



Universidad
Continental

FACULTAD DE INGENIERÍA

Escuela Académico Profesional de Ingeniería Ambiental

Tesis

**Tioúrea como alternativa ambiental al uso del
Cianuro: comparación termoquímica
computacional y experimental de Lixiviación**

Roxana Isabel Bernaola Flores

Huancayo, 2018

Para optar el Título Profesional de
Ingeniera Ambiental



Repositorio Institucional Continental
Tesis digital



Obra protegida bajo la licencia de [Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 2.5 Perú](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/peru/)

ASESOR

Ing. Roosevelt Teófilo Cántaro Sotelo

AGRADECIMIENTOS

A CienciActiva de CONCYTEC, por la oportunidad de investigación y financiamiento del proyecto *“Desarrollo de un proceso de pre-tratamiento que aumente la eficiencia de la lixiviación de metales nobles en 30% y reduzca el consumo de cianuro en 20%”*, del cual he formado parte durante el presente año.

A la Universidad de Ingeniería y Tecnología (UTEC) por la sede del proyecto de investigación del cual formo parte, y también a la Universidad Continental por ser mi casa de estudios universitarios. A Texas A&M University por permitirme el uso de sus recursos computacionales de alto rendimiento.

Al Dr. Roosevelt Cántaro, por su interés, tiempo y asesoría, así como a los profesores de la Universidad Continental que han apoyado mi investigación.

Al Dr. Francisco Tarazona, Dr. Juan Carlos Rodríguez y Karinna Visurraga investigadores de la Universidad de Ingeniería y Tecnología - UTEC, por la gestión del proyecto, constante asesoría y permitirme ser parte de un agradable grupo de investigación.

Finalmente a mi familia, por su apoyo, ánimos, y confianza en mí, así como también a mis compañeros investigadores y amigos.

DEDICATORIA

A quienes con este logro quiero devolver un poco de lo que me han dado: Ferni y Beti por ser ejemplo de perseverancia, disciplina y sencillez. A mis hermanos, Eli y Carlos por sus ánimos y soporte. Y por último, a mi hermosa sobrina, Thiana.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	iii
DEDICATORIA	iv
ÍNDICE GENERAL	v
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT.....	xii
INTRODUCCIÓN.....	xiii
CAPÍTULO I.....	2
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.1 PLANTEAMIENTO Y FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	2
1.1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.1.2 Formulación del problema	4
1.2 OBJETIVOS	4
1.2.1 Objetivo general	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	5
1.3 JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA.....	5
1.4 HIPÓTESIS Y DESCRIPCIÓN DE VARIABLES.....	7
1.4.1 Hipótesis.....	7
1.4.2 Variables.....	8
CAPÍTULO II.....	10
MARCO TEÓRICO	10
2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN	10
2.2 BASES TEÓRICAS.....	16
2.2.1 Hidrometalurgia	16
2.2.2 Impactos Ambientales del cianuro.....	19
2.2.3 Toxicología Ambiental	20
2.2.4 Cristalografía	20
2.2.5 Termodinámica.....	23
2.2.6 Termoquímica.....	24
2.2.7 Electroquímica.....	27
2.2.8 Mecánica Cuántica	28
2.2.9 Simulación molecular	30
2.2.10 Instrumentos de gestión ambiental.....	37

2.3 DEFINICIÓN DE TÉRMINOS BÁSICOS	39
CAPÍTULO III.....	41
METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	41
3.1 MÉTODO, TIPO Y NIVEL DE INVESTIGACIÓN	41
3.1.1 Método de investigación.....	41
3.1.2 Tipo de la investigación	44
3.1.3 Nivel de la investigación	44
3.2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	44
3.3 POBLACIÓN Y MUESTRA	45
3.3.1 Población.....	45
3.3.2 Muestra.....	45
3.4 TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS	45
3.4.1 Técnicas de recolección de datos	45
3.4.2 Instrumentos utilizados en la recolección de datos	45
3.5 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO Y TRATAMIENTO DE DATOS.....	46
3.5.1 VESTA.....	46
3.5.2 Chemcraft.....	46
3.5.3 Gaussian09	47
3.5.4 MS Excel	47
CAPÍTULO IV	48
RESULTADOS Y DISCUSIONES	48
4.1 RESULTADOS GENERALES DE LA INVESTIGACIÓN	48
4.1.1 Simulación molecular	48
4.1.2 Ensayos de lixiviación	63
4.1.3 Evaluación del efluente de lixiviación con tioúrea	67
4.2 PRUEBA DE HIPÓTESIS	68
4.2.1 Normalidad	68
4.2.2 ANOVA	70
4.2.3 Análisis de correlación y regresión.....	71
4.2.4 Prueba “t” de Student	74
4.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	74
4.3.1 Simulación molecular	74
4.3.2 Lixiviación experimental	77
4.3.3 Evaluación de efluentes	81
CONCLUSIONES.....	83
RECOMENDACIONES.....	85

