



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica

**Tratamiento preoxidativo de mena refractaria de oro
proveniente de la región de La Libertad (Perú), y
regeneración del agente oxidante**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Ingeniero Metalúrgico

AUTOR

Jhony Anderson MIRANDA MARCOS

Alejandro Antonhy MAYORIA JACINTO

ASESOR

Manuel Prudencio CABALLERO RIOS

Lima, Perú

2021



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Miranda, J. & Mayoria, A. (2021). *Tratamiento preoxidativo de mena refractaria de oro proveniente de la región de La Libertad (Perú), y regeneración del agente oxidante*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor 1	
Nombres y apellidos	Jhony Anderson Miranda Marcos
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	73380337
URL de ORCID	No aplica
Datos de autor 2	
Nombres y apellidos	Alejandro Antonhy Mayoria Jacinto
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	77288893
URL de ORCID	No aplica
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Manuel Prudencio Caballero Rios
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	09136425
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-1333-4603
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Manuel Leonardo Cabrera Sandoval
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	07770007
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Vladimir Alejandro Arias Arce
Tipo de documento	DNI

Número de documento de identidad	07009405
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Daniel Florencio Lovera Dávila
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	06450640
Datos de investigación	
Línea de investigación	C.0.4.16. Lixiviación de minerales
Grupo de investigación	No aplica
Agencia de financiamiento	Sin financiamiento
Ubicación geográfica de la investigación	Edificio: Universidad Nacional Mayor de San Marcos País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Cercado de Lima Avenida: Carlos Germán Amezaga N° 375 Latitud: -12.05567 Longitud: -77.08397
Año o rango de años en que se realizó la investigación	Agosto 2017 - diciembre 2019
URL de disciplinas OCDE	Minería, Procesamiento de minerales https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.07.05 Química inorgánica, Química nuclear https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.04.02



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú - Decana de América
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA

«Año del Bicentenario del Perú: 200 años de Independencia»

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS MANCOMUNADA PARA OPTAR TÍTULO
PROFESIONAL DE INGENIERO METALÚRGICO

Mediante la plataforma virtual de Google Meet la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, el martes 14, del mes de diciembre del 2021 siendo las 18:00 horas, en presencia de los Señores Docentes designados como Miembros del Jurado Calificador:

Ing. MANUEL LEONARDO, Cabrera Sandoval	(PRESIDENTE)
Mg. VLADIMIR ALEJANDRO, Arias Arce	(MIEMBRO)
Mg. DANIEL FLORENCIO, Lovera Dávila	(MIEMBRO)

Reunidos virtualmente para el Acto Académico Público de la Sustentación de la TESIS MANCOMUNADA de Don: ALEJANDRO ANTONHY MAYORIA JACINTO Bachiller en Ingeniería Metalúrgica, quien sustentó la Tesis Mancomunada Titulada: «TRATAMIENTO PREOXIDATIVO DE MENA REFRACTARIA DE ORO PROVENIENTE DE LA REGIÓN DE LA LIBERTAD (PERÚ), Y REGENERACIÓN DEL AGENTE OXIDANTE» para la obtención del Título Profesional de Ingeniero: METALÚRGICO.

Los miembros del Jurado Calificador, escuchada la sustentación respectiva, plantearon al graduando las observaciones pertinentes, que fueron absueltas a:

.....SATISFACCIÓN.....

El Jurado procedió a la calificación según el reglamento vigente, cuyo resultado fue la nota de:

.....DIECISÉIS (16).....

Habiendo concluido la Sustentación de la Tesis Mancomunada por el Jurado Calificador, el Miembro Presidente del Jurado, recomienda que la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, otorgue el TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO METALÚRGICO, a Don: Alejandro Antonhy Mayoria Jacinto.

Siendo las 19:30 horas, se dió por concluido el acto académico, expidiéndose cinco (5) Actas Originales de la Sustentación de Tesis.

Lima, 14 de diciembre de 2021

Dr. MANUEL LEONARDO CABRERA SANDOVAL
Miembro Presidente

Mg. VLADIMIR ALEJANDRO ARIAS ARCE
Miembro

Mg. DANIEL FLORENCIO LOVERA DÁVILA
Miembro

Mg. LUIS ALFREDO ORIHUELA SALAZAR
DIRECTOR
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA

Datos de la plataforma virtual institucional del acto de sustentación:

<https://meet.google.com/qrb-zdbv-mns>

Grabación archivada en: <https://drive.google.com/file/d/1eciAMq3gTWiD88P1sfVjDAZKXYvlyPIO/view>



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú - Decana de América
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA

«Año del Bicentenario del Perú: 200 años de Independencia»

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS MANCOMUNADA PARA OPTAR TÍTULO
PROFESIONAL DE INGENIERO METALÚRGICO

Mediante la plataforma virtual de Google Meet la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, el martes 14, del mes de diciembre del 2021 siendo las 18:00 horas, en presencia de los Señores Docentes designados como Miembros del Jurado Calificador:

Ing. MANUEL LEONARDO, Cabrera Sandoval	(PRESIDENTE)
Mg. VLADIMIR ALEJANDRO, Arias Arce	(MIEMBRO)
Mg. DANIEL FLORENCIO, Lovera Dávila	(MIEMBRO)

Reunidos virtualmente para el Acto Académico Público de la Sustentación de la TESIS MANCOMUNADA de Don: JHONY ANDERSON MIRANDA MARCOS Bachiller en Ingeniería Metalúrgica, quien sustentó la Tesis Mancomunada Titulada: «TRATAMIENTO PREOXIDATIVO DE MENA REFRACTARIA DE ORO PROVENIENTE DE LA REGIÓN DE LA LIBERTAD (PERÚ), Y REGENERACIÓN DEL AGENTE OXIDANTE» para la obtención del Título Profesional de Ingeniero: METALÚRGICO.

Los miembros del Jurado Calificador, escuchada la sustentación respectiva, plantearon al graduando las observaciones pertinentes, que fueron absueltas a:

.....**SATISFACCIÓN**.....

El Jurado procedió a la calificación según el reglamento vigente, cuyo resultado fue la nota de:

..... **DIECISÉIS (16)**.....

Habiendo concluido la Sustentación de la Tesis Mancomunada por el Jurado Calificador, el Miembro Presidente del Jurado, recomienda que la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, otorgue el TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO METALÚRGICO, a Don: Jhony Anderson Miranda Marcos.

Siendo las 19:30 horas, se dió por concluido el acto académico, expidiéndose cinco (5) Actas Originales de la Sustentación de Tesis.

Lima, 14 de diciembre de 2021

Dr. MANUEL LEONARDO CABRERA SANDOVAL
Miembro Presidente

Mg. VLADIMIR ALEJANDRO ARIAS ARCE
Miembro

Mg. DANIEL FLORENCIO LOVERA DÁVILA
Miembro

Mg. LUIS ALFREDO ORIHUELA SALAZAR
DIRECTOR
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA

Datos de la plataforma virtual institucional del acto de sustentación:

<https://meet.google.com/qrb-zdbv-mns>

Grabación archivada en: <https://drive.google.com/file/d/1eciAMq3gTWiD88P1sfVjDAZKXYvlyPIO/view>

DEDICATORIA

Durante el transcurso de nuestra etapa universitaria de pregrado, la motivación, el deseo por la autosuperación y el apoyo de apreciadas personas nos ayudaron a cumplir las metas planteadas. Por ello, esta tesis es dedicada a nuestros padres, Jhony Miranda Cruz, Liliana Marcos Marcos, Alejandro Mayoria De La Cruz, Elizabeth Jacinto Villanueva.

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro profundo agradecimiento hacia Dios y a todas las personas quienes nos orientaron en el proceso de elaboración y desarrollo de esta tesis, principalmente hacia nuestros padres.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
ÍNDICE DE GRÁFICOS	viii
RESUMEN.....	ix
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO.....	1
1.1 Situación problemática.....	1
1.2 Formulación del problema.....	2
<i>1.2.1 Problema general</i>	<i>2</i>
<i>1.2.2 Problemas específicos</i>	<i>2</i>
1.3 Justificación teórica.....	2
1.4 Justificación práctica	2
1.5 Objetivos.....	3
<i>1.5.1 Objetivo general</i>	<i>3</i>
<i>1.5.2 Objetivos específicos</i>	<i>3</i>
1.6 Hipótesis	3
<i>1.6.1 Hipótesis general.....</i>	<i>3</i>
<i>1.6.2 Hipótesis específica.....</i>	<i>3</i>
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	4
2.1 Antecedentes del problema.....	4
2.2 Tipo de yacimiento y mineralogía de Pataz	5
<i>2.2.1 Tipo de yacimiento</i>	<i>5</i>

2.2.2 Mineralogía	6
2.3 Tratamiento preoxidativo de minerales auríferos refractarios por HNO_3 ...	12
2.3.1 Concepto de refractariedad	12
2.3.1.1 Tipos de refractariedad	12
2.3.2 Minerales auríferos refractarios	12
2.3.2.1 Mineral de pirita	12
2.3.2.1.1 La naturaleza de la pirita	12
2.3.2.1.2 Termodinámica de la oxidación de la pirita	13
2.3.2.2 Mineral de arsenopirita	15
2.3.2.2.1 La naturaleza de la arsenopirita.....	15
2.3.2.2.2 Termodinámica de la oxidación de la arsenopirita	16
2.3.2.2.3 Cinética de oxidación de la arsenopirita	17
2.3.3 Oxidación por HNO_3 de minerales auríferos refractarios.....	18
2.3.3.1 Proceso Nitrox	18
2.4 Generación de ácido nítrico a partir de dióxido de nitrógeno (NO_2).....	20
2.4.1 Proceso de Birkeland–Eyde	20
2.4.2 Combinación de los procesos Haber-Bosch y Ostwald	21
2.4.2.1 Proceso de Haber-Bosch.....	21
2.4.2.2 Proceso de Ostwald	22
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA	23
3.1 Identificación de las variables	23
3.1.1 Variable independiente	23
3.1.2 Variable dependiente	23
3.1.3 Operacionalización de las variables.....	23

3.2 Tipo y diseño de la investigación.....	27
3.3 Población y muestra	27
CAPÍTULO IV: PARTE EXPERIMENTAL.....	29
4.1 Preparación y obtención de las submuestras para el análisis de mineral de cabeza y los <i>tests</i> de oxidación	29
4.2 Análisis del mineral de cabeza	29
4.3 Equipos e instrumentos.....	30
4.4 Preparación de solución de ácido nítrico a 500 g/L	30
4.5 Prueba experimental	31
4.6 Desarrollo de la prueba experimental	34
4.6.1 <i>Set de pruebas de oxidación y regeneración de HNO₃</i>	34
CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1 Resultados obtenidos de las pruebas de oxidación y regeneración de <i>HNO₃</i>	37
5.2 Tablas y gráficos de las pruebas metalúrgicas	41
5.3 Análisis de resultados y prueba de hipótesis	43
CONCLUSIONES	45
RECOMENDACIONES	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
ANEXOS	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Configuración geológica, estilo estructural, paragénesis, alteraciones de las vetas auríferas en la provincia de Pataz	8
Tabla 2	Análisis geoquímico de los yacimientos de la provincia de Pataz	9
Tabla 3	Secuencia paragenética de los minerales valiosos, ganga, y alteraciones en los yacimientos auríferos de Pataz	10
Tabla 4	Propiedades físicas de la pirita	13
Tabla 5	Variables dependientes e independientes expresadas como función $y = f(x)$ en el pretratamiento oxidativo	23
Tabla 6	Matriz de consistencia cuantitativa	26
Tabla 7	Resumen de los resultados	39
Tabla 8	Resultados del análisis de la solución ácida obtenida en el pretratamiento oxidativo	40
Tabla 9	Resumen de los resultados de recuperación de oro	43
Tabla 10	Resumen de los resultados de regeneración de ácido nítrico	44
Tabla 11	Niveles de manipulación sugeridos	46
Tabla 12	Matriz de operacionalización de variables	57

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Figura 1	Microfotografías de oro y texturas mineralógicas de sulfuros de Pataz ...	11
Figura 2	Diagrama Eh-pH del sistema de pirita-agua a 25 °C y para 10 ⁻⁵ M de especies disueltas	14
Figura 3	Diagrama de Eh-pH del sistema de arsenopirita-agua a 25 °C.....	17
Figura 4	El proceso cuantitativo de investigación	24
Figura 5	Diagrama de flujo del proceso	25
Figura 6	Parámetros de la preoxidación del mineral refractario.....	32
Figura 7	Parámetros de la regeneración del agente oxidante	33
Figura 8	Representación gráfica del sistema de regeneración del agente oxidante	33
Figura 9	Parámetros de la cianuración del mineral oxidado.....	34
Figura 10	Recuperación de oro en la cianuración.....	41
Figura 11	Generación de ácido nítrico en el tratamiento preoxidativo del mineral aurífero refractario.....	42
Figura 12	Foto del reactor de oxidación	58
Figura 13	Foto del reactor de oxidación y sistema de enfriamiento de gases nitrosos para regeneración de HNO ₃	59
Figura 14	Foto del sistema de oxidación química y regeneración de HNO ₃	60
Figura 15	Foto del producto oxidado dentro del reactor.....	61
Figura 16	Foto del producto oxidado	62
Figura 17	Foto del sistema de regeneración de HNO ₃	63

RESUMEN

En la presente investigación metalúrgica, se evalúa el tratamiento oxidativo con ácido nítrico previo a la cianuración de una mena aurífera refractaria proveniente del distrito y provincia de Pataz, región de La Libertad (Perú), además, la regeneración del ácido a partir de los gases producidos durante el tratamiento de preoxidación.

La prueba experimental de la investigación consiste en tres etapas: **a)** la preoxidación del mineral aurífero refractario; **b)** la regeneración del agente oxidante; y **c)** la cianuración del mineral oxidado.

Finalmente, la preoxidación de la mena aurífera refractaria permitió lo siguiente:

- La recuperación de oro por cianuración obtuvo 57.52 % en el test N° 1; y 81.62 % en el test N° 2).
- La regeneración del ácido nítrico (el agente oxidante) alcanzó 74.87 % en el test N° 1; y 85.37 % en el test N° 2.

Palabras clave: pretratamiento oxidativo; mena refractaria; regeneración de ácido nítrico; cianuración.

ABSTRACT

In the present metallurgical research, it is evaluated both the oxidative pretreatment with nitric acid prior to cyanidation that is applied to a gold refractory ore from the district and province of Pataz, La Libertad region (Peru), and also, the regeneration of the acid from the gases produced during the oxidative pretreatment.

The experimental test of the study comprises three stages: a) the oxidative pretreatment applied to the gold refractory ore; b) the regeneration of the oxidizing agent; and c) the cyanidation of the oxidized ore.

Eventually, the oxidative pretreatment applied to the gold refractory ore made it possible the following:

- The recovery of gold by cyanidation got 57.52 % in the test N° 1; and 81.62 % in the test N° 2.
- The regeneration of the nitric acid (the oxidizing agent) got 74.87 % in the test N° 1; and 85.37 % in the test N° 2.

Keywords: Oxidative pretreatment; refractory ore; regeneration of nitric acid; cyanidation.

CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO

1.1 Situación problemática

1.1 Situación problemática

La realidad problemática para el siguiente trabajo de investigación son los descubrimientos de depósitos de minerales auríferos refractarios y sus bajas recuperaciones de metales preciosos como el oro por el proceso de cianuración. En estos casos, la recuperación de oro es afectada negativamente por su encapsulamiento en una matriz refractaria que inhibe el contacto entre el cianuro con el metal precioso de manera parcial o total.

