparación entre la lixiviación con tiourea y la lixiviación con cianuro para la extracción y recuperación de metales preciosos, tales como: el oro y la plata. Los datos obtenidos de la literatura muestran que hay una mayor extracción de oro en la lixiviación de tiourea que varía del 80% al 95% de recuperación. Por lo tanto, se concluye que la lixiviación con tiourea es más ventajosa en comparación con la lixiviación de cianuración, sobre todo cuando se usan agentes oxidantes añadidos a la solución del agente quelante, como es el sulfato férrico. Esta sal reduce el consumo de tiourea y el tiempo de extracción de oro.

Palabras clave: lixiviación, tiourea, estabilizadores, cianuro, extracción de oro, sulfato férrico.

ABSTRACT

This paper aims to show the progress of gold extraction techniques focused on thiourea leaching. A comparison is made between thiourea leaching and cyanide leaching for the extraction and recovery of precious metals such as gold and silver. Data from the literature show that there is increased gold and silver extraction in the thiourea leach of 80-95% recovery. Therefore, it is concluded that thiourea leaching is more advantageous compared to cyanide leaching, especially when oxidizing agents added to the chelating agent solution, such as ferric sulfate, are used. This salt reduces thiourea consumption and gold extraction time.

Key words: leaching, thiourea, stabilizers, cyanide, gold extraction, ferric sulfate.

TABLA DE CONTENIDO

Introducción	10
Historia de la minería aurífera en el Ecuador	10
Potencial minero del Ecuador actual.....	11
Estado del arte	14
Métodos para la extracción de metales preciosos.....	14
Método hidrometalúrgico.	14
Método pirometalúrgico.	16
Problemas de extracción de metales preciosos.....	17
Lixiviación con tiourea.....	17
Condiciones de proceso de tiourea.....	18
Estabilizadores de la tiourea.	19
Lixiviación con cianuro.....	20
Justificación.....	21
Objetivos.....	22
Objetivo general.....	22
Objetivos específicos	22
Investigaciones Reportadas en la Literatura Reciente.....	22
Extracción de metales preciosos	22
Extracción de oro y plata de un mineral de oro turco a través de la lixiviación de tiourea.	23
Comparación de cianuro y tiourea como agentes lixiviantes de un mineral aurífero colombiano.	24
Uso de la lixiviación de tiourea durante el tratamiento de vertido de oro.....	25
Extracción escalonada de oro y plata del concentrado de oro refractario calcinado por tiourea.	26
Ensayo preliminar: Lixiviación de oro con tiourea.....	27
Técnica analítica	27
Resultados.....	28
Discusión	29
Conclusiones.....	30
Referencias bibliográficas.....	31
Anexo A: ensayo preliminar	35

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla # 1. Parámetros de experimentación.	28
Tabla # 2. Concentración de reactivos y tiempo de agitación de los experimentos realizados.	28
Tabla # 3. Resultado preliminar de la lixiviación de oro y plata con tiourea.....	28

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura # 1. Proyectos mineros del Ecuador (Ministerio de Minería, 2018).....	13
Figura # 2. Ubicación de los proyectos mineros actuales del Ecuador (Ministerio de Minería, 2018).	13
Figura # 3. Método hidrometalúrgico para la extracción de oro (Marsden y House, 1993)....	15
Figura # 4. Diagrama del método pirometalúrgico (Castañeda, 2015).....	17
Figura # 5. Efecto de la relación molar entre $Fe_2(SO_4)_3$ / <i>tiourea</i> (Örgül y Atalay, 2000). 18	
Figura # 6. Recuperación de oro, plata y consumo de <i>tiourea</i> con respecto al tiempo de lixiviación (Celik, 2004).	23
Figura # 7. Extracción de oro lixiviada con cianuro (Santamaría, et al., 2013).....	24
Figura # 8. Extracción de oro lixiviada con <i>tiourea</i> (Santamaría, et al., 2013).....	25
Figura # 9. Extracción de oro con respecto a la concentración de <i>tiourea</i> (Boboev, et al., 2019).	26
Figura # 10. Efecto del tiempo en la lixiviación con <i>tiourea</i> (Guo, et al., 2020).	27
Figura # 11. Metodología de experimentación de la lixiviación de oro con <i>tiourea</i>	35

INTRODUCCIÓN

Historia de la minería aurífera en el Ecuador

La minería aurífera en Ecuador viene desde la época preincaica en donde ya se fabricaban objetos de oro y plata (Paladines y Díaz, 2003). En los años 500 antes de Cristo, en lo que hoy es Esmeraldas, los habitantes realizaban trabajos artesanales de máscaras de platino; así mismo, en Azuay y Cañar, se realizaba trabajos con metales, tales como: cobre, plata y oro (Osorio, et al., 2018). Cuando los españoles llegaron a tierras ecuatorianas se interesaron en la riqueza aurífera y empezaron a explotar las minas en 1539; los indígenas y esclavos fueron forzados a trabajar para extraer los metales preciosos. Estos trabajos se realizaron entre los siglos XVI y XVII, sin embargo, hubo una tasa alta de muertes por lo que se suspendió la explotación en el siglo XVIII (Muñoz, 1993).

Según Alberto Acosta, ex Ministro de Energía, en el Ecuador no ha existido una explotación minera que pueda ser considerada industrial a excepción del siglo XIX e inicios del XX, en donde inició la minería a pequeña escala; ya que en el año 1896 la empresa estadounidense, South American Development Company (SADCO), inició la exploración y explotación minera en El Oro, en donde ubicó un campamento llamado Portovelo en el cual se calcula que extrajo 3,5 millones de onzas de oro (Revista Líderes, 2012); pero, cesó sus actividades por presión política y cerró sus instalaciones en 1950 (Cortázar, 2005). Ese mismo año, se fundó la Compañía Industrial Minera Asociada (CIMA), el cual retomó las actividades mineras hasta los años setenta (Ministerio de Minería, 2016). Por otro lado, se cree que SADCO dio apertura a que nuevas empresas extranjeras inviertan en la minería. Sin embargo, para el año 2012 el sector minero no llegó a contribuir en la economía del país debido a que el aporte al PIB fue de solo 1.3%, lo cual obligó a campesinos a buscar una manera de subsistir con la minería artesanal (Revista Líderes, 2012).

Potencial minero del Ecuador actual

Ecuador tiene un alto potencial minero ya que existen reservas mineras de metales preciosos como el oro, plata, cobre y otros minerales que se extraen. Ecuador ha sido explotado entre un 5% a 10%, además, tiene diversos yacimientos con una variedad de minerales. En la actualidad, Ecuador tiene diecisiete proyectos mineros de los cuales cinco son estratégicos debido a que tienen una gran influencia económica, social, política y ambiental (Ministerio de Minería, 2016). Los proyectos estratégicos son: Fruta del Norte, Mirador, Río Blanco, Loma Larga y Panantza San Carlos (Banco Central del Ecuador, 2020). En la

Figura # 1, se observa la división de los proyectos mineros del Ecuador en: estratégico (financiados por el gobierno), privado (financiado por empresas privadas) o Enami (financiados por la Empresa Nacional Minera del Ecuador).