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
ANEXOS.....	95
Anexo A: DOP – Modelamiento y simulación computacional.....	95
Anexo B: Condiciones experimentales de lixiviación	96
Anexo C: Reactivos utilizados.....	97
Anexo D: Equipos utilizados.....	97
Anexo E: Cálculo de ΔG° de la tioureación y cianuración según bibliografía.....	97
Anexo F: Cálculo de ΔG° de la tioureación y cianuración	98

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Operacionalización de las variables de investigación	9
Tabla 2 Toxicidad de la tioúrea y cianuro	20
Tabla 3 Factores que determinan la espontaneidad	25
Tabla 4 Modelos de dispersión compatibles con funcionales DFT.....	35
Tabla 5 LMP para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero metalúrgicos	39
Tabla 6 Técnicas e instrumentos de recolección de datos.....	45
Tabla 7 Potencial de celda estándar (E°) de la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+}	49
Tabla 8 Potencial de celda estándar (E°) de la reducción de oxígeno en medio alcalino.	49
Tabla 9 Energía libre de Gibbs de formación (DG_f°) para cada una de las especies químicas involucradas en la reacción de tioureación.	57
Tabla 10 ΔG° de lixiviación con tioúrea de acantita (001)	58
Tabla 11 ΔG° de lixiviación con tioúrea de acantita (nanopartícula).	59
Tabla 12 Energía libre de Gibbs de formación (DG_f°) para cada una de las especies químicas involucradas en la reacción de cianuración	60
Tabla 13 ΔG° de lixiviación con cianuro de acantita (001)	61
Tabla 14 ΔG° de lixiviación con cianuro de acantita (nanopartícula).....	61
Tabla 15 Comparación de ΔGr de lixiviación con tioúrea y cianuro	63
Tabla 16 % de extracción de plata usando tioúrea en dos rangos de pH: a) pH=1.0 y b) pH=1.5.....	64
Tabla 17 % de extracción de plata usando tioúrea en dos rangos.....	65
Tabla 18 Medición de pH del efluente de lixiviación con tioúrea	67
Tabla 19 Medición de STS del efluente de lixiviación con tioúrea.....	68
Tabla 20 Prueba de Shapiro–Wilk para la tioureación	69
Tabla 21 Prueba de Shapiro–Wilk para la cianuración.....	69
Tabla 22 Prueba ANOVA para las medias de extracción de plata con tioúrea	70
Tabla 23. Prueba ANOVA para las medias de extracción de plata con cianuro	70
Tabla 24 Análisis de correlación entre la espontaneidad de la reacción de lixiviación y el % de plata extraída con tioúrea.	71
Tabla 25 Regresión lineal entre la ΔGr y el %Ag extraído con tioúrea.....	72
Tabla 26 Análisis de correlación entre la espontaneidad de la reacción de lixiviación y el % de plata extraída con cianuro.	73
Tabla 27 Regresión lineal entre la ΔGr y el %Ag extraído con cianuro.....	73
Tabla 28 Prueba t de Student para la medición de STS y pH.	74
Tabla 29 Comparación económica preliminar de la plata extraída con tioúrea y cianuro	80