La mayoría de los minerales auríferos refractarios tratados reportan bajas extracciones en los procesos convencionales de extracción, entre 30 y 40 % del oro en la cianuración (Coáguila, 2018). Además, conllevan a operaciones de sobremolienda con incremento en el consumo energético y a operaciones de lixiviación con mayor consumo de cianuro (Bazan et al., 2018).

Los procesos de oxidación química, combustión de amoníaco y absorción del ácido nítrico generan condiciones corrosivas y complejas para oxidar los minerales auríferos refractarios (Yannopoulos, 1991).

Finalmente, se han propuesto varios diagramas de flujo con el objetivo principal de descomponer los minerales refractarios de interés (Marsden & House, 2009). De igual forma, se debe considerar la regulación ambiental como un criterio importante por tener en cuenta.

1.2 Formulación del problema

1.2.1 Problema general.

- ¿Cómo influyen la temperatura de oxidación y la concentración del agente oxidante en el tratamiento preoxidativo de los minerales auríferos refractarios provenientes del distrito y provincia de Pataz, región de La Libertad (Perú) para lograr el incremento de la recuperación de oro en la cianuración?

1.2.2 Problemas específicos.

- ¿Cuál es la temperatura de oxidación en un tratamiento preoxidativo para aumentar la recuperación de oro en un mineral aurífero refractario?
- ¿Cuál es la concentración de ácido nítrico en un tratamiento preoxidativo para regenerar el agente oxidante a partir de un mineral aurífero refractario?

1.3 Justificación teórica

Los procesos oxidativos pueden ser usados como tratamientos previos a la cianuración para recuperar el oro que se encuentra dentro de minerales sulfurados y carbonáceos. Estos métodos se aplican cuando el tratamiento directo por cianuración proporciona una recuperación de oro inaceptablemente baja, o no es rentable.

1.4 Justificación práctica

Los procesos oxidativos son usados cada vez más para la recuperación de los metales preciosos y de interés ya que cada vez hay minerales más complejos, además el uso de los presurizadores a base de aceros inoxidables permite el

proceso de combustión de amoníaco y absorción del ácido nítrico, incrementando la producción de ácido nítrico.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general.

- Evaluar los minerales auríferos refractarios frente a determinada temperatura de oxidación y determinado agente oxidante que influyen en la recuperación de oro y regeneración del ácido.

1.5.2 Objetivos específicos.

- Cuantificar el incremento de la recuperación de oro mejorada con el tratamiento de los minerales auríferos refractarios.
- Calcular el agente oxidante regenerado en el tratamiento preoxidativo de los minerales auríferos refractarios.

1.6 Hipótesis

1.6.1 Hipótesis general.

- El tratamiento preoxidativo con ácido nítrico permite tratar los minerales auríferos refractarios que perjudican la recuperación de oro.

1.6.2 Hipótesis específica.

- A una temperatura mayor que 22 °C en el tratamiento preoxidativo se recupera más oro por encima del 50 % en la cianuración.
- A determinada concentración de ácido nítrico de 500 g/L en el tratamiento preoxidativo se regenera más el agente oxidante por encima del 70 %.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes del problema

Verbrugge et al. (2021), realizó la investigación titulada: “*The cyanide revolution: Efficiency gains and exclusion in artisanal-and small-scale gold mining*”. El objetivo de la investigación fue demostrar cómo la cianuración está generando oportunidades de crecimiento económico, no exclusivamente en la minería industrial de gran escala, sino también en la minería artesanal y de pequeña escala a nivel mundial. Concluyeron que métodos de cianuración, tales como la cianuración en bateas, la cianuración en pilas, los procesos de «carbón en lixiviación» y precipitación con zinc —realizados en estanques cavados en la tierra y recubiertos con lonas impermeables— han venido siendo ampliamente usados por la minería artesanal y de pequeña escala desde el año 2000 en países, tales como Filipinas (Asia), Indonesia (Asia) y Burkina Faso (África).

Zia et al. (2020), realizó la investigación titulada: “*Destabilisation of gold cyanide complex by sulphur species: A computational perspective*”. El objetivo de la investigación fue explicar la interacción perjudicial que ocurre entre el complejo «aurocianuro» $[Au(CN)_2]^-$ con el azufre elemental y todas las especies metaestables de azufre durante la cianuración a través del modelamiento molecular de la Teoría Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*). Concluyeron que las especies de azufre formadas durante el pretratamiento de los minerales auríferos refractarios o durante la disolución de minerales sulfurados —tales como, hidrosulfuros, polisulfuros, tionatos, sulfitos y sulfatos— desencadenan un problema sustancial en la estabilidad del complejo «aurocianuro». El azufre elemental (S^0) y el ion sulfuro (S^{2-}), cuyas cantidades de

energía de interacción son iguales a -446.6 y $-198.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, presentan el mayor perjuicio. S^0 y S^{2-} provocan la inestabilidad del complejo por medio de dos procesos distintos: la precipitación del complejo «aurocianuro» y la formación de tiocianato, así como también la reducción del oro debido a la formación de sulfitos y sulfatos respectivamente. No obstante, la oxidación de los iones sulfuro a través de la adición de sal de plomo y la formación de sulfuro de plomo puede mitigar considerablemente la inestabilidad del complejo «aurocianuro».

2.2 Tipo de yacimiento y mineralogía de Pataz

2.2.1 Tipo de yacimiento.

El yacimiento ubicado en la provincia de Pataz está clasificado como un depósito aurífero de tipo orogénico (mesotermal) según lo indicado por las investigaciones geológicas, geotécnicas, estructurales, mineralógicas y hallazgos geocronológicos $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Este depósito fue uno de los primeros conocidos de su categoría en los Andes. La mineralización del oro en la zona ocurre entre 314 a 312 millones de años atrás en un periodo de exhumación tectónico, un aumento del flujo de calor pudo haber sido la causa de la liberación de grandes cantidades de fluidos hidrotermales. Estos fluidos fueron localizados en las zonas frágiles de los márgenes del batolito de Pataz, tales como fallas, contactos, diques y planos de estratificación, dando lugar a la formación de vetas de sulfuros y cuarzo en las zonas de cizallamiento de bajo ángulo y en fracturas extensionales planas. A lo largo de estos canales, los fluidos antes mencionados produjeron una intensa alteración en la roca encajonante dando lugar así a la moscovita (Haeberlin et al., 2004).

No hay indicios sobre alguna relación genética entre las vetas auríferas y el batolito de Pataz. Incluso, ni los plutones latentes guardarían relación con estas vetas dadas las características geoquímicas, mineralógicas, estructurales y la uniformidad a lo largo de los casi 160 km de longitud del depósito de mineral. Por consiguiente, según las características presentadas por muchos sistemas auríferos orogénicos del eón Fanerozoico, se infiere que la mineralización de las vetas auríferas en Pataz se debió a un evento tectónico sin precedentes que ocasionó el levantamiento y la migración regional de fluidos.

2.2.2 Mineralogía.

Las vetas auríferas de Pataz son conocidas por su alto contenido en hierro y sulfuros, estas están distribuidas homogéneamente en todo el cinturón metalogénico de la zona según se indica en la tabla 1 (Schreiber, 1989; Schreiber et al., 1990a, b; Miranda, 1994; Vidal et al., 1995). Las vetas están caracterizadas por su contenido de oro, plata, arsénico, hierro, plomo, zinc, cobre, antimonio, bismuto, telurio y wolframio (ver tabla 2); y tienen una secuencia paragenética que consiste en dos etapas (ver figura 1): a) la precipitación de pirita, arsenopirita, ankerita y cuarzo, y b) la precipitación de sulfuros polimetálicos de plomo-cobre-zinc-arsénico-antimonio y oro en cuarzo con grano fino de color azul grisáceo (Haeberlin et al., 2004).

La pirita es el mineral predominante y forma cintas de cristales dodecaédricos milimétricos que están diseminados en el cuarzo. La arsenopirita es precipitada inmediatamente después que la pirita ocurriendo como intercrecimientos y como granos gruesos en los bordes de esta última. Ambos minerales son fuertemente deformados en los procesos de cizallamiento. Múltiples microfracturas presentes en el cuarzo y en los sulfuros de hierro son rellenadas en la segunda etapa de

mineralización con cuarzo microgranular azul grisáceo, esfalerita pobre en hierro con exsoluciones de calcopirita y pirrotita, galena, freibergita e inclusiones de jamesonita. El electrum (20 a 40 % w/w de plata) se configura como inclusiones en la esfalerita (ver figura 2A) o en la pirita y arsenopirita; el oro nativo precipita después, generalmente dentro de la galena o arsenopirita, o también sobre su superficie (ver figura 2B-D). El tamaño del oro y las partículas de electrum varían entre 1 a 300 μm , mientras que granos de mayor dimensión son abundantes en algunos cuerpos denominados «bonanza» con contenidos bajos de sulfuros (Haeberlin et al., 2004).

Tabla 1

Configuración geológica, estilo estructural, paragénesis, alteraciones de las vetas auríferas en la provincia de Pataz

Veta, depósito	Clase ¹	Rumbo, buzamiento	Roca caja	Estilo estructural	Paragénesis de la mena/ganga ^{2,3}							Alteración ^{3,4}					Longitud del afloramiento (m)	Ley de Au ⁵ (g/t)	Contenido acumulado de Au ⁵ (oz)
					py	as	gn	sl	cp	Au	el	ser	cl	carb	sil	pir			
Sector Poderosa, norte del distrito de Pataz																			
La Lima 1, La Lima	S	N 12°E, 40°E	Granodiorita-monzogranito y dique lampróforo	Vetas de cuarzo frágil-dúctil	o	o	o	o				o	o	o		o	700	12.6	92,590
La Lima 2, La Lima	S	N-S, 45°E	Granodiorita, dique aplítico y enclaves de esquistos	Vetas de cuarzo frágil-dúctil	+++	+	-	++	-	+		+++	++	+	++	-	500	12.8	13,9740
Mercedes S, Papagayo	T	E-W, 35°S	Granodiorita-tonalita-diorita	Vetas de cuarzo híbridas frágil-dúctil y extensionales	+++	+	++	++		+	+	+++	++	+	+	+	950	17.7	48,1210
Karola Papagayo	S	N 10°W, 45°SE	Tonalita-granodiorita y monzogranito	Vetas de cuarzo frágil-dúctil	++	+	+	+				+++	++	-	+	+	250	13.6	27,210
Luz, El Tingo	S	N 34°E, 44°SE	Monzogranito	Estructura de cuarzo ramificada	+	-						+++	+		+	+	320	-	-
Choloque, El Tingo	S	N 35°E, 58°SE	Granodiorita-monzogranito y dique lampróforo	Vetas de cuarzo frágil-dúctil	o	o	o	o				o	o	o		o	500	14.2	6,3790
Pencas piso, El Tingo	S	N 40°W, 80°NE	Granodiorita-monzogranito	Vetas de cuarzo frágil-dúctil	++	+	++	++	+	++	+	+++	+	-	-	-	350	11.8	33,170
Carhuacoto, Estrella	B	~N-S	Filita negra	Zona de cizallamiento, stockwork y minerales diseminados	+++	-	+	++	-			+	++			+	50	-	-
Consuelo, Consuelo	S	N-S, 45°E	Diorita-granodiorita y dique lampróforo	Vetas de cuarzo brechadas con zonas de cizallamiento	+++	+	+	+		+	-	+	++	++		+	950	11.2	167,090
Minas de Pataz, centro del distrito de Pataz																			
Irma, Santa María	B	N 80°W, 45°N	Esquistos, granodiorita (contacto)	Vetas de cuarzo lecho-concordantes	+++	-	+	-				++	-	+		-	1,400	12	24,950
María Rosa, Santa María	B	N 12°W, 47°E	Esquistos, granodiorita (contacto)	Vetas de cuarzo ramificadas lecho-concordantes	+++	+	++	+				++	-	++		-	900	12.6	6,980
Mina de Culebrillas, norte del distrito de Parcoy																			
Inca, Culebrillas	T	N 70°W, 5°NE	Enclave de esquistos en monzogranito	Vetas de cuarzo brechadas	+++	-	++	+	+	-		+++	+				350	-	-
Picaflor, Culebrillas	S	N-S, 40°E	Monzogranito	Zona de seccionamiento grueso con lentes de cuarzo	++	+	-	+	+	+		+++	+		++	+	550		

Nota. Adaptado de Haeberlin et al. (2004, p. 79).

¹ Abreviaciones de las clases de vetas: B = lecho-concordante, S = zona de cizallamiento, T = extensional

² Abreviaciones de los minerales/ganga: as = arsenopirita, Au = oro libre, cp = calcopirita, el = electrum libre, gn = galena, py = pirita, sl = esfalerita

³ Símbolos de frecuencia: +++ = muy abundante, ++ = abundante, + = común, - = escaso, o = presente, pero no cuantificado

⁴ Abreviaciones de alteraciones: carb = carbonización, cl = cloración, pir = piritización, ser = sericitización, sil = silificación

⁵ La data económica refleja el estado de los minerales minados desde 1982 al 2000 (fuente: Cía Minera Poderosa S.A.)

Tabla 2*Análisis geoquímico de los yacimientos de la provincia de Pataz*

Nº de muestra	Depósito	Veta	Au (ppm)	Ag (ppm)	As (%w)	Bi (ppm)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%w)	Pb (%w)	Sb (ppm)	Te (ppm)	W (ppm)	Zn (%w)
YLL 06	La Lima	La Lima 2	76	22.9	0.48	<5	<1	72.7	5.25	6.6	10	-	<4	0.074
YLL 09C	La Lima	La Lima 2	4.7	1.8	0.033	<5	<1	7.6	3.66	0.004	1.2	-	<4	<.005
YPP 12	Papagayo	Mercedes	12	2.5	0.14	17	<1	20.6	14.3	0.010	1.4	-	<4	<.005
YPP 16D	Papagayo	Mercedes	49	67.8	2.7	47	1580	163	22.5	3.6	67	-	<4	6.9
YPP 21	Papagayo	Karola	14	6.1	5.6	<5	<1	15.6	7.4	0.035	22	-	-	0.072
YSF 48	Estrella	Carhuacoto	2.8	392	0.22	<5	544	381	21.4	5.7	430	1.0	13	4.4
YTN 06	El Tingo	Pencas	3.8	213	0.1	<5	161	18.9	2.58	6.6	230	0.1	<4	1.1
YTN 09	El Tingo	Pencas	200	286	2.7	<5	942	46.6	10.3	7.2	190	3.2	-	5.1
YTN 18	Consuelo	Consuelo	12	82	1.4	6	85	128	13.7	3.6	100	-	<4	0.85
YTN 19	Consuelo	Consuelo	45	204	2.5	<5	775	400	15	7.3	210	-	20	6.1
YEX 11	Santa María	Irma	25	51.3	2.2	10	<1	250	26	2.1	58	-	<4	0.052
YEX 14	Santa María	María Rosa	140	134	1.7	<5	332	1650	22.2	3.0	59	2	<4	2.6
YEX 21C	Culebrillas	Picaflor	5.6	2.8	1.5	10	<1	6.5	3.96	0.039	10	-	<4	0.008
YEX 22	Culebrillas	Inca	140	85	0.75	8	172	573	17.3	3.6	30	-	<4	2.5

Nota. Adaptado de Haeberlin et al. (2004, p. 89). El oro, arsénico, antimonio, wolframio fueron medidos con Análisis de Activación de Neutrones (NAA); la plata, por espectrofotometría de absorción atómica (AAS); el bismuto, cadmio, cobre, hierro, y plomo, por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente (*Inductively Coupled-Plasma*, ICP); y el telurio, por absorción atómica en horno de grafito (GFAA); los análisis fueron realizados en los laboratorios XRAL, con ubicación en Toronto, Canadá.