Leyenda ● Estratégico ● Privado ● Enami				
	Proyecto	Empresa	Metal	
Estratégicos	1	Mirador	CRCC-Tonguan	Cobre
	2	Fruta del Norte	Lundin Gold	Oro
	3	Río Blanco	Junefield	Oro
	4	Loma Larga	INV Metals	Oro
	5	San Carlos Panantza	CRCC-Tonguan	Cobre
Privado	6	Cascabel	SolGold, Cornerstone	Cobre / Oro
	7	Curipamba	Salazar Resources	Oro / Plata
	8	Warintza	Lowell Copper	Cobre
	9	Ruta del cobre	Southern Copper	Cobre
	10	Condor Gold	Lumina Gold	Oro
	11	Río Zarza	Eco Metals	Oro / Cobre
	12	Cangrejos	Lumina Gold	Oro / Cobre
Enami	13	La Bonita	Enami	Oro / Cobre
	14	Tola Norte	Enami	Hierro / Titanio

Nota: ENAMI Empresa Nacional Minera del Ecuador
Fuente: Ministerio de Minería, Wood Mackenzie

Figura # 1. Proyectos mineros del Ecuador (Ministerio de Minería, 2018).

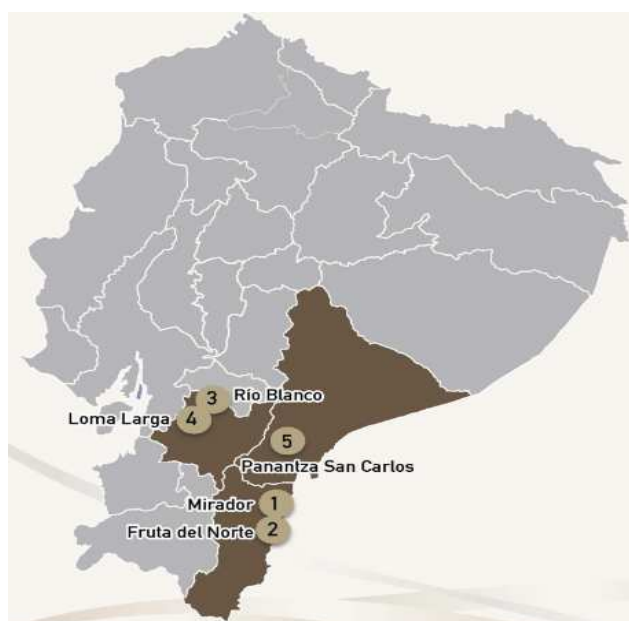


Figura # 2. Ubicación de los proyectos mineros actuales del Ecuador (Ministerio de Minería, 2018).

ESTADO DEL ARTE

Métodos para la extracción de metales preciosos

Método hidrometalúrgico.

Un proceso hidrometalúrgico consiste en una serie de operaciones que incluyen soluciones acuosas con agentes quelantes para extraer metales preciosos; es una de las técnicas más usadas por los mineros para la extracción y recuperación de metales como el oro y plata. Estas operaciones consisten en la utilización de soluciones ácidas o alcalinas para proceder con la lixiviación de los compuestos. Seguidamente, la solución lixiviada pasa por métodos de separación y purificación que incluyen la deposición, la extracción de disolventes, la adsorción y el intercambio de iones para obtener un concentrado del metal deseado. El último paso es recuperar los metales por medios químicos y físico-químicos (Cui y Zhang, 2008).

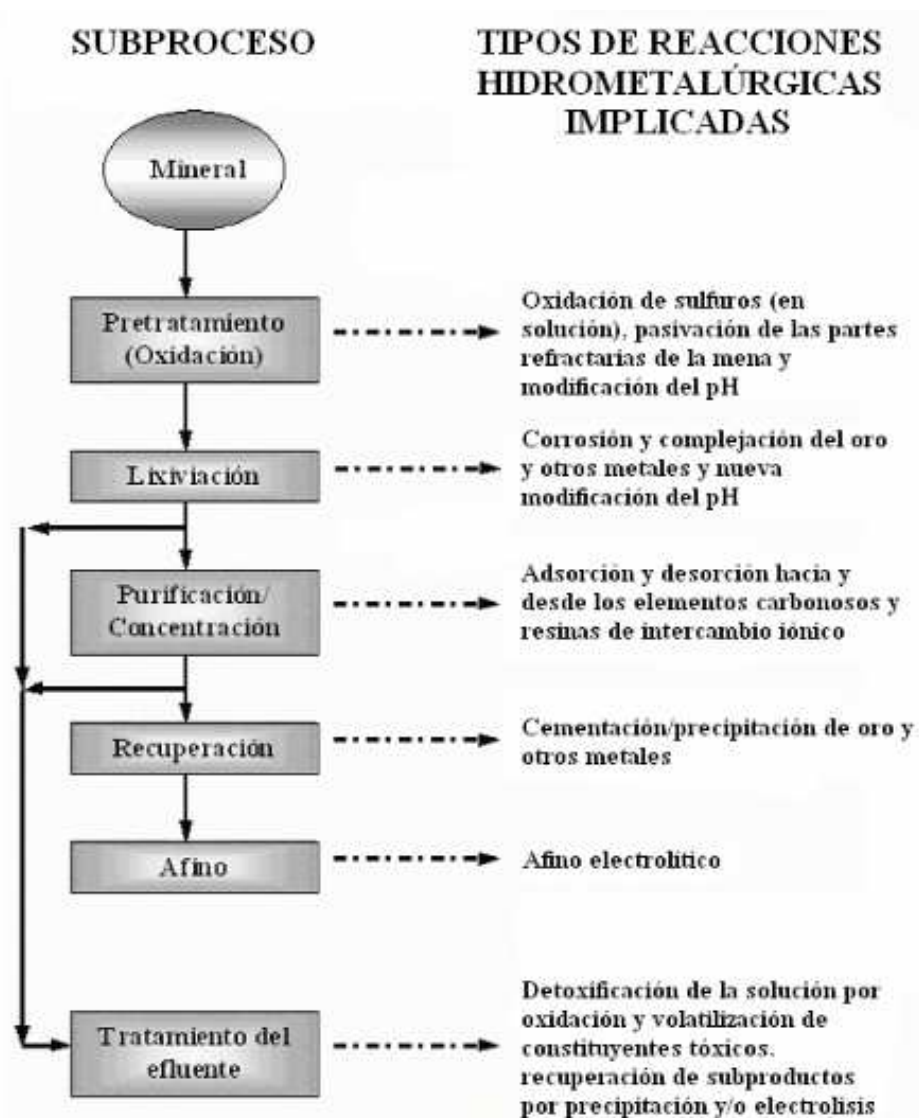


Figura # 3. Método hidrometalúrgico para la extracción de oro (Marsden y House, 1993).