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Estructura cristalina cúbica con la representación de la celdilla unidad mediante esferas rígidas.	21
<i>Figura 2.</i> Las direcciones [100], [110] y [111] en una celda unitaria.	22
<i>Figura 3.</i> Representación del planos cristalográfico correspondiente a la serie (001).	23
<i>Figura 4.</i> Precisión y costo computacional de los métodos de simulación molecular.	31
<i>Figura 5.</i> Funcionales DFT	33
<i>Figura 6.</i> Basis Set en Gaussian09	34
<i>Figura 7.</i> Diagrama de flujo de procesos de la investigación	42
<i>Figura 8.</i> Modelos moleculares de bolas y varillas de a) acantita (001): $Ag_{24}S_{12}$ y b) nanopartícula de acantita: Ag_8S_4	50
<i>Figura 9.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente de una nanopartícula de acantita en medio acuoso.	50
<i>Figura 10.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de una molécula de tiourea.	51
<i>Figura 11.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) átomo de hierro con una capa de solvatación y b) átomo de hierro con dos capas de solvatación.	51
<i>Figura 12.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) complejo tris(tiourea)plata (I) y b) complejo tris(tiourea)plata (I) con tres moléculas de agua.	52
<i>Figura 13.</i> Modelo de bolas y varillas optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) alótropo de azufre: S_8 (vista lateral) y b) S_8 con una molécula de agua (vista superior).	52
<i>Figura 14.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) molécula de ión cianuro y b) ión cianuro con una molécula de agua.	53
<i>Figura 15.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) molécula de agua y b) ocho moléculas de agua.	53
<i>Figura 16.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio gaseoso de una molécula de oxígeno.	53
<i>Figura 17.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) complejo $2Ag(CN)_2$ – y b) complejo $2Ag(CN)_2$ – con cinco moléculas de agua (vista superior).	54
<i>Figura 18.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) molécula de ión tiocianato y b) ión tiocianato con doce molécula de agua.	54
<i>Figura 19.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) molécula de ión hidróxido b) ión hidróxido con siete moléculas de agua.	55
<i>Figura 20.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente de manera parcial en medio acuoso de a) $Ag_{24}S_{12} + H_2O$ b) $Ag_{21}S_{11} + H_2O$ (reacción con tiourea) y c) $Ag_{21}S_{11} + H_2O$ (reacción con cianuro, vista superior).	56
<i>Figura 21.</i> Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente de manera total en medio acuoso de a) $Ag_8S_4 + H_2O$ b) $Ag_6S_3 + H_2O$ (reacción con tiourea) y c) $Ag_6S_3 + H_2O$ (reacción con cianuro).	57
<i>Figura 22:</i> Comparación de ΔG° de lixiviación con tiourea y cianuro.	62
<i>Figura 23.</i> Comparación de ΔG_r de lixiviación con tiourea y cianuro.	63

<i>Figura 24.</i> Extracción de plata usando tioúrea en dos rangos de pH: a) pH=1.0 y b) pH=1.5.	64
<i>Figura 25.</i> Extracción de plata usando dos concentraciones de tioúrea, con y sin arena.	65
<i>Figura 26.</i> Consumo de tioúrea de la lixiviación con dos rangos de pH.	66
<i>Figura 27.</i> Consumo de tioúrea en la lixiviación a mayor escala.	67
<i>Figura 28.</i> Regresión lineal entre la ΔG_r y el %Ag extraído con tioúrea.	72
<i>Figura 29.</i> Regresión lineal entre la ΔG_r y el %Ag extraído con cianuro.	73
<i>Figura 30.</i> Extracción de Ag y consumo de lixivante en la lixiviación con tioúrea vs. cianuro usando 5g/L.(E: extracción, C: consumo)	79
<i>Figura 31:</i> Comparación de extracción de Ag por cada kilogramo de agente lixivante.	80