Tabla 3

Secuencia paragenética de los minerales valiosos, ganga, y alteraciones en los yacimientos auríferos de Pataz

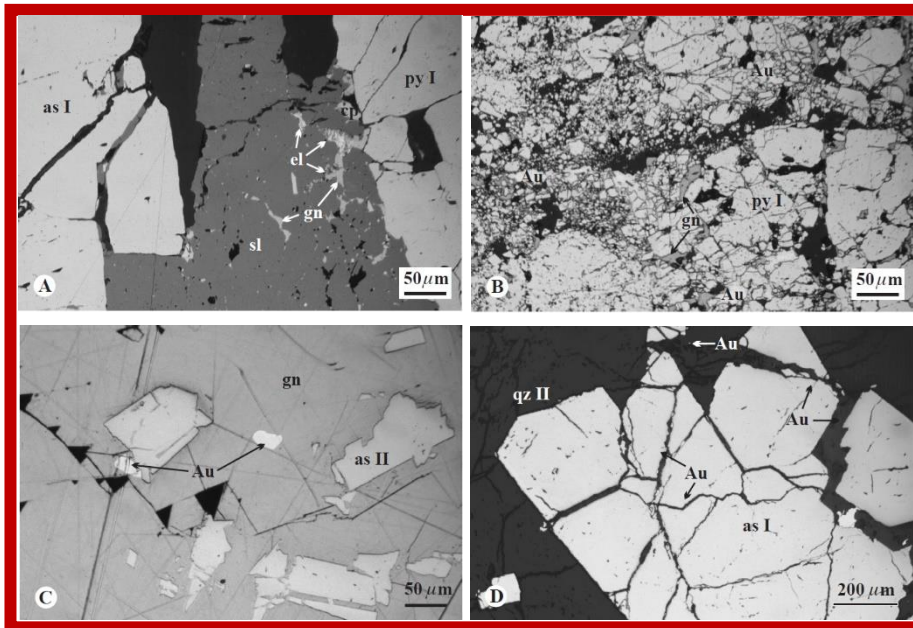
<i>Paragénesis</i>	<i>Temprano</i>	<i>Etapa I etapa Fe-As</i>	<i>Etapa II etapa Pb-Zn-etapa Au</i>	<i>Tardío (etapa III)</i>	<i>Supérgeno</i>
Pirita		I		II	
Arsenopirita		I		II	
Wolframita ⁶					
Esfalerita					
Galena					
Chalcopirita					
Pirrotita					
Freibergita					
Electrum					
Oro					
Jamestonita					
Hidróxidos de hierro					
Cuarzo lechoso		Cu I			
Cuarzo azul grisáceo			Cu II		
Cuarzo blanco				Cu III	
Muscovita (sericita)					
Clorita					
Ankerita					
Dolomita		I		II	
Calcita					

Nota. Haeberlin et al. (2004, p. 89); Schreiber et al. (1990b).

⁶ Únicamente reconocido en la pirita muestreada en el yacimiento La Lima (Miranda, 1994) y en el distrito de Parcoy (Macfarlane et al., 1999).

Figura 1

Microfotografías de oro y texturas mineralógicas de sulfuros de Pataz.



Nota. Haeberlin et al. (2004, p. 90). Abreviaciones: as = arsenopirita, Au = oro nativo, el = *electrum*, gn = galena, py = pirita, qz = cuarzo, sl = esfalerita. A. Vetillas de esfalerita con calcopirita, galena y *electrum* cortando la arsenopirita y pirita de la etapa I (veta Mercedes). B. Fisuras la pirita I fracturada con contenido de galena y oro (veta La Lima 2). C. Cristales de galena con inclusiones contemporáneas de granos de oro y pequeños cristales de arsenopirita de la segunda etapa (veta Mercedes). D. Oro en fisuras de la arsenopirita aislada I en una veta con bajo contenido de sulfuros (vetas Pencas piso).

2.3 Tratamiento preoxidativo de minerales auríferos refractarios por HNO_3

2.3.1 Concepto de refractariedad.

Un mineral es considerado refractario cuando es económicamente inviable la extracción de oro y plata por cianuración convencional (Kontopoulos & Stefanakis, 1990).

2.3.1.1 Tipos de refractariedad. Los minerales refractarios pueden ser generalmente clasificados de la siguiente manera:

- a) Minerales de sulfuro –tales como la arsenopirita–, cuyas matrices encapsulan las partículas diseminadas de oro resultando imposible su extracción por cianuración incluso luego de una molienda fina (Marsden & House, 1992; Rapson, 1997).
- b) Minerales que reaccionan y consumen una elevada cantidad de oxígeno y/o cianuro, por ejemplo: pirrotita, arsenopirita, óxidos de cobre (Davis & Tran, 1991).
- c) Minerales asociados con carbón orgánico, el cual genera el fenómeno “*preg-robbing*”, que consiste en la absorción del complejo aurocianuro en la matriz del carbón orgánico ocasionando baja recuperación de oro (Thomas, 1991b).

2.3.2 Minerales auríferos refractarios.

2.3.2.1 Mineral de pirita.

2.3.2.1.1 La naturaleza de la pirita. La pirita es un mineral de sulfuro de hierro, cuya fórmula química es FeS_2 (Usher et al., 2004). En la pirita, el elemento químico de hierro tiene un estado de oxidación de +2, mientras que la molécula de azufre S_2 tiene un estado de oxidación de -2 (Vaughan & Tossell, 1983). La pirita puede

presentar dos tipos de sistema cristalinos: cúbico y framboidal. Dependiendo del tipo de sistema cristalino de la pirita, esta presenta diferente comportamiento ante la oxidación (Lowson, 1982; Mishra & Osseo-Asare, 1988). La pirita en forma framboidal presenta inestabilidad ante la oxidación, mientras que la pirita en forma cúbica es estable. La pirita es un mineral diamagnético. El color de la pirita es amarillo latón. Algunas otras propiedades físicas de la pirita se dan en la Tabla 3.

Tabla 4

Propiedades físicas de la pirita

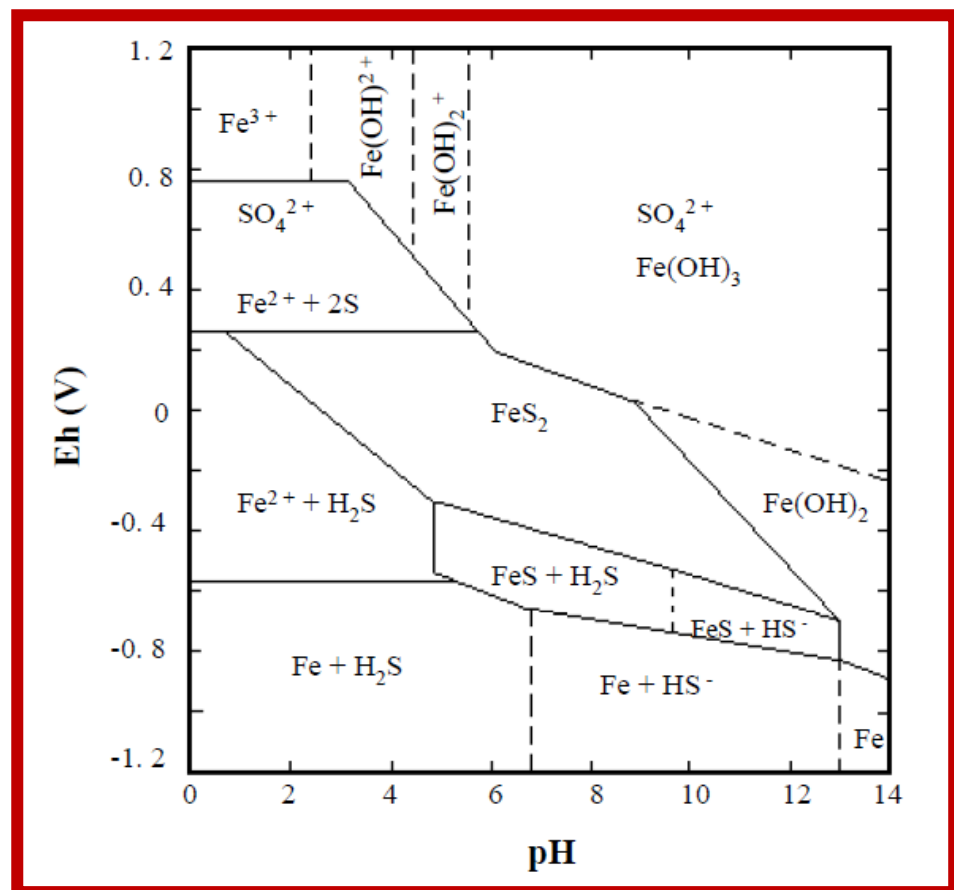
Propiedad física	Unidades	Valor
Masa molecular	gmol^{-1}	119.98
Densidad	gcm^{-3}	5
$\Delta G_{298\text{K}}^0$	kJmol^{-1}	-166.94
Resistividad	$\Omega\cdot\text{m}$	1×10^{-3}

Nota. Adaptado de Lowson (1982, p. 461-497)

2.3.2.1.2 Termodinámica de la oxidación de la pirita. El comportamiento y la estabilidad de un mineral ante la oxidación están determinados por su equilibrio termodinámico. El comportamiento y estabilidad de un mineral ante la oxidación pueden ser predichos mediante el uso del diagrama de equilibrio termodinámico Eh-pH del sistema de dicho mineral (Tao et al., 1994; Ciminelli, 1987). Para el caso de la pirita, se presenta el diagrama de equilibrio termodinámico Eh-pH del sistema de $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ en la Figura 3.

Figura 2

Diagrama Eh-pH del sistema de pirita-agua a 25 °C y para 10^{-5} M de especies disueltas



Nota. Tao et al. (1994, p. 229-239).

El diagrama mostrado nos dice que la pirita es inmune o estable entre los valores de potencial de -0.6 a $+0.3$ V aproximadamente, sin embargo; en medios alcalinos por encima del pH de 13.0, la pirita no es termodinámicamente estable y se pasiva formando hidróxido de hierro e iones sulfato (Tao et al., 1994; Ahlberg et al., 1990; Ahmed, 1978; Hamilton & Woods, 1981; Caldeira et al., 2003). Del mismo modo, en medio ácido por debajo del pH de 2, la pirita será desestabilizada y se disocia en iones en solución.

2.3.2.2 Mineral de arsenopirita.

2.3.2.2.1 La naturaleza de la arsenopirita. La arsenopirita, también conocida como piritita arsenical, es un mineral de arsénico que abunda en diferentes partes del mundo (Morimoto & Clark, 1961). La arsenopirita tiene un color blanco plateado, su gravedad específica es 6.07 (Cornelis et al., 1985). La energía libre de formación de la arsenopirita es $-109.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Vreugde, 1982; Barton, 1969). La masa molecular teórica de la arsenopirita es 162.83 g/mol. La fórmula química teórica de la arsenopirita es FeAsS, aunque, generalmente, la arsenopirita puede variar su composición, ya sea $\text{FeAs}_{0.9}\text{S}_{1.1}$ o $\text{FeAs}_{1.1}\text{S}_{0.9}$ (Morimoto & Clark, 1961).

Por convención, se tiene que, en la arsenopirita, los números de oxidación de sus elementos son los siguientes:

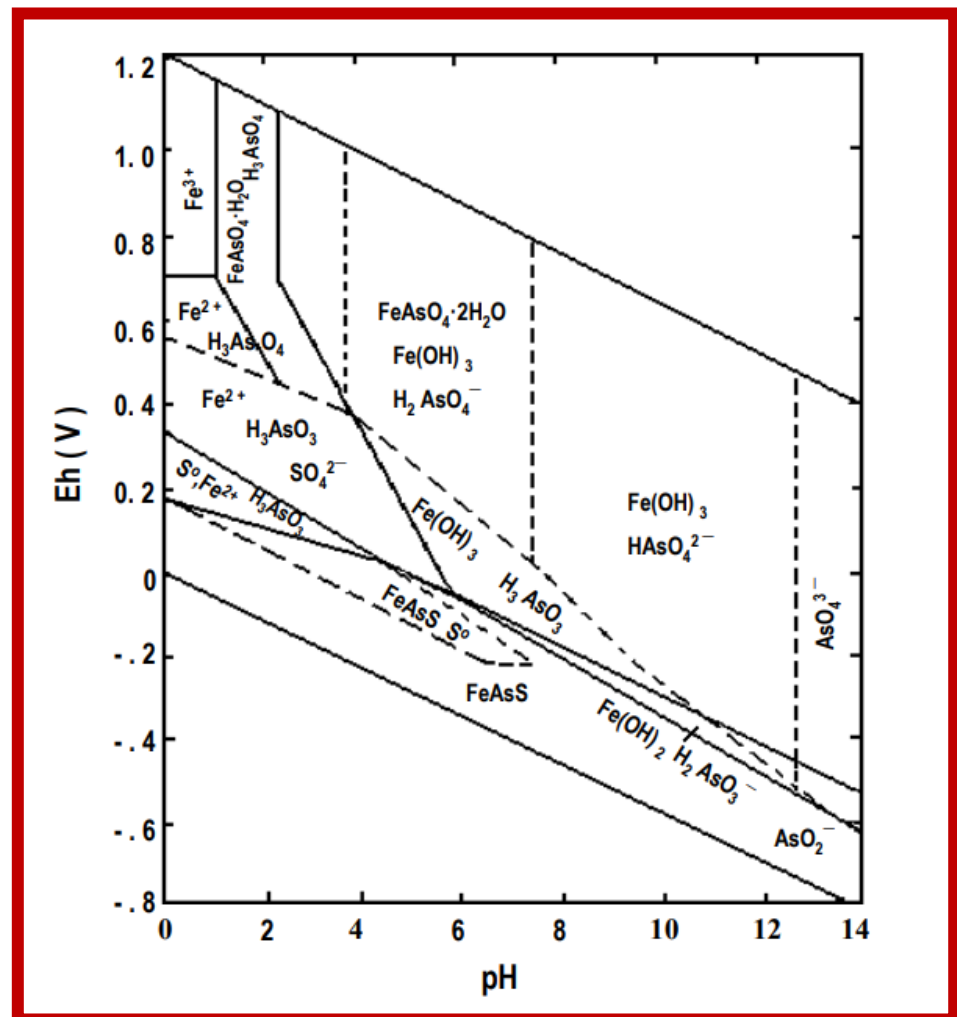
- Fe: Fe^{2+} y Fe^{3+} (siendo el número de oxidación predominante el Fe^{2+}) (Nesbitt et al., 1995; Tossell et al., 1981; Nickel, 1968);
- As: As^0 y As^- (el número de oxidación predominante el As^-) (Nesbitt et al., 1995);
- S: S^- y S^{2-} (el número de oxidación predominante el S^-) (Nickel, 1968).

En la arsenopirita, los elementos As y S forman un enlace covalente, y ocurren mayormente como un grupo dianiónico, $\text{Fe}^{2+}(\text{AsS})^{2-}$, aunque estos pueden ocasionalmente ocurrir como un grupo trianiónico $\text{Fe}^{3+}(\text{AsS})^{3-}$ (Nesbitt et al., 1995; Shuey, 1975). En muchos casos, el oro está contenido dentro de la arsenopirita.