El método más usado para la lixiviación es la cianuración, el cual consiste en agregar una solución alcalina diluida de cianuro en el sólido concentrado de mineral para disolver los metales. Sin embargo, el principal problema de este proceso es la toxicidad con el medio ambiente (Nava, 2018). Pero, hay procesos que disminuyen o eliminan el cianuro residual denominado proceso de atenuación. Existen cuatro tipos de tratamiento de los residuos de cianuro, tales como: degradación natural, oxidación química, precipitación y biodegradación (Logsdon, et al., 2001).

Por otro lado, se ha visto en la necesidad de recurrir a otros reactivos para la lixiviación de metales preciosos en sistemas alcalinos: cinauro, amoníaco-cianuro, amoníaco, sulfuro de sodio, alfa hidroxil nitrilos; sistemas neutrales: tiosulfato, bromocianuro, bromo, yodo, bisulfito, bacterias y ácidos naturales y en sistemas ácidos: tiourea, tiocianato, cloro, agua regia y cloruro férrico (Sparrow y Woodcock, 1995).

En este caso, se tratará sobre la lixiviación con tiourea el cual consiste en usar la tiourea como agente de extracción de oro. En condiciones ácidas, este agente disuelve el oro, formando un complejo catiónico, el cual puede extraer hasta un 99% de oro (Hilson y Monhemius, 2006). Para ello, se debe tener en cuenta las concentraciones de tiourea ya que de ello depende la velocidad de lixiviación, y la concentración del ión férrico y el ácido sulfúrico (para bajar el pH) para mejorar la eficacia, puesto que este ión forma complejos hierro-tiourea y por último se debe controlar el pH de la solución para controlar la velocidad de disolución del oro (Pyper, 1981).

Método pirometalúrgico.

Consiste en la extracción de los minerales preciosos a base de calor, por métodos como: calcinación, elimina el agua de los compuestos para romper y destruir la estructura cristalina; tostación, para tratar minerales de sulfuros por reacción en la atmósfera dentro del horno; reducción, se trata óxidos de los minerales con agentes reductores tales como el carbono y el hidrógeno; fusión, reacción de óxido-reducción entre el mineral tratado y los aditivos añadidos como los nodulizantes (mejora la resistencia mecánica del material), afinantes (afinación de grano y estructura globular) e inoculantes (para estructura fina y homogénea) (Castañeda, 2015; González, 2013; Marsá, 2009). En general, el método pirometalúrgico es rápido, sin embargo, implica emisiones de gases y de partículas como SO₂, CO₂, CO, Hg, As-, Sb-, Se y Te-óxidos las cuales son emisiones significativas, pero se capturan y se convierten en ácido sulfúrico o azufre elemental (Blowes, et al., 2014).

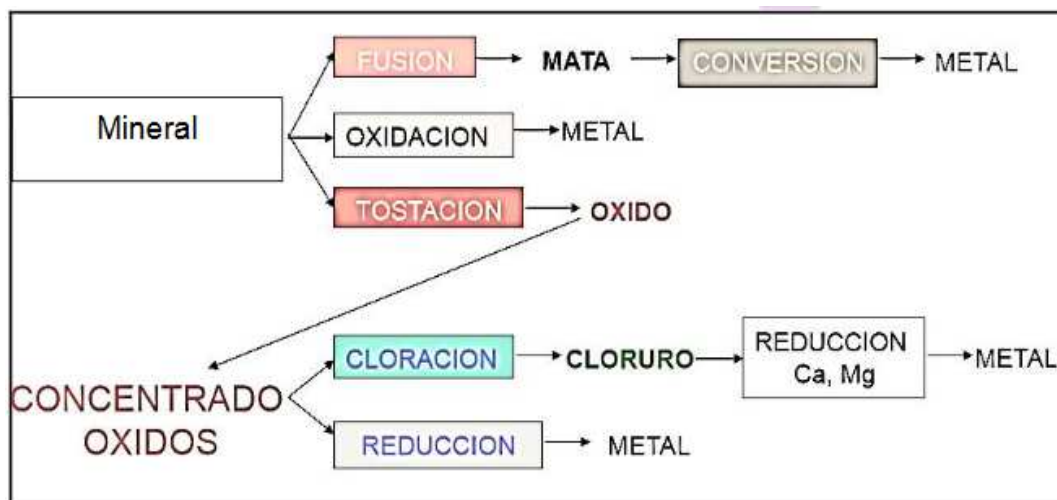


Figura # 4. Diagrama del método pirometalúrgico (Castañeda, 2015).

Problemas de extracción de metales preciosos

Los minerales refractarios son considerados minerales difíciles de extraer con el uso de métodos tradicionales (Weir y Berezowsky, 1986). Estos minerales se encuentran como mineral sedimentario, es decir que tienen oro libre, y mineral hidrotérmico, en las que el oro se encuentra encapsulado en silicatos y sulfuros (Chen, et al., 1990). La encapsulación produce que partículas de oro menores a 1µm sean de difícil acceso para su extracción en soluciones de lixiviación.

Otro problema que se presentan en la minería es la contaminación producida por químicos utilizados para la extracción, por eso se ha visto en la necesidad de recurrir a nuevos enfoques y procesos de extracción desde un punto de vista más económico y amigable con el ambiente (Alexandrova y Korchevenkov, 2014).

Lixiviación con tiourea

Este novedoso proceso inició en los años 1980 y 1990, aunque anterior a esos años ya fue investigado en parte por Groenewal (1977), Hiskey (1981, 1988), Li y Miller (2006). Desde

entonces, se han realizado numerosas investigaciones de extracción de minerales refractarios como el oro, usando la lixiviación con tiourea (Aylmore, 2016).

Condiciones de proceso de tiourea.

La lixiviación de oro por tiourea se realiza usualmente con las siguientes condiciones de operación: relación molar de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /tiourea de 1/1, con una concentración de 2.5 g de tiourea, pH de entre 1 y tamaño de partícula de 74 μm (Örgül y Atalay, 2000).

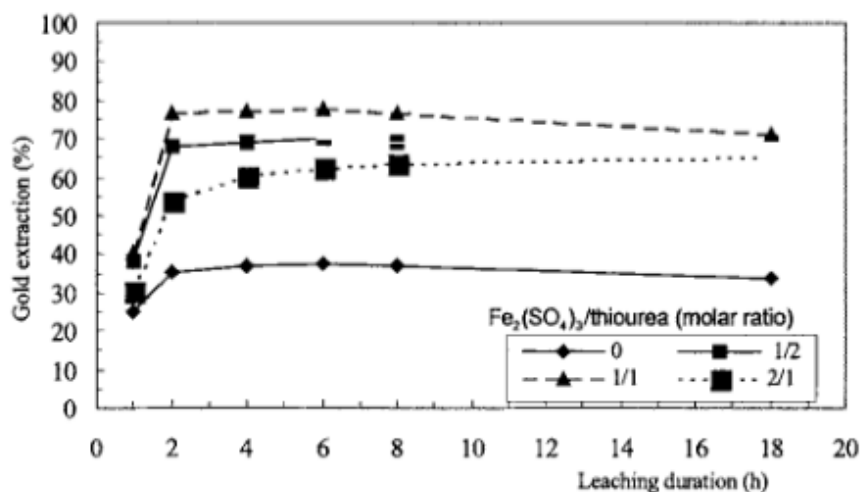
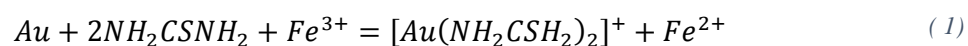


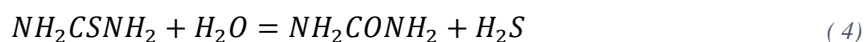
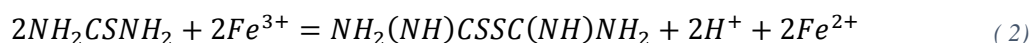
Figura # 5. Efecto de la relación molar entre $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /tiourea (Örgül y Atalay, 2000).