RESUMEN

Objetivo: Evaluar la lixiviación de acantita con tioúrea como alternativa de menor impacto ambiental negativo para determinar su eficiencia técnica y ambiental respecto al cianuro. **Métodos:** El método general utilizado fue el analítico, de tipo aplicado, alcance correlacional y de diseño correlacional-descriptivo. Las muestras de la investigación son la tioúrea y cianuro como agentes lixiviantes, siendo tal la variable independiente, y las dependientes: espontaneidad de la reacción de lixiviación, % de plata extraída, y el efluente de lixiviación. Para el procesamiento de resultados y análisis de datos se ha usado el método de simulación computacional DFT con los niveles de teoría B3PW91/6-31+g(d) y B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* en fase acuosa para simular las reacciones de lixiviación de la acantita sintética (modelo cluster), así como ensayos de lixiviación de acantita sintética con 1, 3, 5 y 7 g/L de tioúrea y 1, 3 y 5 g/L de cianuro de sodio, y por último evaluación del efluente de lixiviación con acantita para la evaluación con el LMP para la descarga de efluentes minero-metalúrgicos. **Resultados:** Existe relación entre el % de plata extraída y la espontaneidad de la reacción calculada con simulación molecular. Respecto a la lixiviación experimental, a una misma concentración de lixivante [5g/L] la tioúrea es capaz de extraer 3% más plata contenida que con cianuro a la tercera hora de lixiviación, además que se consume 13.6 veces más cianuro que tioúrea, y con 7g/L de tioúrea se logra remover aproximadamente el 100% del contenido metálico. Por último, el efluente de lixiviación con tioúrea, supera el LMP en cuanto a los parámetros medidos, pH y sólidos totales en suspensión. **Conclusiones:** La tioúrea muestra mayor eficiencia que el cianuro en los siguientes aspectos: la eficiencia de extracción de plata contenida es mayor con tioúrea, así como el menor consumo de lixivante. Añadido a ello, la evaluación económica preliminar es favorable con el uso de tioúrea. Sin embargo, el efluente de lixiviación con tioúrea supera los límites máximos permisibles en cuanto a pH y sólidos totales en suspensión.

Palabras clave: lixiviación, simulación molecular, tioúrea, cianuro, acantita sintética.

ABSTRACT

Objective: Evaluate the leaching of acanthite with thiourea as an alternative with less negative environmental impact to determine its technical and environmental efficiency with respect to cyanide. **Methods:** The general method used was the analytical one, of applied type, correlational scope and of correlational-descriptive design. The samples of the investigation are the thiourea and cyanide as leaching agents, being such the independent variable, and the dependent ones: spontaneity of the leaching reaction, % of silver extracted, and the leaching effluent. For the processing of results and data analysis, the computational simulation method DFT has been used with the theory levels B3PW91/6-31+g(d) and B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* in aqueous phase to simulate the leaching reactions of the synthetic acanthite (cluster models), as well as leaching tests of synthetic acanthite with 1, 3, 5 and 7 g/L of thiourea and 1, 3 and 5 g/L of sodium cyanide, followed by evaluation of the leaching effluent with acanthite for the evaluation with the LMP for the discharge of mining-metallurgical effluents. **Results:** There is a relationship between the % of silver extracted and the spontaneity of the reaction calculated with molecular simulation. Regarding the experimental leaching, at the same concentration of leaching [5g/L] the technology available in 3% more contained silver than with cyanide at the third hour of leaching, besides that it consumes 13.6 times more cyanide than thiourea, and with 7g/L of thiourea it is possible to remove approximately 100% of the metallic content. Finally, the leaching effluent with thiourea exceeds the LMP in terms of the parameters measured, pH and total solids in suspension. **Conclusions:** The thiourea shows greater efficiency than cyanide in the following aspects: the extraction efficiency of contained silver is greater with thiourea, as well as the lower consumption of leaching. Added to it, the preliminary economic evaluation is favorable with the use of thiourea. However, the leaching effluent with thiourea exceeds the maximum permissible limits in terms of pH and total suspended solids.

Key words: Leaching, molecular simulation, thiourea, cyanide, synthetic acanthite.

INTRODUCCIÓN

La Ingeniería Ambiental, se desarrolla bajo una visión presente y futura, cuyo objetivo es lograr el desarrollo sostenible, siendo así una rama que interactúa y se relaciona con otras ingenierías, que, aplicada a temas mineros y metalúrgicos, constituye un importante foco de investigación debido a los potenciales problemas de agotamiento de recursos, inadecuada disposición de efluentes así como la de generación de efluentes contaminantes, que son un riesgo para el medio ambiente y la salud del hombre.

La optimización de procesos y cambios de tecnología son algunas alternativas para disminuir y/o eliminar los impactos ambientales negativos de los procesos hidrometalúrgicos que tienen como objetivo la extracción de metales de los minerales. El cianuro es el agente lixivante más usado en el mundo pero su uso se ve discutido por su toxicidad y baja eficiencia de recuperación para el caso de minerales refractarios. Por tanto, surge la idea de sustituir tal agente por otro con el que se pueda alcanzar la misma o mayor eficiencia y que a su vez sea más amigable con el medio ambiente. La tiourea es un compuesto orgánico, que a partir de la década de 1990 comenzó a ser usado como agente lixivante de minerales de difícil procesamiento, o refractarios.