2.3.2.2.2 Termodinámica de oxidación de la arsenopirita. El comportamiento y la estabilidad de un mineral ante la oxidación están determinados por su equilibrio termodinámico. El comportamiento y estabilidad de un mineral ante la oxidación pueden ser predichos mediante el uso del diagrama de equilibrio termodinámico Eh-pH del sistema de dicho mineral (Tao et al, 1994; Ciminelli, 1987). Para el caso de la arsenopirita, se presenta el diagrama de equilibrio termodinámico Eh-pH del sistema de $\text{FeAsS}_2\text{-H}_2\text{O}$ en la Figura 4. (Bhakta et al., 1989; Vreugde, 1982). El diagrama mostrado nos dice que la arsenopirita es inmune o estable entre los valores de potencial de -0.6 a $+0.2$ V aproximadamente, sin embargo, con la disminución del pH, la arsenopirita no es termodinámicamente estable (Beattie & Poling, 1987; Sánchez & Hiskey, 1991). De acuerdo a esta información, se puede determinar que la arsenopirita será desestabilizada y disociada bajo un pH ácido.

Figura 3

Diagrama de Eh-pH del sistema de arsenopirita-agua a 25 °C



Nota. Bhakta et al. (1989, p. 16).

2.3.2.2.3 Cinética de oxidación de la arsenopirita. La velocidad de oxidación de la arsenopirita depende de las concentraciones de oxígeno, la concentración del oxidante utilizado, la temperatura, el área de superficie o el tamaño de partícula del mineral, la densidad de la pulpa de mineral, la agitación y el tiempo de reacción. (Plaksin & Masurova, 1959; Kakovskii & Kosikov, 1975; Bhakta et al., 1989; Koslides & Ciminelli, 1992; Hiskey & Sanchez, 1995; Yang et al.,

1997). La velocidad de oxidación de la arsenopirita aumenta con el aumento de la temperatura (Plaksin & Masurova, 1959; Bhakta et al., 1989), mientras que a un porcentaje de sólidos mayor al 15 %, la extracción de arsénico es muy baja (Suchun, 2004). Misari (2010) menciona que la temperatura en el sistema de oxidación NITROX debe mantenerse alrededor de 85 °C..

2.3.3 Oxidación por HNO_3 de minerales auríferos refractarios.

Los procesos de oxidación química ácida pueden variar unos de otros dependiendo de las condiciones utilizadas en el proceso como: tipo de oxidante, solubilidad del oxidante, temperatura, presión. El objetivo de la oxidación es aumentar la solubilidad del oxígeno en la solución, así aumentar la velocidad de oxidación de los minerales de sulfuro (Suchun, 2004).

La oxidación ácida presurizada, uno de los procesos de oxidación más estudiados, presenta como parte de sus desventajas: elevado costo de capital en la construcción de una planta, alto consumo de cal, la cual es utilizada para el acondicionamiento del medio para realizar la cianuración posterior (Kontopoulos & Stefanakis, 1989; Deng, 1995). Otros procesos de oxidación química ácida son: Cashman, Arseno, Nitrox, oxidación electrolítica. Ninguno de los procesos mencionados es usado en la industria minera en la actualidad (Suchun, 2004).

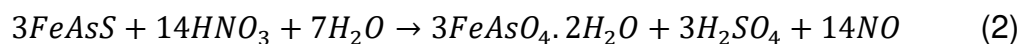
2.3.3.1 Proceso Nitrox. Este proceso consiste en la oxidación y solubilización de minerales refractarios -como la pirita, la arsenopirita- hacia iones sulfato y arseniato utilizando ácido nítrico (HNO_3) con el fin de poder liberar y, posteriormente, cianurar el oro encapsulado dentro de dichos minerales obteniendo, finalmente, valores económicamente aceptables de

recuperación de oro (Fair et al., 1987). Misari (2010, p. 319-321) denota los siguientes procesos de oxidación:

(a) Oxidación de pirita:

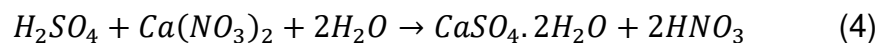
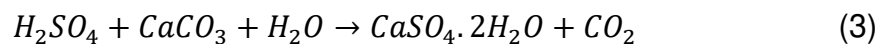


(b) Oxidación de arsenopirita:



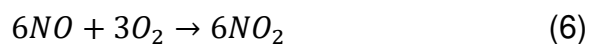
El proceso implica, además, la posterior precipitación de los iones sulfato y arseniato utilizando caliza ($CaCO_3$). Fair et al. (1987, p. 281-287) indican los siguientes procesos:

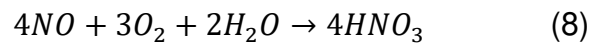
(a) Precipitación de azufre: la caliza ($CaCO_3$) es utilizada para la precipitación de los iones sulfato hacia sulfato de calcio ($CaSO_4$).



(b) Precipitación de arsénico: la caliza ($CaCO_3$) es utilizada, de la misma forma, para la precipitación de los iones arseniato hacia arseniato de hierro. La precipitación de los iones arseniato ocurre mayormente bajo valores de pH entre 3 y 4.

El proceso implica, también, la generación de ácido nítrico a partir de óxido nítrico (NO , óxido de nitrógeno (II)) formado durante la oxidación de los minerales refractarios de pirita y arsenopirita según las siguientes ecuaciones:

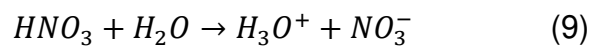




2.4 Generación de ácido nítrico a partir de dióxido de nitrógeno (NO_2)

2.4.1 Proceso de Birkeland-Eyde.

El proceso Birkeland-Eyde es un proceso en el cual es captado el nitrógeno atmosférico (N_2), y este es convertido en ácido nítrico (HNO_3) (ver las ecuaciones 10, 11 y 12) (Leigh, 2004):



Este proceso fue utilizado industrialmente en la producción de fertilizantes a base de nitrógeno (Remsen & Renoup, 1906). El desarrollo de este proceso fue llevado a cabo por Kristian Birkeland y Sam Eyde en 1903 (Eyde, 1909), quienes se basaron en el método de Henry Cavendish propuesto en 1784 (Ihde, 1984).

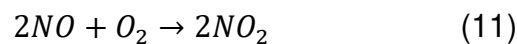
El proceso consiste en las siguientes etapas de producción de ácido nítrico (HNO_3):

1. Worden (1921) menciona la formación de óxido nítrico (NO , óxido de nitrógeno (II)) a partir de los gases de nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2) presentes en el aire, el cual es soplado a través de un arco eléctrico energizado por corriente alterna de 5 kV (50 Hz) y extendido a través de un campo magnético estático de alta intensidad hacia un disco metálico delgado por la fuerza de Lorentz. (p. 870)
Las variables de control en esta etapa son la energía del arco y la velocidad de corriente de aire. En pruebas experimentales, se pudo obtener aire de hasta un 4% de óxido nítrico (v/v) (Mellor, 1918; Martin & Barbour, 1915). Este proceso requirió energía eléctrica de 15 MW-h/tonelada de ácido nítrico (Fisher & Newton, 2002), por lo cual, este proceso resultó ser ineficiente, y fue

posteriormente reemplazado por la combinación de los procesos Haber-Bosch y Ostwald (Illtyd & Kingston, 1982):



2. De acuerdo con Webb (1923), “el óxido nítrico (NO) producido es enfriado con el oxígeno atmosférico para producir dióxido de nitrógeno (NO_2)” (p. 20), tal como se muestra a continuación en la ecuación 11:

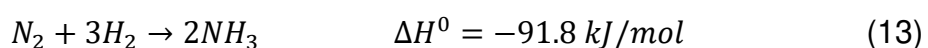


3. Douglas (2002) refiere que “el ácido nítrico (HNO_3) es obtenido a partir de la disolución del dióxido de nitrógeno (NO_2) en agua; finalmente, el ácido nítrico es concentrado por destilación fraccionada” (p. 613).



2.4.2 Combinación de los procesos Haber-Bosch y Ostwald.

2.4.2.1 Proceso de Haber-Bosch. Según Appl (1982), el proceso Haber-Bosch es un “proceso en el cual reaccionan el nitrógeno atmosférico (N_2) con hidrógeno (H_2) con presencia de un catalizador metálico a alta temperatura y presión para producir amoníaco (NH_3)” (p. 29-54):



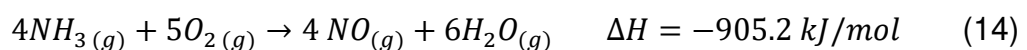
En el proceso Haber-Bosch, los gases de nitrógeno e hidrógeno reaccionan durante cuatro etapas de catálisis dentro de un reactor bajo determinadas condiciones de operación (presión entre valores de 2,200 y 3,600 psi; temperatura entre valores de 400 y 500°C) para producir amoníaco (NH_3). Cada una de las etapas de catálisis es seguida por una etapa de enfriamiento con el fin de mantener la temperatura del proceso entre 400 y 500°C. Durante cada etapa de catálisis, el 15 % de los gases en mención

(N_2 y H_2) es convertido en amoníaco (NH_3). Los gases que no reaccionan durante el proceso global son recirculados hasta obtener una conversión de 97% de los gases en mención (Appl, 2006).

Actualmente, el proceso Haber-Bosch es aplicado industrialmente para la producción de amoníaco.

2.4.2.2 Proceso de Ostwald. Benvenuto (2015) refiere que el proceso Ostwald es un “proceso en el cual el amoníaco (NH_3) es convertido en ácido nítrico (HNO_3)” (p. 23-26). El proceso de producción de ácido nítrico (HNO_3) consiste en las siguientes etapas (Foist, 2017; Jones et al., 1999):

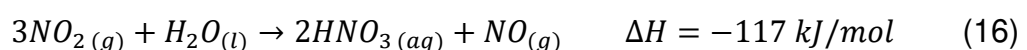
1. El amoníaco reacciona con oxígeno con presencia de un catalizador (aleación de platino y rodio al 10%), cobre o níquel) para producir óxido nítrico (óxido de nitrógeno (II)) y vapor de agua (esta reacción es fuertemente exotérmica):



2. El óxido nítrico reacciona con oxígeno dentro de un reactor de absorción con agua para producir dióxido de nitrógeno (óxido de nitrógeno (IV)):



3. El dióxido de nitrógeno producido en la etapa anterior es absorbido en el agua contenida dentro del reactor para producir ácido nítrico (diluido) y óxido nítrico (por reducción química). Este óxido nítrico (NO) regenerado es recirculado hacia el proceso. Finalmente, el ácido nítrico es concentrado por destilación:



CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

3.1 Identificación de las variables.

3.1.1 Variables independientes. *Las variables independientes del estudio son la temperatura de oxidación del mineral refractario y la concentración del agente oxidante.*

3.1.2 Variables dependientes. *Las variables dependientes del estudio son la recuperación del oro y la regeneración del agente oxidante.*

3.1.3 Operacionalización de las variables. *La temperatura de oxidación y la concentración del agente oxidante de la mena aurífera refractaria influirían tanto en la recuperación de oro como en la regeneración del agente oxidante.*

Tabla 5

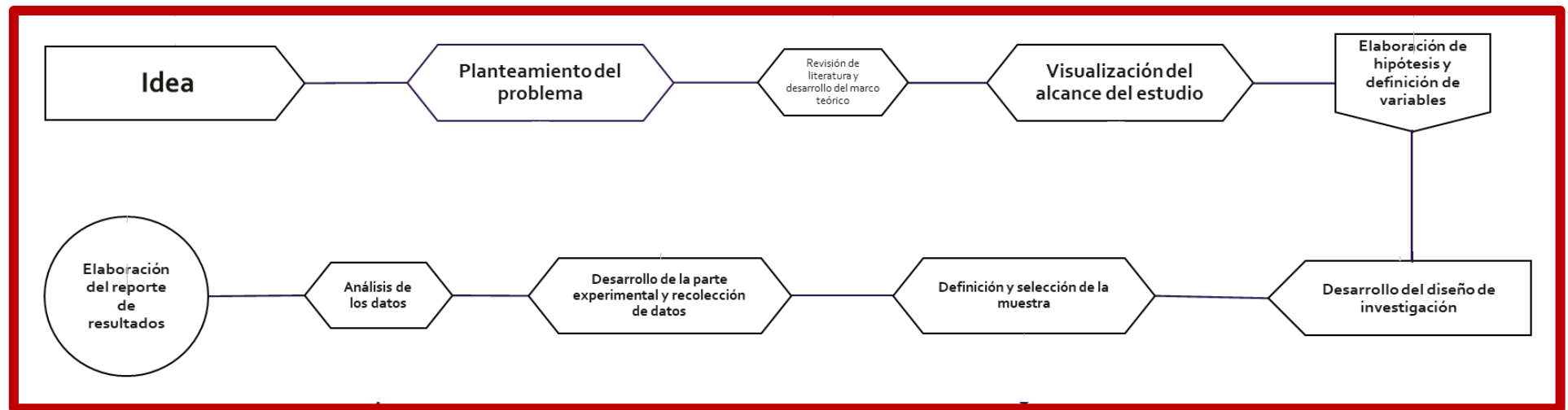
Variables dependientes e independientes expresadas como función $y = f(x)$ en el pretratamiento oxidativo

Variables dependientes (y)	Variables independientes (x)
Recuperación de Au, %	Concentración de ácido nítrico, g/L
Regeneración de HNO ₃ , %	Temperatura de oxidación, °C

Nota. Fuente propia.

Figura 4

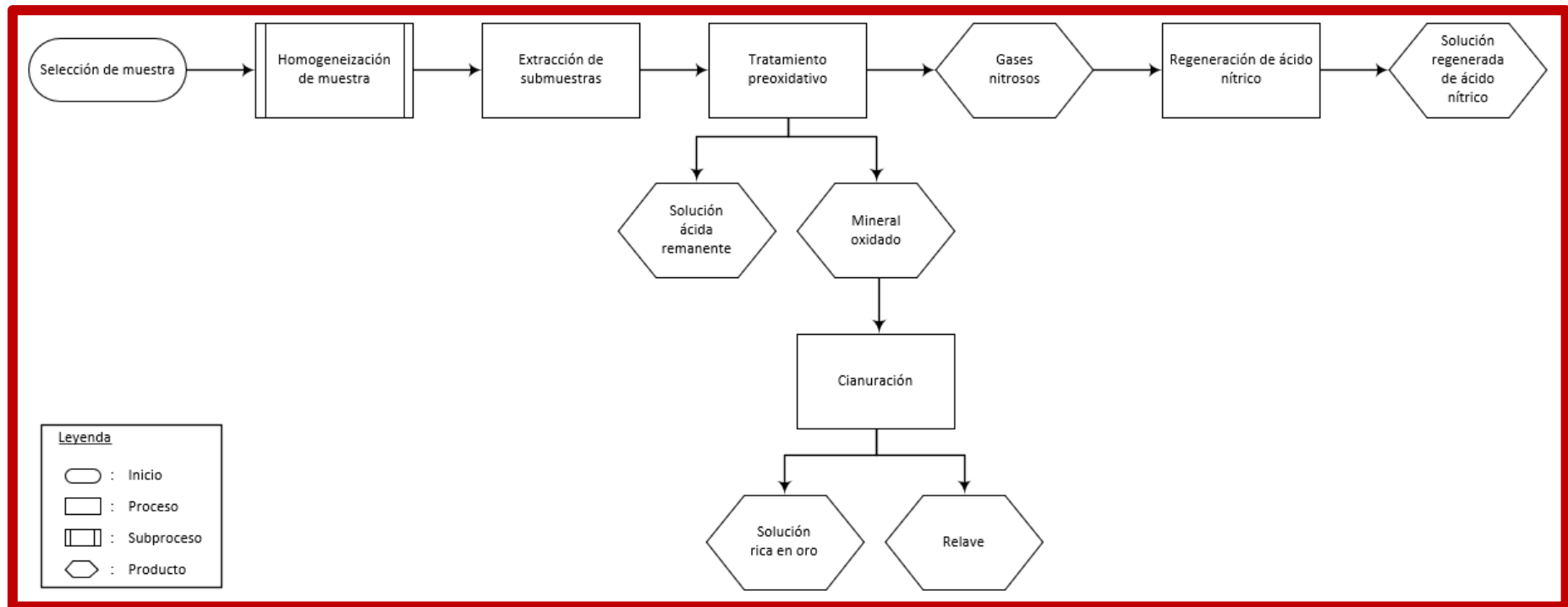
El proceso cuantitativo de investigación



Nota. Hernández et al. (2010, p. 5).