La concentración inicial de tiourea, con respecto a la concentración inicial de oxidante ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) y a la cinética de oxidación de la tiourea, es el factor más influyente que afecta a la disolución del oro (Örgül y Atalay, 2000).

La siguiente reacción describe la disolución de oro en soluciones de tiourea:



Los oxidantes usados para la lixiviación son el peróxido de hidrógeno, compuestos de mono-per-oxisulfato, dióxido de manganeso, ozono y el más común es el ión férrico (Sparrow y Woodcock, 1995). La reacción de lixiviación (1) es sensible al pH de la solución (Kenna y Moritz, 1991); porque la tiourea es inestable, es decir que se descompone de manera rápida en sustancias que no cooperan en el proceso de lixiviación de oro (Tremblay et al., 1996). La tiourea forma complejos con metales como el cobre, plomo y zinc, lo que aumenta el consumo de tiourea (Alodan y Smyril, 1998); por esta razón se requiere de un análisis previo de los metales existentes en la mena. Durante la lixiviación con tiourea se produce una degradación oxidativa a través del disulfuro de formamidina, el cual se descompone en tiourea, cianamida y azufre elemental. Así mismo, la hidrólisis ácida forma urea y sulfuro de hidrógeno, como se puede observar en las siguientes reacciones (Sparrow y Woodcock, 1995):



Tanto el azufre como el sulfuro de hidrógeno son compuestos no deseados debido a que disminuyen la tasa de lixiviación y el sulfuro de hidrógeno causa la reprecipitación del oro (Sparrow y Woodcock, 1995).

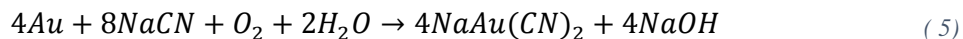
Estabilizadores de la tiourea.

Debido a la pérdida de tiourea, se ha optado adicionar sulfitos como el sulfito de sodio (Na_2SO_3), ácidos complejantes Fe (III) como ácidos di y tri carboxílicos y ácido fluosilícico y dióxido de azufre (Sparrow y Woodcock, 1995). Esta adición de estabilizadores reduce el consumo de tiourea y el tiempo de extracción; esto se debe a que el estabilizador ayuda a convertir el disulfuro de formamidina de nuevo en tiourea o para complejar el oxidante

(Aylmore, 2016). Además, se ha comprobado que realizar lavados con agua y ácido sulfúrico previo a la lixiviación con tiourea favorece al proceso de lixiviación en cuanto al tiempo y consumo de tiourea para la recuperación de oro (Kavanagh et al., 1994; Tremblay et al, 1996; Urbano y Lapidus, 2014).

Lixiviación con cianuro

El cianuro es compuesto químico usado para la extracción y recuperación de oro y plata desde el 1887; se utiliza soluciones de cianuro diluidas entre 0.01 % y 0.05 % P/V (Logsdon, et al., 2001). La solución de lixiviación con cianuro disuelve el oro formando un complejo dicianoaurato soluble (5). Es imprescindible que el oxígeno esté presente para la disolución del oro, además se trata de una solución alcalina a pH 10 para evitar la formación de cianuro de hidrógeno volátil HCN (Birich, et al., 2019). La siguiente reacción es la más común en la cianuración del oro y es conocida como la ecuación de Elsner (Deschênes, 2016):



La reacción se debe realizar en condiciones alcalinas (Deschênes, 2016):



Las condiciones usuales de la cianuración son: pH de entre 10 y 11.5, contenido de sólidos de 36%, una concentración de NaCN de entre 0,01 % y 0,05 % P/V, y el tiempo de lixiviación varía dependiendo del tamaño de partícula, es decir que mientras más fino sea más rápida se disolverá el oro; si la partícula tiene un tamaño de 45 μm , el oro se disuelve en 10-13 horas, mientras que una partícula de 150 μm podría tardar de 20 a 44 horas en disolverse en la misma solución (Hedley y Tabachnick, 1968) .

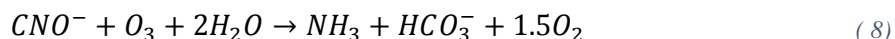
Los métodos para destruir el cianuro en los efluentes de la cianuración son la oxidación del cianuro con aire/SO₂, peróxido de hidrógeno y biodegradación (Ritcey, 1989). Pero el

ozono es otro reactivo más sencillo de usar para tratar los efluentes de cianuro ya que permite una descomposición rápida y completa de los cianuros y no genera residuos tóxicos (Carrilo, et al., 2000).

El proceso para eliminar el cianuro residual con ozono es conocido como ozonación de cianuro, el cual ocurre de la siguiente manera (Carrilo, et al., 2000):



La oxidación del cianuro se completa antes de que el cianato haya sufrido una extensa oxidación (Carrilo, et al., 2000):



Justificación

Uno de los problemas más encontrados por los mineros es la difícil extracción de metales preciosos debido a la encapsulación del metal en su estado reducido en la estructura de red formada por silicatos y sulfuros. La resistencia de la red cristalina en estas estructuras sólidas es bastante alta, y los huecos formados por la estructura en estado sólido son bastante pequeños, por lo que la interacción del disolvente con el metal precioso a menudo es muy ineficaz. El resultado es que un porcentaje significativo del metal precioso no se puede extraer del mineral. Se han explorado varios métodos para extraer esta cantidad "residual" de metal, sin embargo, todos han demostrado no ser muy efectivos (Sukhvir y Muthupandian, 2017). Para superar este problema, se propone el uso de la tiourea en la lixiviación para la extracción de metales.

Hoy en día, el método más usado para la extracción de oro es la cianuración, ya que se trata de un reactivo de bajo costo con una gran efectividad en la extracción de oro y plata. Sin embargo, el cianuro es un compuesto con efectos negativos tanto para el medio ambiente como para la salud, por lo cual su uso ha sido prohibido en varios países. La República Checa, Grecia,

Turquía, Alemania, Hungría, Costa Rica, Argentina, Ecuador y algunos estados de los Estados Unidos prohibieron el uso de cianuro en la minería de oro y plata a finales de la década de 1990 y principios del 2000 (Clean Earth Technologies, 2019). En el 2019, Sudán también prohibió el uso de cianuro (Clean Earth Technologies, 2019). Por esta razón, se busca nuevas alternativas como el uso de la tiourea, halógenos, tiocianato y el tiosulfato (Olyaei et al, 2019). Se considera a la tiourea un disolvente potencial para la lixiviación, debido a su alta cinética de reacción, bajo costo y menor impacto ambiental (Chang et al, 2016).