Las pruebas experimentales han sido tradicionalmente importantes en el desarrollo de las investigaciones de nuevos procesos. En la presente investigación, junto con las pruebas experimentales, se usan dos herramientas adicionales. La primera es la simulación computacional y la segunda es el análisis de efluentes. En el caso de las simulaciones computacionales, estas permiten reducir el número de ensayos experimentales, lo cual implica una disminución de costos y de efluentes potencialmente contaminantes. La simulación molecular empleada está basada en la teoría funcional de la densidad, la cual permite determinar la espontaneidad de una lixiviación, usando un mineral modelo metálico y modelos de lixiviantes como tiourea y cianuro. Estas simulaciones son validadas con la parte experimental. La evaluación de efluentes de lixiviación a escala laboratorio es importante desde el desarrollo de propuestas de nuevos procesos, pues cada vez hay mayor necesidad de desarrollar procesos no sólo desde una perspectiva técnica y económica, sino también ambiental.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 PLANTEAMIENTO Y FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

1.1.1 Planteamiento del problema

El Perú tiene un amplio potencial minero, ya que cuenta con las mayores reservas de plata, concentrando el 21% a nivel mundial(1), la cual se extrae mayormente de yacimientos de epitermales y skarn, los cuales están compuestos por óxidos, sulfuros, entre otros(2). La plata se encuentra generalmente como sulfuros, por ejemplo acantita (Ag_2S) y otros minerales polimetálicos (por ejemplo, la freibergita $\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) (3) que generalmente son sometidos a procesos de conminución(4) y beneficio con el fin de obtener un material denominado concentrado, el cual puede ser luego sometido a procesos piro o hidrometalúrgicos con el fin de recuperar los contenidos metálicos.

El proceso hidrometalúrgico más usado para la extracción de plata es la lixiviación con cianuro(5). Sin embargo, el cianuro es cuestionable desde un punto de vista ambiental debido a su toxicidad, presencia residual en los efluentes líquidos con potencial formación de ácido cianhídrico(6), siendo un foco potencial para contaminar los recursos naturales, alterar los ecosistemas, y de generar conflictos socioambientales. Adicionalmente, el cianuro presenta una baja eficiencia en el caso del procesamiento de minerales refractarios (resistentes a la descomposición por calor,

presión o ataque químico)(7), por ejemplo, se dice que la recuperación de plata y oro mediante lixiviación convencional es baja cuando está por debajo del 80% (8).

En el ámbito nacional, el uso de cianuro en la minería ilegal ha afectado, al año 2016, 4 Áreas Naturales Protegidas y 7 zonas de amortiguamiento, entre ellas el Parque Nacional Huascarán(9). Asimismo, en el distrito de Salpo, se encuentra la mina ilegal más grande del departamento de La Libertad con 40 hectáreas de extensión, en donde el uso de cianuro contamina los cultivos aledaños(10).

Por tanto, lo anterior configura una oportunidad de desarrollar tecnologías locales para recuperar los metales nobles (específicamente la plata) de los minerales en los que está presente -especialmente refractarios- pero de una manera ambientalmente sostenible. Estas tecnologías deberían tener como fin reducir el consumo de cianuro o reemplazarlo por reactivos menos tóxicos como la tiourea, la cual ha sido ya estudiada en otros minerales conteniendo plata como alternativa al cianuro(11)(12)(13).

El propósito general de la presente investigación será comprobar la eficiencia de lixiviación con tiourea frente al cianuro, usando acantita sintética. Para ello se estudiará la respuesta del mineral con el agente lixivante alternativo. Si bien es cierto esto se ha venido investigando de manera experimental, no existe una estrategia que permita predecir la reactividad de un mineral antes de llevar a cabo los experimentos a escala laboratorio. Esto se llevará a cabo mediante estudios computacionales acerca de la espontaneidad o probabilidad de ocurrencia de una reacción en términos de la termoquímica. Esta es una adición importante en la investigación, ya que teniendo la certeza de la ocurrencia o no de una reacción se disminuirían significativamente el número de ensayos en laboratorio orientadas a la búsqueda de alternativas, así como los gastos económicos asociados a tales. El uso de la simulación computacional resultaría atractivo para las compañías mineras interesadas en lixivantes alternos al cianuro.