Figura 5

Diagrama de flujo del proceso



Nota. Fuente propia.

Tabla 6

Matriz de consistencia cuantitativa

PROBLEMAS	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	DIMENSIONES	METODOLOGÍA	POBLACIÓN	TÉCNICAS E INSTRUMENTOS
<i>Problema general:</i> ¿Cómo influyen la temperatura de oxidación y la concentración del agente oxidante en el tratamiento preoxidativo de los minerales auríferos refractarios provenientes del distrito y provincia de Pataz, región de La Libertad (Perú) para lograr el incremento de la recuperación de oro en la cianuración?	<i>Objetivo general:</i> Evaluar los minerales auríferos refractarios frente a determinada temperatura de oxidación y determinado agente oxidante que influyen en la recuperación de oro y regeneración del ácido.	<i>Hipótesis general:</i> El tratamiento preoxidativo con ácido nítrico permite tratar los minerales auríferos refractarios que perjudican la recuperación de oro.	<i>Variables independientes:</i> De la hipótesis específica N° 1 y N° 2: • La temperatura de oxidación • La concentración del agente oxidante.	Oxidación ácida; absorción de gases; generación de ácido nítrico; cianuración.	<i>Investigación bajo el enfoque cuantitativo con un diseño de investigación experimental puro.</i> La prueba experimental de la investigación consiste en tres etapas: a) la preoxidación del mineral aurífero refractario; b) la regeneración del agente oxidante; y c) la cianuración del mineral oxidado.	Minerales auríferos refractarios provenientes del distrito y provincia de Pataz, región de la Libertad (Perú).	Reactor de vidrio de borosilicato; ácido nítrico con concentración al 68.5 % w/w; termómetro; sistema de enfriamiento de gas; tanque de oxígeno; cianuro de sodio con pureza de 95 %; medición de concentración de ácido nítrico libre; ensayo al fuego de oro.
<i>Problemas específicos:</i> • ¿Cuál es la temperatura de oxidación en un tratamiento preoxidativo para aumentar la recuperación de oro en un mineral aurífero refractario? • ¿Cuál es la concentración de ácido nítrico en un tratamiento preoxidativo para regenerar el agente oxidante a partir de un mineral aurífero refractario?	<i>Objetivos específicos:</i> • Cuantificar el incremento de la recuperación de oro mejorada con el tratamiento de los minerales auríferos refractarios. • Calcular el agente oxidante regenerado en el tratamiento preoxidativo de los minerales auríferos refractarios.	<i>Hipótesis específica:</i> • A una temperatura mayor que 22 °C en el tratamiento preoxidativo se recupera más oro por encima del 50 % en la cianuración. • A determinada concentración de ácido nítrico de 500 g/L en el tratamiento preoxidativo se regenera más el agente oxidante por encima del 70 %.	<i>Variables dependientes:</i> De la hipótesis específica N° 1: • Recuperación del oro De la hipótesis específica N° 2: • Regeneración del agente oxidante.		Con los resultados obtenidos en la prueba experimental, se probarán las hipótesis planteadas.		

Nota. Fuente propia.

3.2 Tipo y diseño de la investigación

La metodología es analítica, experimental y deductiva. Para ello, se tomaron muestras de la mena aurífera refractaria.

Con la finalidad de dar cumplimiento a los objetivos planteados, el trabajo experimental consta de las siguientes etapas:

- a) Recopilación de información bibliográfica y consulta a expertos;
- b) Muestreo de la mena aurífera refractaria;
- c) Preparación de muestras (pesado, secado, cuarteado y tamizado);
- d) Caracterización de la mena (análisis químico de mineral de cabeza, % de humedad, gravedad específica, pH natural);
- e) Realización de los *tests* de oxidación de la mena aurífera refractaria y regeneración del agente oxidante;
- f) Análisis e interpretación de los resultados de los tests de oxidación de la mena aurífera refractaria y regeneración del agente oxidante;
- g) Presentación de las conclusiones y recomendaciones de la investigación.

3.3 Población y muestra

La muestra de mineral fue tomada mediante la realización de calicatas llevada a cabo en la zona del distrito y provincia de Pataz, región de La Libertad (Perú). La cantidad de muestra obtenida fue 490 kg. Para la determinación de esta cantidad se tomó como base el método desarrollado por Gy (Gupta & Yan, 2006) indicado a continuación:

$$\rho_T = \left(\frac{(100-A_M)\rho_M + A_M\rho_G}{\sqrt{\rho_M\rho_G}} \right) \cdot \sqrt{\frac{A_M(100-A_M)}{N}} \quad (17)$$

$$\rho_T = \frac{x}{X} \quad (18)$$

$$M = N \cdot \bar{m} \quad (19)$$

$$\frac{0.19}{2.576} = \left(\frac{(100 - 5.5)5000 + 5.5 \times 2600}{100\sqrt{5000 \times 2600}} \right) \cdot \sqrt{\frac{5.5(100 - 5.5)}{N}}$$

$$N = 174,155.3$$

$$M = 174,155.3 \times 2.81 \text{ g} = 489,376 \text{ g} \approx 489 \text{ kg}$$

Donde:

ρ_T : desviación estándar de la muestra total

A_M : porcentaje en masa del mineral en la muestra

ρ_M : densidad del mineral (pirita)

ρ_G : densidad de la ganga (cuarzo)

x : desviación del ensayo verdadero

X : desviación de la unidad estándar

N : número de partículas

$\bar{m}$: masa de partícula promedio

M : masa de muestra necesaria

CAPÍTULO IV: PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparación y obtención de las submuestras para el análisis de cabeza y los tests de oxidación

Las partículas de la muestra son reducidas de tamaño usando una chancadora de quijadas de laboratorio, a partir de la cual, se obtuvieron partículas 100% w/w -1/4" malla.

Una vez homogeneizada en tamaño la muestra de mineral, se procede a seleccionar las muestras mediante el método del cono y cuarteo, el cual consiste en: **a)** la mezcla y la formación de un cono con las partículas de mineral; **b)** el cono formado es aplastado hasta formar un tronco de cono con una superficie relativamente nivelada; **c)** se delimitan cuatro cuadrantes (4 partes cercanamente iguales) sobre la superficie del tronco de cono; **d)** luego, se toma la muestra a partir de los 2 cuadrantes opuestos (se toma el centro de la superficie del tronco de cono como eje). El proceso se repite hasta obtener la masa de submuestra requerida (250 g) para la investigación.

Para el análisis químico, la muestra será reducida de tamaño hasta 100% w/w -200 malla) con ayuda de una pulverizadora; mientras que, para los tests de oxidación, la muestra será reducida de tamaño hasta 65% w/w -200 malla).

4.2 Análisis del mineral de cabeza

La muestra destinada para el análisis de mineral de cabeza pesó 250 g. El análisis químico dio los siguientes valores:

- Ley ensayada de oro : 0.2314 oz/TC <> 7.934 g/t

- Ley ensayada de plata : 2.0666 oz/TC $\leftrightarrow$ 70.855 g/t
- Ley ensayada de hierro : 23.63 % (w/w)
- Ley ensayada de azufre : 17.46 % (w/w)
- Ley ensayada de arsénico : 9.80 % (w/w)

4.3 Equipos e instrumentos

- Chancadora de quijadas
- Pulverizadora
- Reactor de vidrio de borosilicato
- Calentador eléctrico
- Sistema de enfriamiento de gas
- Tanque de gas oxígeno
- Manómetro
- Recipientes de cloruro de polivinil (PVC)

4.4 Preparación de solución diluida de ácido nítrico a 500 g/L

- (a) Se estableció que la cantidad de solución diluida de ácido nítrico requerida para lograr obtener una pulpa de relación líquido/sólido de 4/1 a partir de 100 g de muestra de mineral de cabeza fue 400 mL.
- (b) Luego, se calculó la cantidad de ácido nítrico concentrado de laboratorio (de concentración de 68.5 %w/w, y densidad de 1.4 g/mL) requerida para preparar 400 mL de solución diluida de ácido nítrico a 500 g/L de la siguiente manera:

$$500 \frac{g}{L} \times 0.40 L \times \frac{100\%W}{68.5\%W} \times \frac{1 mL}{1.40 g} = 208.55 mL$$

(c) Finalmente, se calcula la cantidad de agua desionizada requerida para preparar 400mL de solución diluida de ácido nítrico a 500g/L de la siguiente manera:

$$400 mL - 208.55 mL = 191.45 mL$$

(d) Entonces, se tuvieron las siguientes cantidades de ácido nítrico concentrado y agua desionizada presentes en la disolución:

- 208.55 mL de solución concentrada de ácido nítrico de laboratorio (68.5 %w/w).
- 191.45 mL de agua desionizada.

4.5 Prueba experimental

La prueba experimental consiste en tres etapas:

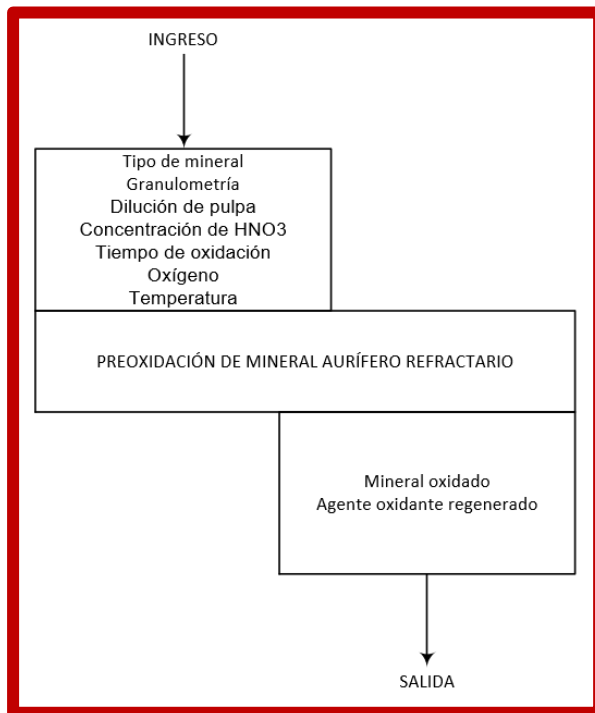
(a) La preoxidación del mineral aurífero refractario: Esta consiste en la reacción química que ocurre entre la mena refractaria, ácido nítrico diluido (HNO_3) y oxígeno dentro de un reactor de vidrio de borosilicato. Los parámetros establecidos para esta etapa de preoxidación del mineral refractario son: tipo de mineral, granulometría, dilución de pulpa, concentración de HNO_3 , tiempo de oxidación, oxígeno y temperatura (ver figura 7).

En esta investigación, se establecen dos niveles de manipulación experimental para la variable independiente, y así se pueda establecer la validez de la hipótesis. Para esto, una primera submuestra de mineral, denominada «submuestra de control», será sometida a la preoxidación con la temperatura de 22 °C; mientras que una segunda submuestra, denominada

«submuestra experimental», será expuesta a la preoxidación con una temperatura de 85 °C.

Figura 6

Parámetros de la preoxidación del mineral refractario



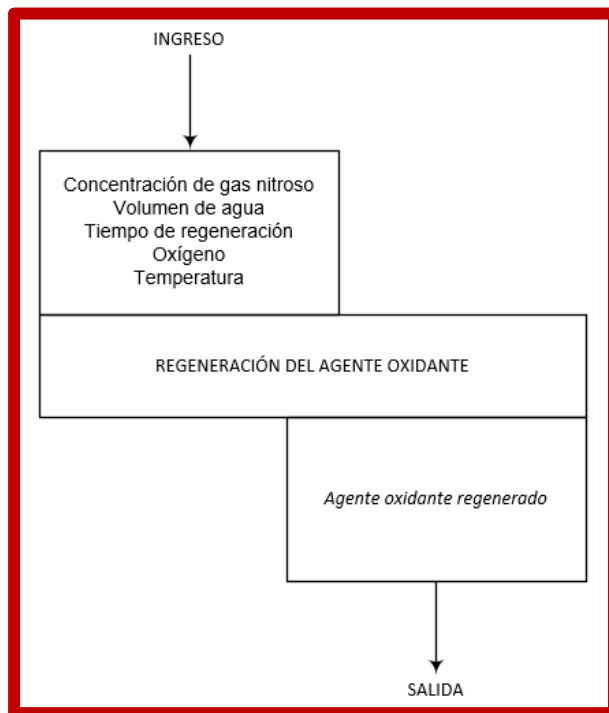
Nota. Fuente propia.

- (b) La regeneración del agente oxidante: Los parámetros establecidos para esta etapa de regeneración del agente oxidante son: concentración de gas nitroso, volumen de agua, tiempo de regeneración, oxígeno y temperatura (ver figura 8). En esta etapa, el HNO_3 será regenerado a partir de los siguientes componentes: dióxido de nitrógeno proveniente del proceso de oxidación de la mena aurífera refractaria, oxígeno y agua. Estos reaccionan en tres recipientes conectados herméticamente en serie para la generación del ácido. El material de los recipientes es PVC. Los gases fluirán en contrapresión y serán absorbidos por el agua que será colocada en los recipientes. Un cuarto

recipiente con agua estará conectado a los tres recipientes anteriores y y expuesto al aire atmosférico por su parte superior con el fin de que el oxígeno remanente no absorbido en agua pueda salir.

Figura 7

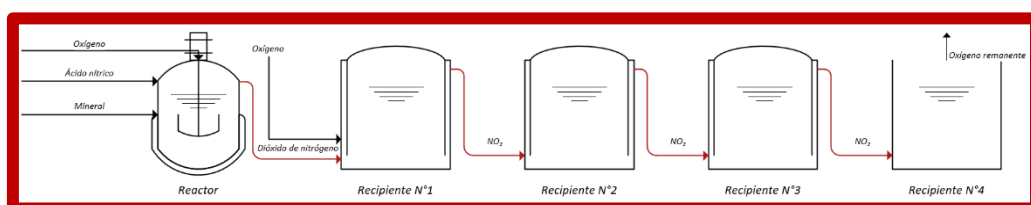
Parámetros de la regeneración del agente oxidante



Nota. Fuente propia.