OBJETIVOS

Objetivo general

- Determinar los efectos de la extracción de minerales de oro a través del proceso de lixiviación con tiourea.

Objetivos específicos

- Determinar el efecto de la lixiviación con distintas concentraciones de tiourea en la extracción de oro.
- Determinar los efectos de tiempo en la lixiviación con tiourea en el proceso de extracción.
- Comparar la lixiviación de oro con tiourea y cianuro.

INVESTIGACIONES REPORTADAS EN LA LITERATURA RECIENTE

Extracción de metales preciosos

Aun cuando una búsqueda bibliográfica reporta una plétora de estudios que usan tiourea para la extracción de metales preciosos, solo cuatro investigaciones recientes presentan resultados prometedores y métodos experimentales que usan reactivos baratos y de fácil acceso además de la tiourea. Brevemente, a continuación, se describe en forma resumida los resultados más relevantes.

Extracción de oro y plata de un mineral de oro turco a través de la lixiviación de tiourea.

Celik (2004), investigó la cinética de reacción de la lixiviación con tiourea para la extracción de oro y plata. En este estudio, se analizó las siguientes variables: el tamaño de partícula, la relación de sólido/agua, el pH, la concentración de tiourea y los estabilizadores como el sulfato férrico y el metabisulfito de sodio.

Con la lixiviación de tiourea del mineral de oro se encontró una recuperación de plata de 28.3%, una recuperación de oro de 94.3%, un consumo de tiourea de 16.0 kg/t y un consumo de H_2SO_4 de 26.0 L/t en 2.5 horas de lixiviación. Para obtener estos resultados, las condiciones óptimas fueron un tamaño de partícula de 38 μm , un porcentaje de sólido del 20%, pH de 1, una concentración de tiourea de 8 g/L, una concentración de $Fe_2(SO_4)_3$ de 8 g/L, una concentración de $Na_2S_2O_5$ de 0.5 g/L y una velocidad de agitación de 480 rpm.

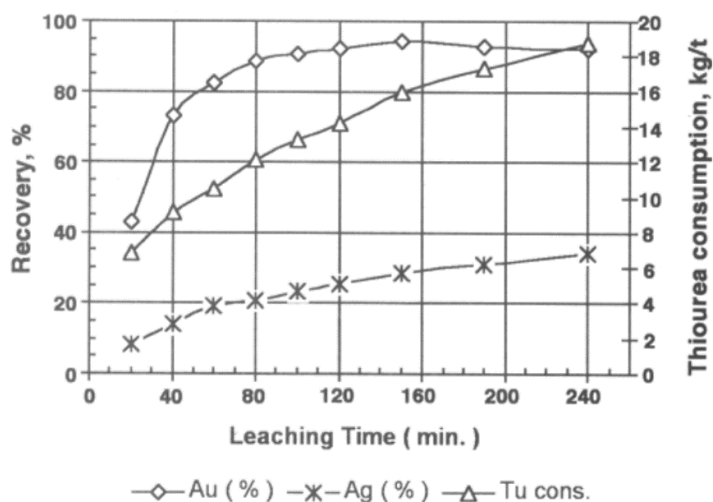


Figura # 6. Recuperación de oro, plata y consumo de tiourea con respecto al tiempo de lixiviación (Celik, 2004).

Comparación de cianuro y tiourea como agentes lixiviantes de un mineral aurífero colombiano.

Santamaría, et al., (2013), realizaron un estudio de la lixiviación de oro, usando tiourea y cianuro sódico para comparar el rendimiento de extracción del mineral deseado. Para la cianuración, realizaron experimentos por triplicado usando 100 g de muestra con tres concentraciones distintas de cianuro, una agitación de 800 rpm durante ocho horas, y un pH básico de 10.5 a temperatura ambiente. Mientras en el proceso de tioureación, realizaron nueve experimentos con 100 g de muestra en la que añadieron Fe^{3+} , tres concentraciones distintas de tiourea, y H_2SO_4 para ajustar el pH entre 1.5 y 2.5.

Los resultados se muestran en los gráficos a continuación, que evidencian que la extracción con tiourea fue superior a la cianuración en cuanto a tiempo y porcentaje de recuperación de oro.

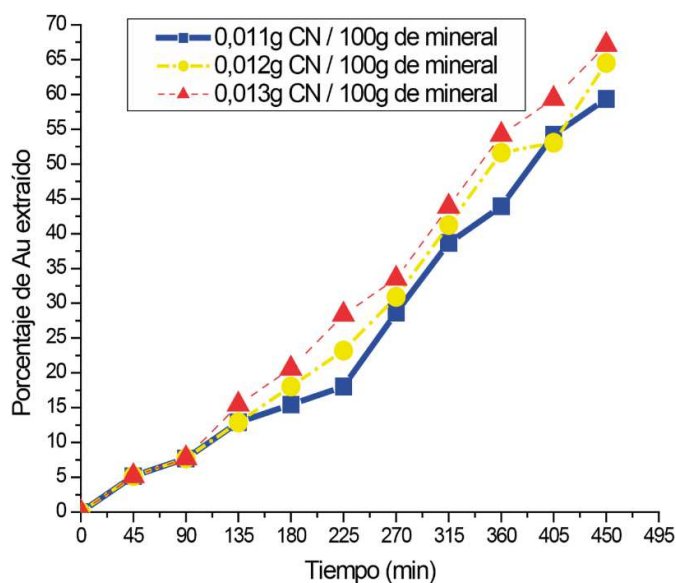


Figura # 7. Extracción de oro lixiviada con cianuro (Santamaría, et al., 2013).

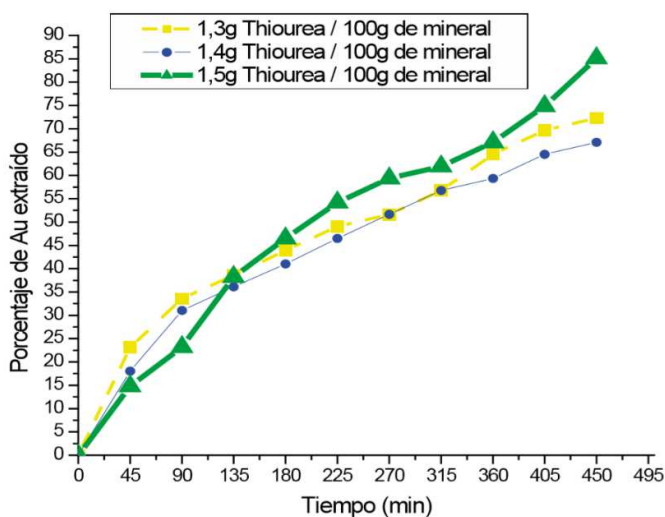


Figura # 8. Extracción de oro lixiviada con tiourea (Santamaría, et al., 2013).