Asimismo, en estudios de procesamiento de minerales es importante considerar los aspectos e impactos ambientales de estos procesos debido al potencial riesgo de contaminación y de riesgos a la salud. El análisis de este factor puede determinar la inviabilidad de un proceso, razón por la que es necesario el uso de instrumentos de gestión ambiental. Los mencionados instrumentos constituyen medios operativos para efectivizar el cumplimiento de la Política Nacional Ambiental y las normas ambientales, los cuales son diseñados, normados y aplicados con carácter funcional o complementario, y se aplican dependiendo del propósito de la gestión, por ejemplo, los

Estándares de Calidad Ambiental (ECA) y Límites Máximos Permisibles (LMP) establecidos por el Ministerio del Medio Ambiente (MINAM) y el Ministerio de Energía y Minas (MEM).

En síntesis, este trabajo presenta una nueva metodología para la evaluación de la eficiencia técnica (% extracción de plata, consumo de reactivo lixivante) y ambiental (evaluación de parámetros ambientales de efluentes) de un agente lixivante, combinando tres aspectos: el teórico (químico computacional), el metalúrgico y el ambiental. La combinación de estas tres áreas puede brindar en el futuro un conjunto de estrategias de fácil aplicación para la evaluación de procesos hidrometalúrgicos alternativos al cianuro.

1.1.2 Formulación del problema

1.1.2.1 Problema General:

¿Cuál es la eficiencia técnica y ambiental de la lixiviación de acantita sintética con tioúrea como alternativa de menor toxicidad respecto al cianuro?

1.1.2.2 Problemas específicos:

- ¿Cuál es la espontaneidad de la reacción de lixiviación de acantita sintética con tioúrea comparada a la reacción con cianuro?
- ¿Cuál es el porcentaje de extracción de plata contenida en la acantita sintética en la lixiviación con tioúrea en comparación con cianuro?
- ¿Existe relación entre la espontaneidad de reacción y la extracción de plata en de lixiviación de acantita sintética con tioúrea y cianuro?
- ¿Cuáles parámetros del efluente de lixiviación con tioúrea y en qué medida superan los límites máximos permisibles establecidos en el D.S. 010-2010-MINAM?

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Evaluar la lixiviación de acantita sintética con tioúrea como alternativa de menor toxicidad para determinar su eficiencia técnica y ambiental respecto al cianuro.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar y comparar la espontaneidad computacionalmente calculada de las reacciones de lixiviación de acantita sintética con tioúrea y con cianuro.
- Determinar y comparar experimentalmente la extracción de plata contenida en la acantita sintética en la lixiviación con tioúrea y cianuro.
- Indicar la existencia de relación entre la espontaneidad de reacción y la extracción de plata en de lixiviación de acantita sintética con tioúrea y cianuro.
- Evaluar cuantitativamente el efluente de la lixiviación con tioúrea con los parámetros ambientales definidos en el D.S. 010-2010-MINAM (LMP para la descarga de efluentes minero-metalúrgicos).

1.3 JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA

Actualmente, la mayoría de compañías mineras del Perú exportan 2.5 veces más concentrados de minerales que metales puros o minerales refinados(14). Una de las razones de ello es el costo que conllevan los procesos de refinación y tratamiento de extracción de metales (procesos metalúrgicos) los cuales varían según la naturaleza del mineral. Otra de las razones es el riesgo a conflictos socio ambientales(15). Dichos conflictos surgen de los riesgos a la salud a los que está expuesto el hombre debido a las emisiones gaseosas así como a los efluentes de los procesos metalúrgicos.