Figura 8

Representación gráfica del sistema de regeneración del agente oxidante



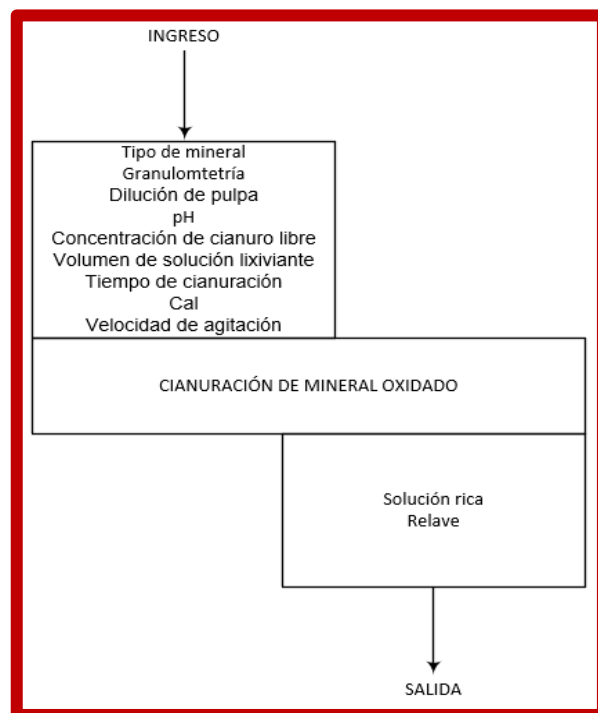
Nota. Fuente propia.

- (c) La cianuración del mineral oxidado: El mineral oxidado obtenido de la etapa de preoxidación será sometido a cianuración para poder determinar la

recuperación de oro. Los parámetros establecidos para esta etapa de cianuración del mineral oxidado son: tipo de mineral, granulometría, dilución de pulpa, pH, concentración de cianuro libre, volumen de solución lixivante, tiempo de cianuración, cal, velocidad de agitación (ver figura 10).

Figura 9

Parámetros de la cianuración del mineral oxidado



Nota. Fuente propia.

4.6 Desarrollo de la prueba experimental

4.6.1 Set de pruebas de oxidación y regeneración de HNO_3

En el caso de la primera prueba, la submuestra de control no es sometida al estímulo experimental de la temperatura de 85 °C. Esta submuestra de mineral tiene una masa igual a 100 g, y una granulometría de 65% w/w -200 malla. Esta es introducida en el reactor que contiene 191 mL de agua desionizada, y se tapa el reactor. A través de uno de los orificios del reactor,

se agrega 209 ml de ácido nítrico con una concentración de 68.5 %w/w estableciendo así una dilución de pulpa L/S de 4/1. Inmediatamente después, se cierra el orificio del reactor. La temperatura dentro del reactor fue 22 °C. El tiempo de oxidación para esta primera submuestra es de una hora.

Durante los primeros 10 minutos de oxidación, se empezó a observar la producción de gases nitrosos dentro del reactor. Estos gases reaccionan con el oxígeno que es suministrado dentro del reactor. Se apreció que parte de los gases nitrosos salieron del reactor hacia el sistema de enfriamiento de gas, donde una parte de los gases nitrosos cambiaron a fase líquida retornando por efecto de la gravedad y su ubicación superior hacia el reactor, mientras que otra parte de los gases fluyeron hacia cuatro recipientes que contienen agua y oxígeno. En el último recipiente, no se observó presencia de gases nitrosos.

Luego de una hora, el reactor fue destapado y el producto oxidado fue retirado. Este fue lavado con agua desionizada, y se conservó el agua de lavado para realizar el análisis químico.

Finalmente, se realiza la cianuración del mineral oxidado. Teniendo en cuenta el contenido de oro, el producto oxidado fue cianurado con 100 mL de solución de cianuro de sodio con concentración de 2,000 ppm por un periodo de tiempo de 48 horas. El pH de la mezcla fue establecido en 10.9 con uso de 30 mg de cal. Luego de la cianuración, la fase líquida o «*pregnant leach solution*» fue separada del residuo de mineral para realizar el análisis químico.

En el caso de la segunda prueba, la submuestra experimental es sometida al estímulo experimental de la temperatura de 85 °C. Esta submuestra de mineral es expuesta a las mismas condiciones de preoxidación y cianuración que la primera submuestra de control antes mencionadas, excepto la temperatura. La temperatura establecida dentro del reactor para este segundo caso fue 85 °C con el uso de un calentador eléctrico.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Resultados obtenidos de las pruebas de oxidación y regeneración de HNO_3

En la primera prueba, luego de la oxidación del mineral, se obtuvo 49.3 g de producto oxidado. La solución ácida dentro del reactor tuvo una concentración de 331.70 g/L de ácido nítrico libre. La concentración de ácido nítrico libre en los recipientes N° 1; 2; 3; 4 que contuvieron los gases nitrosos fue 10.58 g/L; 2.56 g/L; 0.90 g/L; 1.38 g/L respectivamente.

Así, el ácido nítrico libre presente en los recipientes luego de la oxidación, con relación a la cantidad de ácido nítrico usado en esta prueba N°1, quedó distribuido de la siguiente manera:

Reactor: 50.48%w/w

Recipiente N°1: 13.20%w/w

Recipiente N°2: 3.19 %w/w

Recipiente N°3: 1.12 %w/w

Recipiente N°4: 6.89 %w/w

Total: 74.87%w/w

Después de haber realizado la cianuración del mineral oxidado, se obtuvo 100 mL de solución rica («*pregnant solution*»). La recuperación de oro fue 57.52 %w/w.

En la segunda prueba, luego de la oxidación del mineral, se obtuvo 47.9 g de producto oxidado. La solución ácida dentro del reactor tuvo una concentración de 442.20 g/L de ácido nítrico libre. La concentración de ácido nítrico libre en los recipientes N° 1; 2; 3; 4 que contuvieron los gases nitrosos fue 9.16 g/L; 2.22 g/L; 0.78 g/L; 1.20 g/L respectivamente.

Así, el ácido nítrico libre presente en los recipientes luego de la oxidación, con relación a la cantidad de ácido nítrico usado en esta prueba N°2, quedó distribuido de la siguiente manera:

Reactor: 64.25%w/w

Recipiente N°1: 11.43%w/w

Recipiente N°2: 2.76 %w/w

Recipiente N°3: 0.97 %w/w

Recipiente N°4: 5.96 %w/w

Total: 85.37%w/w

Después de haber realizado la cianuración del mineral oxidado, se obtuvo 100 mL de solución rica («*pregnant leach solution*»). La recuperación de oro fue 81.62 %w/w.

Tabla 7*Resumen de los resultados*

N° de prueba	1	2
Masa de mineral	100 g	100 g
Granulometría de mineral	65% -200 malla	65% -200 malla
Concentración de ácido nítrico	500 g/L	500 g/L
Dilución de pulpa (L/S)	4/1	4/1
Temperatura	22 °C	85 °C
Ácido nítrico en reactor	50.48 %	64.25 %
Ácido nítrico en recipiente N°1	13.20 %	11.43 %
Ácido nítrico en recipiente N°2	3.19 %	2.76 %
Ácido nítrico en recipiente N°3	1.12 %	0.97 %
Ácido nítrico en recipiente N°4	6.89 %	5.96 %
Ácido nítrico total	74.87 %	85.37 %
Recuperación de oro	57.52 %	81.62 %
Ley calculada de oro en la cabeza del tratamiento preoxidativo	13.02 g/TM	4.30 g/TM
Ley calculada de oro en la cabeza de la cianuración	27.19 g/TM	8.98 g/TM
Ley ensayada de oro en solución rica	7.49 mg/L	3.51 mg/L
Ley ensayada de oro en el relave de la cianuración	11.55 g/TM	1.65 g/TM

Nota. Fuente propia.

Tabla 8*Resultados del análisis de la solución ácida obtenida en el pretratamiento oxidativo*

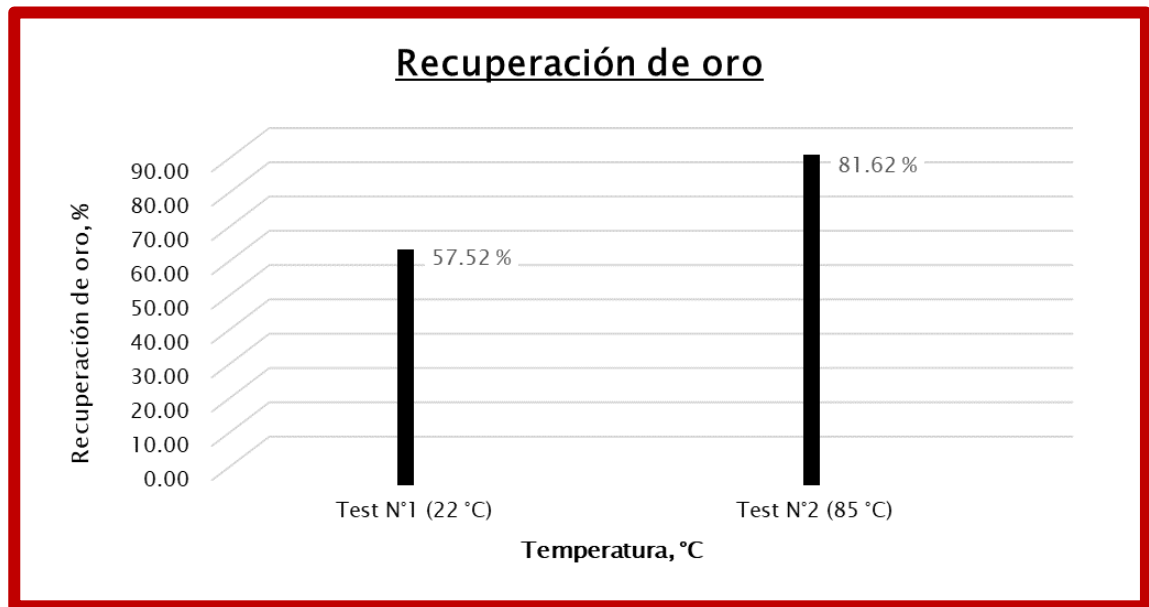
Análisis químico de la solución ácida					
Al	209 ppm	Ga	<10 ppm	S	>50000 ppm
As	>1000 ppm	Ge	<5 ppm	Sb	35 ppm
Ba	<1 ppm	Hg	<1 ppm	Sc	<1 ppm
Be	<0.1 ppm	In	34 ppm	Se	<5 ppm
Bi	172 ppm	K	66 ppm	Sn	<10 ppm
Ca	501 ppm	Mg	94 ppm	Sr	<1 ppm
Cd	6 ppm	Mn	325 ppm	Te	<5 ppm
Ce	<10 ppm	Mo	<1 ppm	Ti	<50 ppm
Co	5 ppm	Na	8 ppm	Tl	<5 ppm
Cr	<1 ppm	Ni	1 ppm	V	<5 ppm
Cu	388 ppm	P	9 ppm	W	<10 ppm
Fe	60036 ppm	Pb	483 ppm	Zn	2682 ppm

Nota. Fuente propia. En la tabla, se indica los elementos presentes en la solución ácida dentro del reactor luego de la oxidación del mineral refractario. Estos valores evidencian la disolución de arsénico (As), azufre (S), hierro (Fe) a partir del mineral refractario. Únicamente se realizó el análisis de la solución ácida en la prueba N°1. Este análisis es tomado como referencia para la investigación.

5.2 Tablas y gráficos de las pruebas metalúrgicas

Figura 10

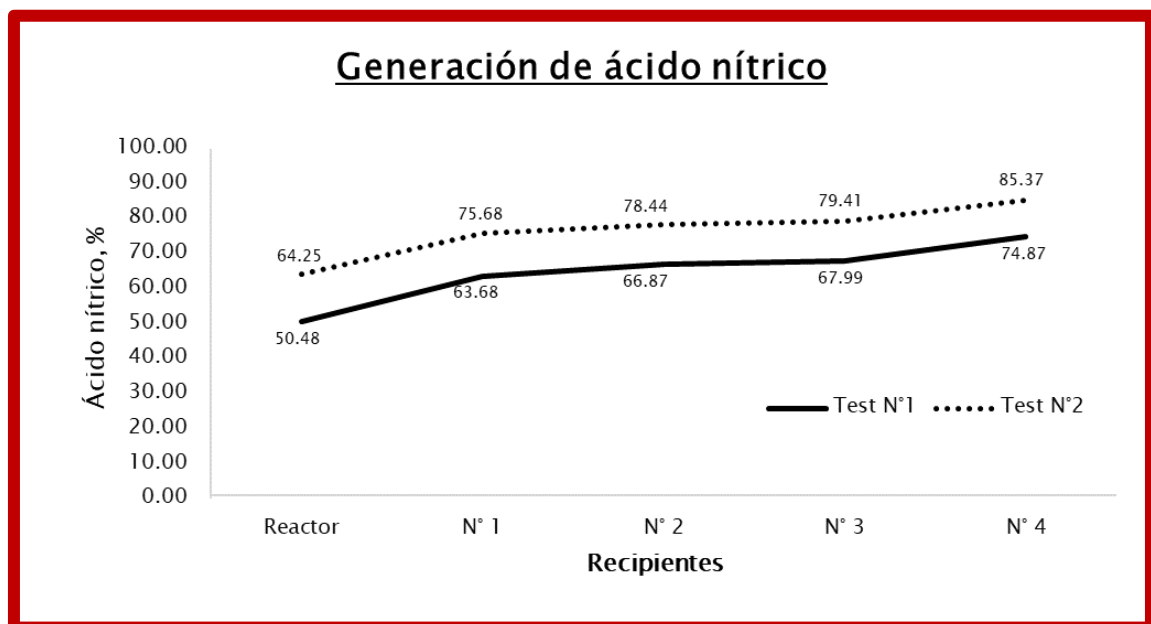
Recuperación de oro en la cianuración



Nota. Fuente propia. En la gráfica, se puede notar que la recuperación de oro es mayor en el test N° 2 que en el N° 1. En el test N° 2, se suministró calor por convección al reactor. La temperatura de la reacción en el test N° 2 fue de 85 °C, mientras que la temperatura de la reacción en el test N° 1 fue de 22 °C. La recuperación de oro es mayor por 24.1 % en el test N°2 que en el N°1.

Figura 11

Generación de ácido nítrico en el tratamiento preoxidativo del mineral aurífero refractario



Nota. Fuente propia. En la gráfica, se indica la generación de ácido nítrico de manera acumulada en el orden que los recipientes fueron conectados en serie. La generación de ácido nítrico es mayor por 10.5 % en el test N°2 que en el N°1.

5.3 Análisis de resultados y prueba de hipótesis

- El resultado del análisis de la solución ácida obtenida en el pretratamiento oxidativo por *Inductively Coupled Plasma* (ICP) evidenció la presencia de los elementos de azufre, arsénico, hierro que constituyen una mena aurífera refractaria.
- Con relación a la hipótesis “a una temperatura mayor que 22 °C en el tratamiento preoxidativo se recupera más oro por encima del 50 % en la cianuración”, se obtuvieron los siguientes resultados estadísticos: **a)** el coeficiente de correlación múltiple (R) igual a 0.96; **b)** el coeficiente de determinación (R^2) igual a 0.92; **c)** significancia (s o P) igual a 0.05 (95 % de confianza de la veracidad de la correlación, y 5 % de probabilidad de error) **d)** casos correlacionados (N) igual a 3. A partir de estos resultados, se acepta la hipótesis de investigación en el nivel de 0.05. La correlación entre la temperatura de oxidación, la concentración del agente oxidante y la recuperación de oro es considerable y positiva.

Tabla 9

Resumen de los resultados de recuperación de oro

Concentración HNO ₃ , g/L	Temperatura, °C	Recuperación Au, %
0	23	35
500	22	57.52
500	85	81.62

Nota. Fuente propia.