Uso de la lixiviación de tiourea durante el tratamiento de vertido de oro.

Boboev, et al., (2019), realizaron un estudio de los vertederos que contienen oro de empresas mixtas de extracción; estos vertederos contenían minerales con cuarzo y bajo contenido de sulfuros. Para esta investigación, realizó un tratamiento ácido preliminar previo a la lixiviación con tiourea.

Los parámetros de lixiviación fueron: concentración de H_2SO_4 de 0,5%, con tratamiento ácido que duró 1 hora; carbón activado 10 g/litro de solución; concentración de sulfato férrico de 9 kg/tonelada; concentración de tiourea de 0,5 kg/tonelada; tiempo de lixiviación, 2 horas. Se observó un incremento de consumo de tiourea, lo cual requirió añadir 4,5-6 kg/tonelada (concentración 0,15-0,2%). La extracción de oro fue de 77-80% como se observa en la Figura # 9 (Boboev, et al., 2019).

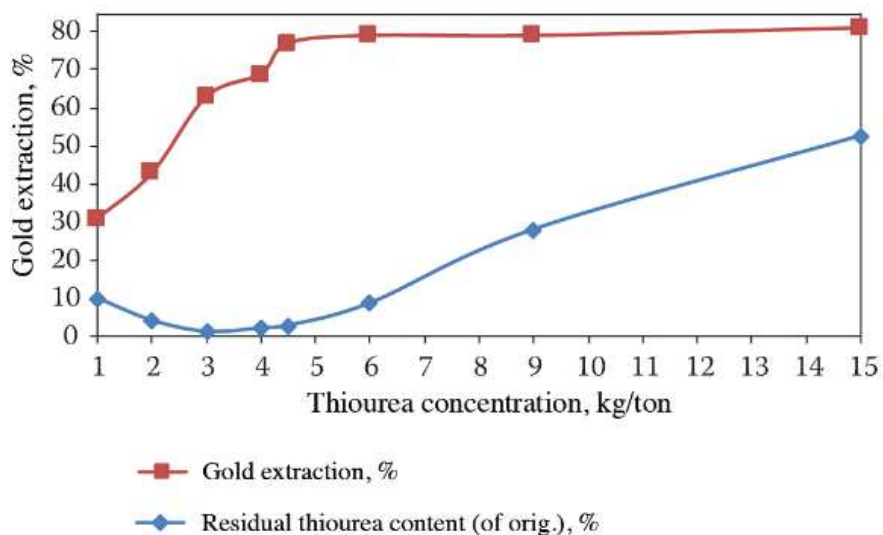


Figura # 9. Extracción de oro con respecto a la concentración de tiourea (Boboev, et al., 2019).

Extracción escalonada de oro y plata del concentrado de oro refractario calcinado por tiourea.

Guo, et al. (2020), utilizaron lixiviación gradual de tiourea para la extracción de oro y plata de un concentrado calcinado. En la primera etapa, realizaron una lixiviación con tiourea sin ningún tipo de aditivo, obteniendo 84,42% y 44,15% para el oro y plata, respectivamente. Luego, añadieron lignina, sulfonato de sodio, urea e ión hierro (sulfato), llegando a extraer hasta el 88,71% de oro y el 52,65% de plata.

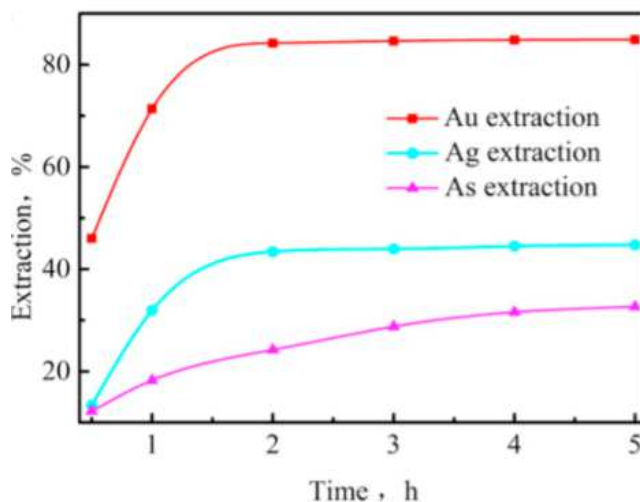


Figura # 10. Efecto del tiempo en la lixiviación con tiourea (Guo, et al., 2020).

ENSAYO PRELIMINAR: LIXIVIACIÓN DE ORO CON TIOUREA.

Se realizó un estudio preliminar de la extracción de oro a partir de la lixiviación con tiourea. Para ello, se realizaron cuatro ensayos, variando la concentración de tiourea y sulfato férrico. La solución de lixiviación se preparó disolviendo la tiourea, sulfato férrico. Para cada experimento, la muestra de material consistió en 250 g de mineral molido y tamizado en suspensión con 250 mL de agua destilada. A cada una de las cuatro suspensiones se añadió la solución con tiourea y sulfato ferroso y se ajustó el pH a 1 con ácido sulfúrico, lo cual se determinó con papel indicador. Los valores de tiourea y sulfato ferroso se cambiaron para cada experimento y cada muestra fue agitada mediante un agitador mecánico a 480 rpm.

Al terminar el tiempo de agitación, el lixivante se decantó, el sólido se lavó con agua destilada, tres veces y se filtró tres veces con papel filtro (para obtener una solución libre de partículas de polvo). El sobrenadante se evaporó hasta obtener 485 mL de solución lixiviada.

Técnica analítica

La solución de lixiviación final fue analizada por espectrometría de absorción atómica, con una lámpara de cátodo de oro. Previamente, se realizó una calibración con estándar de oro con concentraciones de 0.2, 2.65, 5.1, 7.55 y 10 ppm. Mientras que el estándar de plata se calibró con concentraciones de 0.02, 0.765, 1.51, 2.255 y 3 ppm.

Resultados

Tabla # 1. Parámetros de experimentación.

Parámetros	
Temperatura	20 °C
pH	1
Mena de concentrado	250 g
Tamaño de partícula	75 μm

Los parámetros de la Tabla # 1 se utilizaron en los cuatro experimentos

Tabla # 2. Concentración de reactivos y tiempo de agitación de los experimentos realizados.

Experimento	Cantidad	Tiempo (horas)
1	1g TU/1g $Fe_2(SO_4)_3$	6
2	3g TU/3g $Fe_2(SO_4)_3$	6
3	3g TU/3g $Fe_2(SO_4)_3$	18
4	4g TU/4g $Fe_2(SO_4)_3$	18

Tabla # 3. Resultado preliminar de la lixiviación de oro y plata con tiourea.