Entre los procesos hidrometalúrgicos, la lixiviación con cianuro muestra una alta eficiencia de extracción a partir de una gran variedad de menas y concentrados (usualmente minerales no refractarios), bajo costo, química de reacción simple y estabilidad(16). Sin embargo, presenta algunas desventajas, como la formación de compuestos complejos con una variedad de iones metálicos, la cual le hace perder selectividad, y su carácter altamente tóxico, tanto desde el punto de vista de exposición del trabajador hasta su permanencia en los efluentes industriales y en ecosistemas. Es por ello que nace la necesidad de estudiar agentes lixiviantes alternos. En el año 1941 los investigadores rusos I.N. Plaskin y M.A. Kozhukhova fueron los primeros en impulsar el uso de la tioúrea, quienes publicaron y patentaron su uso para la disolución de oro y plata en soluciones ácidas(17). Seguidamente, en los años 70's en Sudáfrica se hizo atractivo el uso de la tioúrea ya que la reacción ocurría en un medio ácido y no hizo falta cambiar el pH natural de algunos minerales con contenido de uranio, oro y piritas(18).

De ese modo su uso y estudio como agente lixivante tuvo auge en los años 90's, principalmente por su alta capacidad de formación de complejos(19), hasta el día de hoy, en la que se llevan a cabo investigaciones a escala piloto para minerales de baja ley(20).

La tioúrea es un compuesto orgánico, a su vez posee una menor toxicidad comparada a la del cianuro, tanto en peces (tioúrea: $DL_{50}^1 = 10\ 000\ \text{mg/L}$ y cianuro $0.01\ \text{mg/L}$, ambos en 96 horas de exposición) como en otras especies(21) (22). Asimismo, la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos exonera a la tioúrea dentro del grupo de Sustancias Persistentes Bioacumulables y Tóxicas (PBT)(23).

Cabe destacar que los minerales en los que se encuentra la plata están comúnmente asociados a otros en la naturaleza, como por ejemplo, en una matriz de piritas o en forma de galena, lo que dificulta un estudio sistemático de su reactividad frente a agentes lixiviantes. En tal sentido, se ha seleccionado la acantita sintética (sulfuro de plata) como mineral modelo para desarrollar el presente estudio debido a su simplicidad (solo se tiene dos elementos en él: plata y azufre) y por el elevado porcentaje de plata que posee. A su vez los agentes lixiviantes seleccionados son el cianuro por su consumo en el mercado, eficiencia y bajo costo, y la tioúrea, por su efectividad con minerales refractarios sulfurados, velocidad de disolución efectiva y alternativa de menor impacto ambiental dada su toxicidad.

Por otro lado, el estudio de procesos físicos y reacciones químicas que ocurren en la naturaleza y en los procesos industriales se suele investigar con técnicas experimentales. No obstante, actualmente se vienen desarrollando técnicas computacionales, entre ellas las orientadas a la química, que son capaces de estudiar a nivel atómico dichas reacciones(24). La aplicación de la simulación molecular orientada a la lixiviación de minerales, implicaría, en principio, reducir el número de experimentos de laboratorio que tengan por finalidad predecir qué lixiviantes podrían tener mejor desempeño frente al cianuro, estudiar el impacto de pretratamientos químicos así como proveer explicaciones a los fenómenos superficiales que no son accesibles experimentalmente.

Por lo anteriormente expuesto, se determinará la espontaneidad de las reacciones del cianuro y de la tioúrea con el mineral modelo seleccionado (acantita sintética) con simulación molecular aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT). Estos resultados se compararán con el porcentaje de plata extraída de la acantita

¹ DL_{50} : Dosis letal para el 50% de la población.

por los lixiviantes mencionados empleando técnicas de laboratorio. Tales resultados podrían extrapolarse usando minerales naturales cuyas características difieren unas de otras, así como otros agentes lixiviantes.

Por otro lado, será necesario evaluar los efluentes de los procesos de lixiviación del mineral modelo escogido con el objetivo de poseer información previa respecto a cuáles parámetros superan los límites máximos permisibles determinados en la normativa asociada, en éste caso, a los efluentes de las actividades minero metalúrgicas (D.S. 010-2010-MINAM).

La investigación es innovadora y útil, ya que, al integrar tres ramas de la ingeniería (ambiental, minera, metalúrgica), partiendo de la ambiental -cuyo objetivo es la búsqueda del desarrollo sostenible- se darán posibles soluciones a problemas industriales latentes, se generarán propuestas de alternativas con enfoque económico, así como la posibilidad de extrapolar los resultados en distintas ramas ingenieriles.