- Con relación a la hipótesis “a determinada concentración de ácido nítrico de 500 g/L en el tratamiento preoxidativo se regenera más agente oxidante por encima del 70 %”, se obtuvieron los siguientes resultados estadísticos: **a)** el coeficiente de correlación múltiple (R) igual a 0.97; **b)** el coeficiente de determinación (R^2)

igual a 0.94; **c)** significancia (s o P) igual a 0.05 (95 % de confianza de la veracidad de la correlación, y 5 % de probabilidad de error) **d)** casos correlacionados (N) igual a 3. A partir de estos resultados, se acepta la hipótesis de investigación en el nivel de 0.05. La correlación entre la temperatura de oxidación, la concentración del agente oxidante y la regeneración del agente oxidante es considerable y positiva.

Tabla 10

Resumen de los resultados de regeneración de ácido nítrico

Concentración HNO ₃ , g/L	Temperatura, °C	Regeneración HNO ₃ , %
0	23	0
500	22	74.87
500	85	85.37

Nota. Fuente propia.

CONCLUSIONES

En función de las pruebas realizadas, se concluye lo siguiente:

1. En el pretratamiento oxidativo, la submuestra experimental tratada con 500 g/L de ácido nítrico y con una temperatura de 85 °C obtuvo mejores resultados en comparación con la submuestra de control tratada con 500 g/L de ácido nítrico y con una temperatura de 22 °C.
2. La mejor respuesta en la regeneración del ácido nítrico fue 85.37 %, la que se obtuvo con la submuestra experimental tratada con 500 g/L de ácido nítrico y con una temperatura de 85 °C.
3. La mejor respuesta en la recuperación de oro fue 81.62 %, la que se obtuvo con la cianuración de la submuestra experimental luego de ser tratada con 500 g/L de ácido nítrico y con una temperatura de 85 °C.
4. La temperatura y la concentración de ácido nítrico (el agente oxidante) en el tratamiento preoxidativo de la mena aurífera refractaria influyen en la recuperación del oro y en la regeneración del ácido nítrico.
5. Es posible la absorción de los gases nitrosos en agua, entonces, el reciclado continuo del ácido nítrico en el tratamiento preoxidativo.
6. Con el tratamiento preoxidativo, se logró la recuperación de oro mayor al 50 % y la regeneración del agente oxidante mayor al 70 %.

RECOMENDACIONES

- Realizar otras investigaciones en las que se establezcan otras variables independientes, tales como: oxígeno, concentración de ácido nítrico, mineralogía, temperatura, tiempo de oxidación, granulometría,
- Establecer nuevas variables independientes y los niveles de manipulación experimental en el tratamiento preoxidativo indicados en la tabla 10.
- Identificar los riesgos de los procesos y planificar las respuestas correspondientes, por ejemplo: a) pruebas de hermeticidad, uso del equipo de protección personal (EPP), implementación preventiva de extintores, soda cáustica.

Tabla 11

Niveles de manipulación sugeridos

Variable independiente	Niveles de manipulación sugeridos			
Tiempo de tratamiento preoxidativo, min	10	20	30	40
Temperatura de tratamiento preoxidativo, °C	35	45	55	65
Granulometría, % -200 malla	30	40	50	60
Porcentaje volumétrico del mineral refractario, %	20	30	40	50
Grado de liberación del mineral refractario, %	50	60	70	80
Textura de mineral refractario	ocluido	diseminado	asociación lateral	corona
Concentración de ácido nítrico, g/L	50	100	150	200
Caudal de oxígeno, L/min	1	5	10	15

Nota. Fuente propia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahlberg, E., Forssberg, K. S. E. y Wang, X. (1990). The surface oxidation of pyrite in alkaline solution. En *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 1033-1039. DOI: 10.1007/BF01019585
- Ahmed, S. M. (1978). Electrochemical studies of sulphides. I. The electrocatalytic activity of galena, pyrite and cobalt sulphide for oxygen reduction in relation to xanthate adsorption and flotation. En *International Journal of Mineral Processing*, 5, 163-174. DOI: 10.1016/0301-7516(78)90013-3
- Appl, M. (1982). The Haber–Bosch Process and the Development of Chemical Engineering. En *A Century of Chemical Engineering* (pp.29-54). New York: Plenum Press.
- Appl, M. (2006). Ammonia. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2, 45-65. DOI: [10.1002/14356007.a02_143.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a02_143.pub2).
- Barton, P. B. (1969). Thermochemical study of the system Fe-As-S. En *Geochimica Cosmochimica Acta*, 33, 841-857. DOI: 10.1016/0016-7037(69)90031-3
- Bazan, G.; Lara, R; Brandalez, E. (2018). Caracterización de minerales refractarios de oro. Instituto de Investigaciones Mineras, 2-3. <http://www.editorial.unca.edu.ar/Publicacione%20on%20line/TRABAJOS%20COMPLETOS%20JATRAMI%202018/JATRAMI/PDF/12-Bazan.pdf>
- Beattie, M. J. V., Raudsepp, R., Sarkar, K. M. y Childs, A. M. (1985). The arsenic process for refractory gold ores. En *Impurity Control and Disposal, Proceedings of the 15th CIM Annual Hydrometallurgical Meeting, Vancouver, Vol. 9* (pp.1-11). Montreal, Quebec, Canadá: Metall. Soc., Hydrometall. Sect.

- Beattie, M. J. V. y Poling, G. W. (1987). A study of the surface oxidation of arsenopyrite using cyclic voltammetry. En *International Journal of Mineral Processing*, 20, 87-108. DOI: 10.1016/0301-7516(87)90019-6
- Benvenuto, M. A. (2015). *Industrial Inorganic Chemistry*. USA: De Gruyter
- Bhakta, P., Langhans, J. W., Jr. y Lei, K. P. V. (1989). *Alkaline oxidative leaching of gold-bearing arsenopyrite ores*. U.S.A.: Bureau of Mines Rep. Invest., RI 9258.
- Caldeira, C. L., Ciminelli, V. S. T., Dias, A. y Osseo-Asare, K. (2003). Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. En *International Journal of Mineral Processing*, 72, 373-386. DOI: 10.1016/S0301-7516(03)00112-1
- Ciminelli, V. S. T. (1987). *Oxidation of pyrite in alkaline solutions and heterogeneous equilibria of sulfur- and arsenic-containing minerals in cyanide solutions*. (Tesis de doctorado). The Pennsylvania State University. University Park, Pennsylvania, USA.
- Coáguila, R. (2018). *Pretratamiento de la Lixiviación en un mineral refractario de oro y plata asociado a sulfuros con la adición de Sulfuro de Sodio e Hidróxido de Sodio* [tesis de pregrado, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa]. <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/7215>
- Cornelis, K., Hurlbut, C. S. y Dana, J. D. (1985). *Manual of Mineralogy (after James D. Dana). 20th Edition*. USA: John Wiley and Sons.
- Davis, A. and Tran, T. (1991). Gold dissolution in iodide electrolytes. En *Hydrometallurgy*, 26(2), 163-177.

- Deng, T. (1995). Aqueous pressure oxidation of minerals - A salient development in hydrometallurgy. En *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 12, 185-222.
- Douglas, E. (2002). *Industrial Chemical Process Design*. USA: McGraw-Hill.
- Eyde, S. (1909). The manufacture of nitrates from the atmosphere by the electric arc—Birkeland-Eyde process. En *Journal of the Royal Society of Arts*, 57(2949), 568–576.
- Fair, K.J., Schneider, J.C. y Van Weert, G. (1987). Options in the nitrox process. En *Proceedings of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy* (pp.279-291). Montreal, Canadá: Elsevier.
- Fisher, K. y Newton, W. E. (2002). *Nitrogen fixation at the millennium*. Noruega: Elsevier.
- Foist, L. (2017). *The Ostwald Process & Catalytic Oxidation of Ammonia*. Recuperado de: <https://study.com/academy/lesson/the-ostwald-process-catalytic-oxidation-of-ammonia.html>
- Gupta, A. y Yan, D.S. (2006). *Mineral Processing Design and Operations. An Introduction*. UK: Elsevier.
- HAEBERLIN, Yves, et al. Carboniferous Orogenic Gold Deposits at Pataz, Eastern Andean Cordillera, Peru: Geological and Structural Framework, Paragenesis, Alteration, and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Geochronology. *Economic Geology*, 2004, vol. 99, no. 1, p. 73-112
- Hamilton, I. C. y Woods, R. (1981). An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry. En *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 118, 327-343. DOI: 10.1016/S0022-0728(81)80551-7

- Hernández, R.; Fernández, C.; Baptista, P. (2010). *Metodología de la Investigación. Quinta edición*. México: McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. DE C.V.
- Hiskey, J. B. y Sanchez, V. M. (1995). Alkaline pressure oxidation of a gold-bearing arsenopyrite concentrate. En *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 15(1-4), 61-74.
- Ihde, A. J. (1984). *The development of modern chemistry*. USA: Courier Dover Publications.
- Illtyd, T. y Kingston, T. (1982). *A short history of twentieth-century technology c. 1900-c. 1950*. UK: Oxford University Press.
- Jones, A. V.; Clemmet, M.; Higton, A.; Golding, E. (1999). *Access to chemistry*. USA: Royal Society of Chemistry.
- Kakovskii, I. A. y Kosikov, E. M. (1975). Study of the kinetics of oxidation of some sulfide minerals. En *Obogashch. Rud*, 20(3), 18-21.
- Kontopoulos, A. y Stefanakis, M. (1989). Process selection for the Olympias refractory gold concentrate. En *Precious Metals '89* (pp.179-209). Warrendale, PA, USA: The Minerals, Metals & Materials Society [TMS].
- Kontopoulos, A. y Stefanakis, M. (1990). Process options for refractory sulfide gold ores: technical, environmental and economic aspects. En *EPD Congress 1990, Proceedings of a Symposium Sponsored by the Extraction & Processing Division & Held at the TMS Annual Meeting, Anaheim* (pp.393-412). Warrendale, PA, USA: TMS.
- Koslides, T. y Ciminelli, V. S. T. (1992). Pressure oxidation of arsenopyrite and pyrite in alkaline solutions. En *Hydrometallurgy*, 30, 87-106. DOI: 10.1016/0304-386X(92)90079-F

- Leigh, G. J. (2004). *The world's greatest fix: a history of nitrogen and agriculture*. USA: Oxford University Press.
- Linge, H. G. y Jones, W. G. (1993). Electrolytic oxidation of arsenopyrite slurries. En *Minerals Engineering*, 6(8-10), 873-882.
- Lowson, R. T. (1982). Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. En *Chemical Reviews*, 82, 461-497. DOI: 10.1021/cr00051a001
- Marsden, J. y House, I. (1992). *The Chemistry of Gold Extraction*. UK: Ellis Horwood Ltd.
- Marsden, J. & House C. (2009). *The Chemistry of Gold Extraction* [La Química de la Extracción del Oro]. (2 ed.). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- Martin, G.; Barbour, W. (1915). *Industrial Nitrogen Compounds and Explosives*. UK: Crosby Lockwood and Son.
- Mellor, J. W. (1918). *Modern Inorganic Chemistry*. USA: Longmans, Green and Co.
- Ministerio de Energía y Minas del Perú. (2021). *Anuario Minero 2020, Reporte Estadístico*.
<http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/Mineria/PUBLICACIONES/ANUARIOS/2020/AM2020.pdf>
- Miranda, C., 1994. *Alteración, litología y mineralización en las vetas Mercedes y Papagayo (Maria) en el segmento norte del Batolito de Pataz (Área de Papagayo)*. Lima, Cía. Minera Poderosa S.A., unpublished mine report, p. 15.
- Misari, F. S. (2010). *Metalurgia del Oro*. Perú: San Marcos.

- Mishra, K. K. y Osseo-Asare, K. (1988). Aspects of the interfacial electrochemistry of semiconductor pyrite (FeS_2). En *Journal of the Electrochemical Society*, 135, 2502-2509. DOI: 10.1149/1.2095366
- Morimoto, N. y Clark, L. A. (1961). Arsenopyrite crystal - chemical relations. En *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 46, 1449-1469. Recuperado de: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/46/11-12/1448/541857>
- Nesbitt, H. W., Muir, I. J. y Pratt, A. R. (1995). Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. En *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59, 1773-1786. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00081-A
- Nickel, E. H. (1968). Structural stability of minerals with the pyrite, marcasite, arsenopyrite, and loellingite structures. En *Canadian Mineralogist*, 9, 311-321. Recuperado de: <https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-abstract/9/3/311/13993>
- Plaksin, I. N. y Masurova, A. A. (1959). Oxidation of arsenopyrite by oxygen under pressure and elevated temperature in alkali medium. En *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgia*, 2(4), 97-105.
- Rapson, W. S. (1997). New chloride leaching process for gold extraction from refractory ores. En *Gold Bulletin*, 30(1), 20.
- Remsen, I. y Renoup, H. (1906). The Oxidation of Atmospheric Nitrogen with Reference to the Manufacture of Nitrates and Nitric Acid. En *American Chemical Journal*, 35: 358–367. Recuperado de: https://ia800203.us.archive.org/18/items/americanchemical351906balt/americanchemical351906balt_bw.pdf

- Sanchez, V. M. y Hiskey, J. B. (1991). Electrochemical behavior of arsenopyrite in alkaline media. En *Mineral and Metallurgical Processing*, 8, 1-6. DOI: 10.1007/BF03402923
- Schreiber, D. W. (1989). *Zur Genese von Goldquarzgängen der Pataz-Region im Rahmen der geologischen Entwicklung der Ostkordillere Nordperus (unter besonderer Berücksichtigung der Distrikte Parcoy, La Lima und Buldibuyo*. Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen, v. 29, p. 235.
- Schreiber, D. W., Amstutz, G. C. y Fontboté, L. (1990a). *The formation of auriferous quartz-sulfide veins in the Pataz region, northern Peru: A synthesis of geological, mineralogical, and geochemical data*. Mineralium Deposita, v. 25, p. 136–140.
- Schreiber, D. W., Fontboté, L. y Lochmann, D. (1990b). *Geologic setting, paragenesis, and physicochemistry of gold quartz veins hosted by plutonic rocks in the Pataz region*. ECONOMIC GEOLOGY, v. 85, p. 1328–1347.
- Shuey, R. T. (1975). *Arsenopyrite - FeAsS*. USA: Elsevier.
- Souza, A. V. y Ciminelli, V. S. T. (1992). Alkaline pressure oxidation for treatment of refractory gold concentrate. En *Extracao de Ouro: Fundamentos, Pratica e Meio Ambiente* (pp.177-196). Belo Horizonte, Brasil: ABTM.
- Suchun, M. (2004). *Oxidation of refractory gold concentrates and simultaneous dissolution of gold in aerated alkaline solutions*. (Tesis de doctorado). Murdoch University. Perth, Western Australia.
- Tao, D. P., Li, Y. Q., Richardson, P. E. y Yoon, R. H. (1994). The incipient oxidation of pyrite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 93, 229-239. DOI: 10.1016/0927-7757(94)02892-3