Experimentos	Au (mg)	Ag (mg)
1	3.17	0.26
2	12.55	10.72
3	2.83	0.27
4	1.40	0.47

Discusión

La mena utilizada para estos experimentos fue analizada previamente y se encontró que contiene 23 g de oro/ton y 4.2 g de plata/ton. Este análisis inicial se realizó por AA posterior a una digestión de la mena con agua regia, lo cual no solo disuelve todos los sulfuros y arsenuros y arsenatos o arsenitos que pudiesen estar presentes, sino que también disuelve completamente el oro y la plata.

Con el análisis inicial de la mena, el contenido de oro en 250 g de mineral se calcula que en la mena molida y tamizada hay un máximo de 5.75 mg de Au y 1.1 mg de Ag. Este valor es el máximo que puede ser extraído con este método de tiourea/hierro en medio ácido.

En la Tabla # 3, del ensayo 1 se obtuvieron 3.17 mg de oro y 0.26 mg de plata. Esto corresponde a una extracción de 55.1 % de oro de la muestra. Este valor es mucho menor al reportado en la literatura de 88.7 % (Guo, et al., 2020). En el segundo ensayo, el análisis detectó 12.55 mg de oro y 10.72 mg de plata; estos valores están errados ya que como se indica anteriormente, la máxima cantidad de oro que se encuentra en la mena es de 5.75 mg. Se puede atribuir este error a contaminación de la muestra y/o a error en el análisis por AA. En el ensayo 3, se observa que se obtuvieron 2.83 mg de oro y 0.27 mg de plata. Esta cantidad de oro lixiviado corresponde al 49.6 % de lo que existe en la muestra; es decir, este ensayo es poco efectivo como se refleja en el resultado del ensayo 1. Del cuarto y último ensayo, se obtuvieron 1.40 mg de oro y 0.47 mg de plata. El oro lixiviado en este experimento es apenas del 24.6 %. Tomando en cuenta estos resultados preliminares, se demuestra tentativamente que un incremento en la concentración de tiourea y un mayor tiempo de reacción no incrementan la extracción de oro. Se presume que esto se debe a que la tiourea se descompone durante las extracciones largas y el oro inicialmente complejoado con la tiourea se reduce y precipita por lo que no se lo obtiene en el sobrenadante.

CONCLUSIONES

La literatura indica que la extracción con cianuro en las mejores condiciones, es decir en ausencia de materiales refractarios, es del 91 %. Entonces, tomando en cuenta los resultados de estos ensayos preliminares, podemos afirmar primeramente que la extracción con tiourea explorada en estos ensayos no es más efectiva que la lixiviación con cianuro; adicionalmente, no se pudieron reproducir las condiciones reportadas en la literatura ya que los resultados de los pocos ensayos realizados dieron resultados mucho más bajos que los reportados. Se atribuyen estos resultados pobres a varias causas, entre las que se pueden nombrar: Se desconoce si la mena contiene sulfuros, es decir no se conoce el grado de refractividad del mineral, por lo cual la extracción podría ser mucho más difícil en comparación con un mineral no sulfurado; la agitación de la muestra pudo haber sido ineficiente, ya que las paletas de agitación que se usaron fueron la de una hélice marina de 3 aspas y esto pudo haber afectado una extracción óptima. Se recomienda a futuro, tener mejor control de los parámetros de reacción tales como el pH y temperatura ya que en los experimentos realizados no se llevó a cabo una revisión del pH al final del tiempo de lixiviación y la temperatura no se determinó más que una sola vez. Adicionalmente, se recomienda seguir al detalle la metodología establecida en la literatura para tratar de reproducir los valores de extracción con tiourea, y finalmente, se considera que se debe conocer con más precisión la composición de la mena aurífera para determinar si hay compuestos sulfurados, silicatos y arsenicales que puedan afectar la extracción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alexandrova, T. N., & Korchevenkov, C. A. (2014). Effective Ways of Extraction of Precious Metals from Resistant Ores. En *Mine Planning and Equipment Selection* (pp. 1057-1060). Springer, Cham.
- Aylmore, M. G. (2016). Alternative lixivants to cyanide for leaching gold ores. En *Gold Ore Processing* (pp. 447-484). Elsevier.
- Azizi, A., & Ghaedrahmati, R. (2015). Optimizing and evaluating the operational factors affecting the cyanide leaching circuit of the Aghdareh gold processing plant using a CCD model. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, 471(2184), 20150681. doi:10.1098/rspa.2015.0681
- Banco Central del Ecuador. (2020). *Reporte de minería*. Obtenido de <https://contenido.bce.fin.ec/documentos/Estadisticas/Hidrocarburos/ReporteMinero012020.pdf>
- Birich, A., Stopic, S., & Friedrich, B. (2019). Kinetic Investigation and Dissolution Behavior of Cyanide Alternative Gold Leaching Reagents. *Scientific Reports*, 9(1). doi:10.1038/s41598-019-43383-4
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D., & Johnson, D. B. (2014). *The Geochemistry of Acid Mine Drainage. Treatise on Geochemistry*, 131–190. doi:10.1016/b978-0-08-095975-7.00905-0
- Boboev, I. R., Kurbonov, S. K., & Sel'nitsyn, R. S. (2019). Use of Thiourea Leaching During Gold-Containing Dump Treatment. *Metallurgist*, 63(5-6), 633-641.
- Carrillo-Pedroza, F. R., Nava-Alonso, F., & Uribe-Salas, A. (2000). Cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings: Reaction kinetics. *Minerals Engineering*, 13(5), 541–548. doi:10.1016/s0892-6875(00)00034-0
- Castañeda, J. (2015). *Evaluación de los métodos de hidrometalurgia, pirometalurgia y estabilización solidificación en el tratamiento de lodos procedentes de plantas de aguas residuales de procesos de cromado* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Celik, H. (2004). Extraction of gold and silver from a Turkish gold ore through thiourea leaching. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 21(3), 144–148. doi:10.1007/bf03403316
- Chang, J., Zhang, E., Yang, C., Zhou, J., Peng, J., Zhang, L., & Srinivasakannan, C. (2016). Kinetics of ultrasound-assisted silver leaching from sintering dust using thiourea. *Green Processing and Synthesis*, 5(1), 31-40.
- Chen, B., & Reddy, R. G. (1990). Roasting Characteristics of Refractory Gold Ores. *Advances in Gold and Silver Processing*, 201-214.