- Thomas, K. G. (1991a). Barrick Gold autoclaving processes. En *World Gold '91, Cairns, Publ. Series 2* (pp.89-97). Parkville, Victoria, Australia: Australasian Institute of Mining and Metallurgy.
- Thomas, K. G. (1991b). Economics of treating gold ores. En *CIM Bulletin*, 84(953), 33-37.
- Thomas, K. G. (1991c). Alkaline and acidic autoclaving of refractory gold ores. En *JOM: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 43(2), 16-19.
- Thomas, K. G. y Williams, R. A. (2000). Alkaline and acid autoclaves at Barrick gold; A review. En *EPD Congress 2000, Proceedings of the TMS Annual Meeting, Nashville* (pp.433-449). Warrendale, Pennsylvania, US: TMS
- Tossell, J. A., Vaughan, D. J. y Burdett, J. K. (1981), Pyrite, marcasite, and arsenopyrite type minerals: crystal chemical and structural principles. En *Physics and Chemistry of Minerals*, 7, 177-184. DOI: 10.1007/BF00307263
- Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Dirección de Unidad de Posgrado de la Facultad de Educación. (2020). *Guía para el procedimiento de la elaboración de la tesis para la obtención del grado de magíster o doctor*. <https://posgradoeducacion.unmsm.edu.pe/wp-content/uploads/2020/12/GUIA-ELABORACION-PROYECTO-Y-TESIS-UNMSM-2020-08-12-2020.pdf>
- Usher, C. R., Cleveland, C. A. Strongin, D. R. y Schoonen, M. A. (2004). Origin of Oxygen in Sulfate during Pyrite Oxidation with Water and Dissolved Oxygen: An In Situ Horizontal Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy Isotope Study. En *Environmental Science & Technology*, 38, 5604-5606. DOI: 10.1021/es0494003

- Van Weert, G., Fair, K. J. y Schneider, J. C. (1986). Prochem's NITROX process. En *CIM Bulletin*, 79(895), 84-85.
- Vaughan, D. J. y Tossell, J. A. (1983). Electronic structures of sulfide minerals-Theory and experiment. En *Physics and chemistry of minerals*, 9, 253-262. DOI: 10.1007/BF00309575
- Verbrugge, B., Lanzano, C. y Libassi, M. (2021). The cyanide revolution: Efficiency gains and exclusion in artisanal- and small-scale gold mining. En *Geoforum*, 126, 267-276. <https://doi.org/10.1016/j.geoforum.2021.07.030>
- Vidal, C. E., Paredes, J., Macfarlane, A. W. y Tosdal, R. M. (1995). *Geología y metalogenía del distrito minero Parcoy, provincia aurífera de Pataz, La Libertad*. Lima, Sociedad Geológica del Perú, volumen jubilar A. Benavides, p. 351–377.
- Vreugde, M. J. A. (1982). *Flotation characteristics of arsenopyrite*. (Tesis de doctorado). The University of British Columbia. Vancouver, Canada.
- Webb, H. W. (1923). *Absorption of Nitrous Gases*. UK: Edward Arnold & Co.
- Worden, E. C. (1921). *Technology of Cellulose Esters*. USA: David Van Nostrand Company.
- Yannopoulos, J. (1991). *The Extractive Metallurgy of Gold* [La Metalurgia Extractiva del Oro]. (1 ed.). Van Nostrand Reinhold.
- Yang, J., Chen, W. y Zhao, Z. (1997). The electrochemical investigation of Na₂CO₃ effect on the oxidation mechanism of arsenopyrite. En *Zhongnan Gongye Daxue Xuebao (China)*, 28(2), 142-145.
- Zia, Y., Mohammadnejad, S. y Abdollahy, M. (2020). Destabilisation of gold cyanide complex by sulphur species: A computational perspective. En

Hydrometallurgy, 197, 105-459.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105459>

ANEXOS

ANEXO A1

Matriz de operacionalización de variables

Tabla 11

Matriz de operacionalización de variables

VARIABLES	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIONES	ÍTEMS	ESCALA DE MEDICIÓN
Variables independientes: La temperatura de oxidación y la concentración del agente oxidante.	La temperatura de oxidación y la concentración del agente oxidante a las cuales será sometido el mineral aurífero refractario influye en la recuperación de oro y el porcentaje de agente oxidante regenerado.	En el estudio de oxidación del mineral refractario, se manipulan la temperatura a 22 °C y a 85 °C; y la concentración del ácido nítrico igual a 500 g/L. El objetivo del estudio es evaluar los minerales auríferos refractarios frente a una determinada temperatura de oxidación y concentración de ácido nítrico que influyen en la recuperación de Au y regeneración del ácido	Oxidación ácida; absorción de gases; generación de ácido nítrico; cianuración.	Reactor de vidrio de borosilicato; ácido nítrico con concentración al 68.5 % w/w; termómetro; sistema de enfriamiento de gas; tanque de oxígeno.	• Temperatura: grado Celsius (°C) • Concentración del agente oxidante: gramo de ácido nítrico por litro de solución (g/L)
Variables dependientes: Recuperación del oro; Regeneración del agente oxidante.				Cianuro de sodio con pureza de 95 %; medición de concentración de ácido nítrico libre; ensayo al fuego de oro.	• Recuperación de oro: masa de oro en fase líquida o «pregnant solution» sobre masa de oro total presente en el mineral previamente a la cianuración; este cociente es expresado en porcentaje (% w/w). • Porcentaje de agente oxidante regenerado: masa de ácido nítrico libre regenerado sobre masa de ácido nítrico total empleado en la oxidación; este cociente es expresado en porcentaje (% w/w).

Nota. Fuente propia.

ANEXO A2**Fotos del sistema de oxidación de la mena aurífera refractaria y regeneración de HNO_3** **Figura 12**

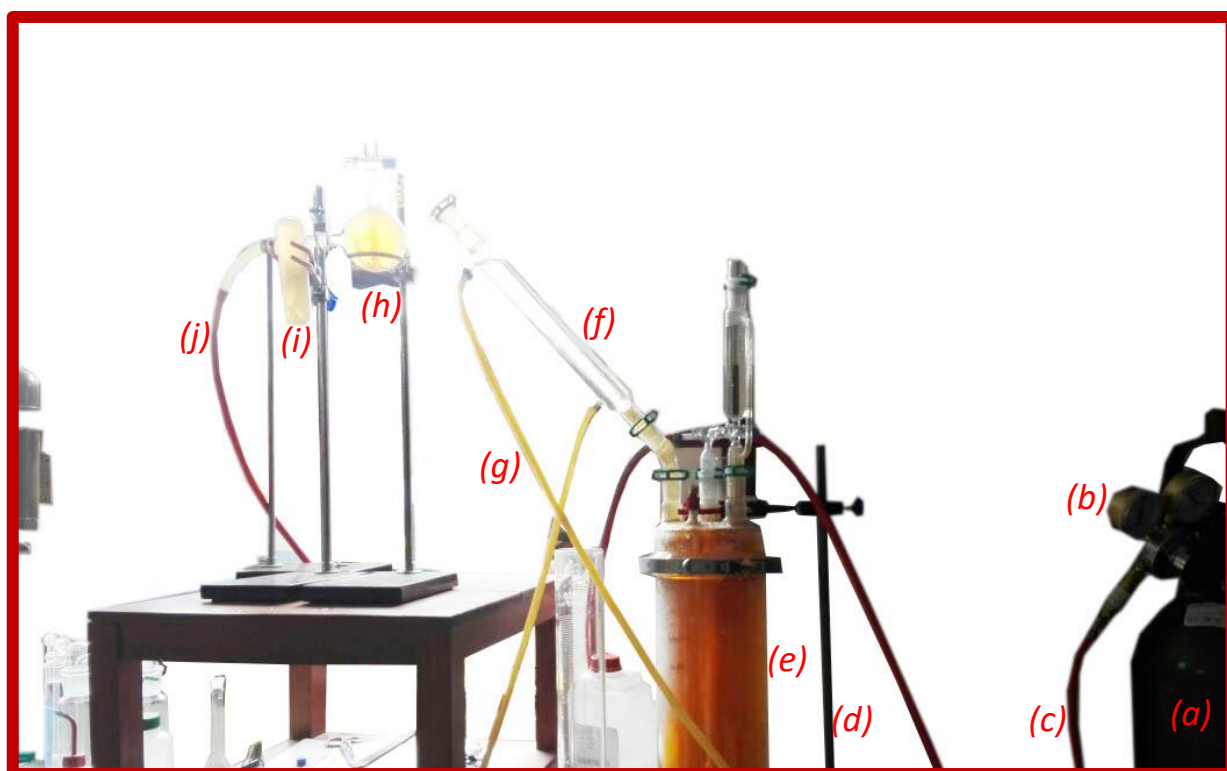
Foto del reactor de oxidación



Nota. Fuente propia. Se aprecian los componentes del reactor: (a) correa de seguridad de acero inoxidable que inhibe la salida de gases hacia el ambiente; (b) orificio de entrada de oxígeno al reactor; (c) orificio de suministro de solución de HNO_3 ; (d) orificio de salida de gases nitrosos; (e) orificio adicional opcional; (f) sujetadores de las uniones que inhiben la salida de gases hacia el ambiente. Además, se observa un calentador eléctrico en la parte inferior del reactor. El material del reactor es vidrio de borosilicato. El material de la manguera de gas a alta presión es PVC reforzado con hilo poliéster.

Figura 13

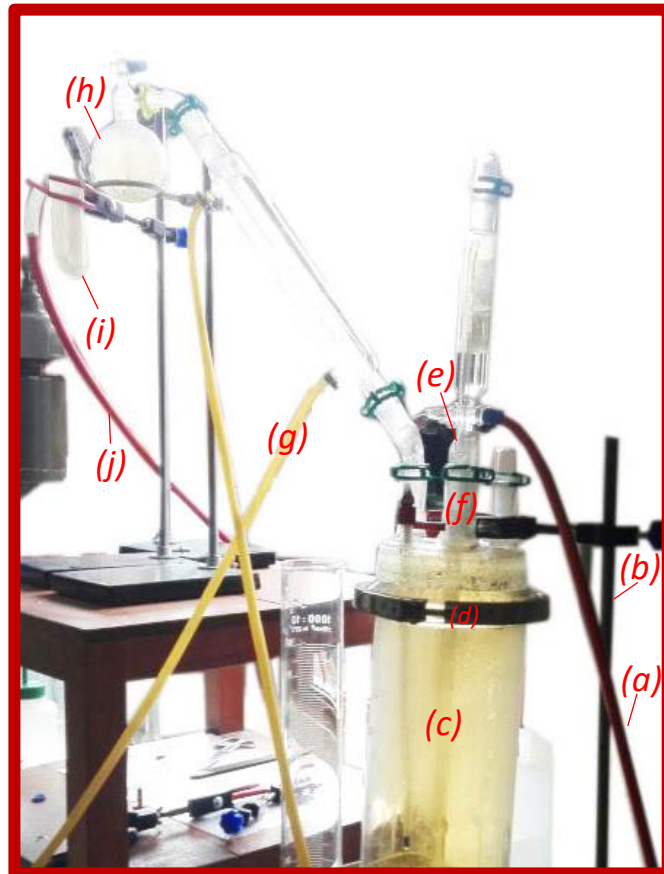
Foto del reactor de oxidación y sistema de enfriamiento de gases nitrosos para regeneración de HNO_3



Nota. En la foto, de derecha a izquierda: (a) tanque de oxígeno; (b) manómetro; (c) línea de oxígeno; (d) soporte universal; (e) reactor de oxidación; (f) tubo de enfriamiento de gases nitrosos; (g) líneas de agua fría; (h) recipiente de paso de gas; (i) recipiente de paso de gas; (j) línea de salida de gases nitrosos.

Figura 14

Foto del sistema de oxidación química y regeneración de HNO_3



Nota. Fuente propia. Se aprecian los componentes del sistema en mención: (a) la manguera de gas a alta presión; (b) soporte universal que sostiene al reactor; (c) el reactor per se; (d) la correa de seguridad de acero inoxidable que inhibe la salida de gases hacia el ambiente; (e) un orificio de entrada de oxígeno al reactor; (f) un orificio de suministro de solución de O_3 ; (g) un orificio de salida de gases nitrosos; (h) el condensador de gases; (g) mangueras de enfriamiento (de material de látex); (h) pera de distribución de gas; (i) un cilindro de paso de gas; (j) la manguera de gas a alta presión.

Figura 15

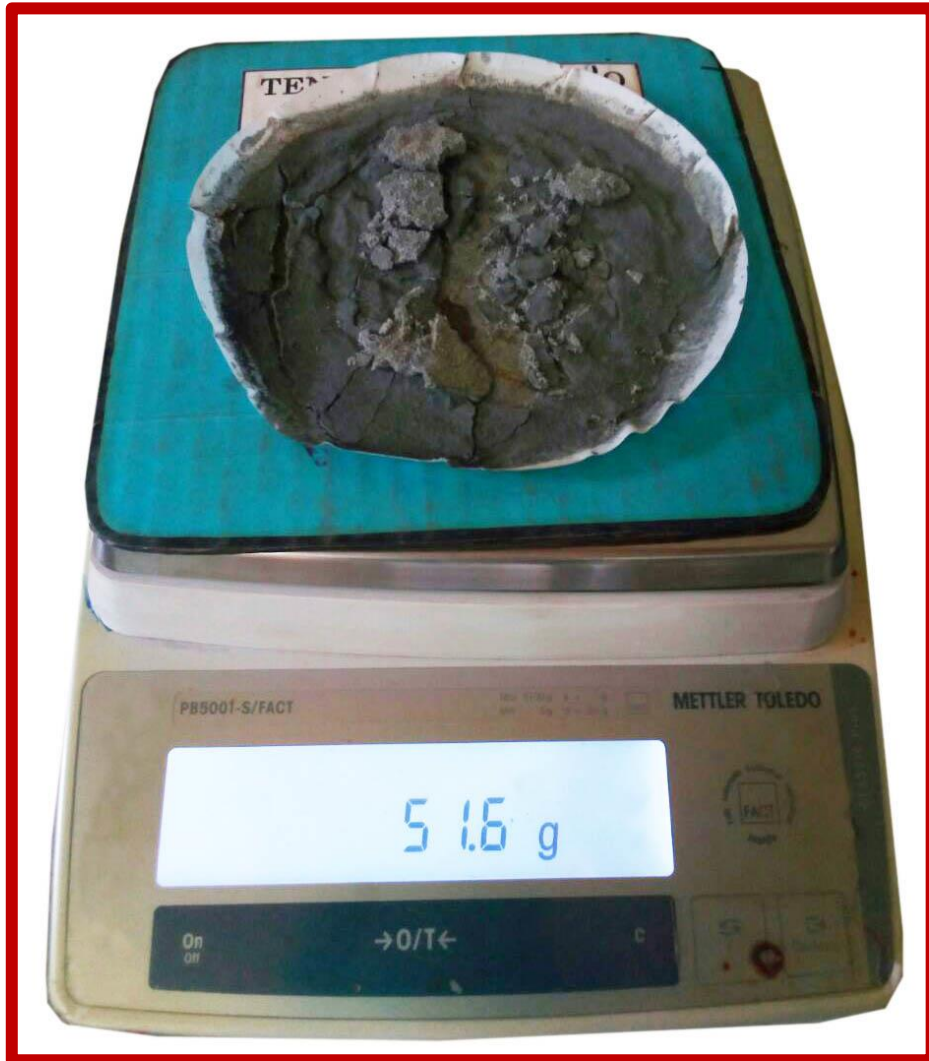
Foto del producto oxidado dentro del reactor



Nota. Fuente propia.

Figura 16

Foto del producto oxidado



Nota. Fuente propia.

Figura 17

Foto del sistema de regeneración de HNO_3



Nota. Fuente propia. Se aprecian los componentes del sistema en mención: (a) recipiente de generación de ácido N°1; (b) recipiente de generación de ácido N°2; (c) recipiente de generación de ácido N°3; (d) recipiente de generación de ácido N°4; (e) recipiente de emergencia conteniendo soda cáustica para neutralización de ácido.