- Clean Earth Technologies (2019). Clean Mining steps in as cyanide bans come into play. Obtenido de <https://www.cleanearth.tech/clean-mining-steps-in-as-cyanide-bans-come-into-play/>
- Cortázar, M. (2005). *El Oro de Portovelo*. Quito: Mariana Cortázar Comunicación y Medios.
- Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 228–256. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.001
- Deschênes, G. (2016). Advances in the cyanidation of gold. In *Gold Ore Processing* (pp. 429-445). Elsevier.
- González Quintana, R. (2013). *Utilización de las colas de la producción de níquel de la Empresa “René Ramos Latour” como nodulizante en la obtención de hierro con grafito esférico* (Master's thesis, Universidad de Holguín, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica.).
- Groenewald, T. (1977). Potential applications of thiourea in the processing of gold. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 77(11), 217-223.
- Guo, X., Zhang, L., Tian, Q., & Qin, H. (2020). Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea. *Hydrometallurgy*, 105330. doi:10.1016/j.hydromet.2020.105330
- Hedley, N. y Tabachnick, H. (1968). *Chemistry of Cyanidation*. American Cyanamid Company. Mineral dressing notes.
- Hilson, G., & Monhemius, A. J. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner production*, 14(12-13), 1158-1167.
- Hiskey, J. B. (1981). Thiourea as a lixiviant for gold and silver. En *Proceedings of the 110th AIME Meeting* (pp. 83-91).
- Hiskey, J. B. (1984). Thiourea leaching of gold and silver—technology update and additional applications. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 1(3), 173-179.
- Kavanagh, P. F., Foley, B. F., McLoughlin, J., Owens, P., Curran, S. A., McNamee, C., & Mullins, K. (1994). Leaching and recovery of gold by use of acido-thiourea on copper-mine wastes: laboratory and pilot-plant tests and process modelling. En *Hydrometallurgy'94* (pp. 441-461). Springer, Dordrecht.
- Kenna, C., & Moritz, P. (1991). The extraction of gold from bioleached pyrite using novel thiourea leaching technology. En *World Gold'91, Gold Forum on Technology and Practice* (p. 133). Aus. IMM Melbourne.
- Lan, X., Zhang, J., & Zang, J. (1993). 50 years of the extracting gold and silver by thiourea—a literature review. *Precious metals*, 17, 435-448.
- Li, J., & Miller, J. D. (2006). A review of gold leaching in acid thiourea solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 27(3), 177-214.

- Logsdon Mark, J., Karen, H., & Mudder, T. (2001). El Manejo del Cianuro en la extracción del Oro. *Consejo internacional de Metales y Medio Ambiente. Canadá.*
- Lovera, D. F., Nuñez, P., Zegarra, J., & Puente, L. (2000). Reducción carbotérmica de la calcopirita sin emisión contaminante. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, 3(5), 7-13.
- Marsá, D. (2009). *Estudio de la aleación de magnesio AZ91 para la conformación en estado semisólido* (Tesis de grado). Universidad de Catalunya
- Ministerio de Minería (2016). *Plan Nacional de Desarrollo del Sector Minero*. Obtenido de <http://www.competencias.gob.ec/wp-content/uploads/2017/06/04PPP2016-PLAN.pdf>
- Ministerio de Minería (2018). *Ecuador Mining Catalog*. Obtenido de https://drive.google.com/file/d/1a5wuQlx-MR_Gn6IjBeuMqwvdKI6Woadn/view
- Muñoz, G. (1993). *Recuperación de oro por fusión a partir de concentrados polisulfurados de menas ecuatorianas* (Tesis de grado). Escuela Politécnica Nacional, Quito.
- Nava, F. (2018). Retos actuales en la extracción de metales preciosos en México. *Universitarios Potosinos*, 221, 22-25.
- Olyaei, Y., Noparast, M., Tonkaboni, S. Z. S., Haghi, H., & Amini, A. (2019). Response of low-grade gold ore to cyanidation and thiourea leaching. *Particulate Science and Technology*, 37(1), 86-93.
- Örgül, S., & Atalay, Ü. (2000). Gold Extraction from kaymaz gold ore by thiourea leaching. Oral Session, Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, C6–22–C6–28. doi:10.1016/s0167-4528(00)80042-3
- Osorio, M., Mejía, T. Flores, A., Villa, D., Toledo, N., Vaca, S., Suárez, L., Peñafiel, I. Salazar, S., Espinoza, J. y Mendoza, B. (2018). Evolución cronológica del proceso de explotación de oro en el mundo y en Ecuador y sus efectos sobre el ambiente. *Perfiles*, 20 (2), 59.
- Paladines, A. y Díaz, X. (2003). Ecuador, la Minería del Oro. En Espí, J. A. (Ed.). *El libro de la Minería del Oro en Iberoamérica*. España: Red XIII-B, CYTED.
- Pyper, R. (1981). Extraction of gold from finely disseminated gold ores by use of acidic thiourea solution. *Extraction Metallurgy* 81, London, 21(23).
- Revista Líderes (2012). *Un siglo duró la minería artesanal en el país*. Obtenido de <https://www.revistalideres.ec/lideres/siglo-duro-mineria-artesanal-pais.html>
- Ritcey, G. (1989). Tailings Management. Problems and Solutions in the Mining Industry. *Elsevier*.
- Santamaría, J., Torres, R., Parra, M. & Ortiz, C. (2013). Comparación de cianuro y tiourea como agentes lixiviantes de un mineral aurífero colombiano. *Revista Facultad de Ingeniería, UPTC*, 22(34), 97-103.

- 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.
- Sukhvir K. B. & Muthupandian A. (2017). ?Theory of Sonochemistry? En J.C. Colmenares y G. Chatel (Ed.), *Sonochemistry: From Basic Principles to Innovative Applications*, pp. 1-28. New York: Springer.
- Tremblay, L., Deschenes, G., Ghali, E., McMullen, J., & Lanouette, M. (1996). Gold recovery from a sulphide bearing gold ore by percolation leaching with thiourea. *International Journal of Mineral Processing*, 48(3-4), 225-244.
- Weir, D., & Berezowsky, R. M. G. S. (1986). Refractory gold: the role of pressure oxidation. In *Proc. International Conference on Gold* (pp. 275-285).
- Whitehead, J. A., Lawrance, G. A., & McCluskey, A. (2004). "Green" leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid. *Green Chem.*, 6(7), 313–315. doi:10.1039/b406148a

ANEXO A: ENSAYO PRELIMINAR

Figura # 11. Metodología de experimentación de la lixiviación de oro con tiourea.

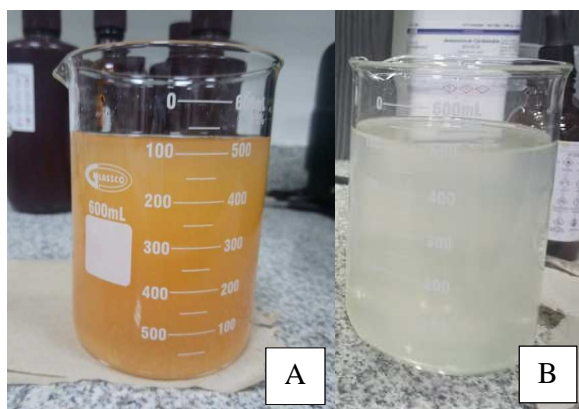
1. Solución extractiva

Imagen # 1. A. Solución extractiva. B. Solución extractiva con pH ajustado a 1.

2. Preparación de mena

Imagen # 2. Mena de concentrado preparado.

3. Agitación



Imagen # 3. Agitación mecánica.

4. Decantar y filtrar



Imagen # 4. A. Solución en reposo. B. Filtración de la solución decantada.

5. Evaporar y filtrar



Imagen # 5. A. Solución evaporada. B. Filtración de solución evaporada. C. Solución final.