1.4 HIPÓTESIS Y DESCRIPCIÓN DE VARIABLES

1.4.1 Hipótesis

1.4.1.1 Hipótesis general:

H1: La eficiencia técnica y ambiental de lixiviación de acantita sintética con tioúrea, como alternativa de menor toxicidad, es mayor que la de cianuro.

1.4.1.2 Hipótesis específicas:

H2: La simulación molecular predice que la espontaneidad de la reacción de lixiviación de la acantita sintética con tioúrea es mayor que la de cianuro.

H3: Se extrae un mayor porcentaje de plata contenida en la acantita sintética con tioúrea que con cianuro.

H4: Existe relación entre la espontaneidad de reacción y la extracción de plata en de lixiviación de acantita sintética con tioúrea y cianuro.

H5: Los parámetros del efluente de lixiviación con tioúrea están por debajo de los límites máximos permisibles establecidos en el D.S. 010-2010-MINAM.

1.4.2 Variables

1.4.2.1. Variable Independiente:

- Agente lixivante (ión cianuro y tioúrea)

1.4.2.2. Variables dependientes:

- Espontaneidad de la reacción de lixiviación
- % de extracción de plata
- Efluentes de lixiviación

1.4.2.3. Variables controladas:

a. Simulación Molecular:

- Sulfuro de plata sintético (acantita)
- Plano cristalográfico: Índice de Miller (001)
- Método computacional: DFT (*Density Functional Theory*), método híbrido B3PW91
- Conjunto base (*basis set*) para átomos distintos a la plata: “6-31+g(d)”, “6-311+g*” y “aug-cc-PVDZ”
- Pseudopotencial y *basis set* para metales de transición: LANL2DZ
- Método para efecto solvente: IEF-PCM (*Integral equation formalism Polarizable Continuum Model*).

b. Parte Experimental:

- Masa de sulfuro de plata sintética: 0.1 y 0.2 g
- Concentración de agente lixivante:
 - o tioúrea = 1, 3, 5 y 7 g/L
 - o cianuro = 1, 3 y 5 g/L
- Velocidad de agitación: 300 y 185 RPM
- Reguladores de pH: H₂SO₄ y CaO
- Oxidantes: Fe₂(SO₄)₃ = 0.05, 0.15, 0.25 y 0.35 g/L y O₂ disuelto
- Temperatura: ambiente (20-25°C)
- Tiempo: 1 – 4 horas

1.4.2.4. Operacionalización de las variables

Tabla 1

Operacionalización de las variables de investigación

Variables	Tipo de Variable	Definición conceptual	Categorías o dimensiones	Indicador
Agente lixiviante	Variable independiente	Sustancia química que tiene la propiedad de disolver selectivamente uno o más elementos presentes en una roca o mineral.	Tipos de agentes lixiviantes	- Lixivante de medio ácido. - Lixivante de medio básico.
Espontaneidad de la reacción	Variable dependiente	Propiedad termoquímica que determina la ocurrencia o no de una reacción.	Probabilidad de ocurrencia de la reacción	Energía libre de Gibbs de reacción (ΔG)
Extracción de plata	Variable dependiente	Cantidad recuperada de la plata como metal noble del mineral de cabeza.	Compuestos resultantes del proceso	% plata extraída
Efluentes de lixiviación	Variable dependiente	Flujo regular o estacional de sustancia líquida descargada a los cuerpos receptores, que proviene de la lixiviación de minerales.	- Parámetros físicos. - Parámetros químicos	Concentración volumétrica o másica, etc.

Nota. Elaboración propia.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

El artículo científico de Toulhoat *et al.*, 2005 (25) que tiene por título “*DFT Studies of Fluid-Minerals Interactions at the Molecular Level: Examples and Perspectives*” detalla la importancia de los estudios a nivel atómico en las interfaces de fluidos sólidos, que proveen información cualitativa y cuantitativa que no solo es capaz de alcanzar la precisión experimental, sino que también posee la capacidad para guiar el experimento y mejorar su interpretación. En las interfaces fluido/mineral los métodos *ab initio* pueden simular con modelos periódicos 3D atomísticos las interfaces fluido-sólido abordando hasta 200-300 átomos no equivalentes, dependiendo del elemento empleado. El método DFT (*Density Functional Theory*), que hizo efectiva la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger con una precisión comparable y un requerimiento de menores recursos computacionales que otros métodos ab-initio como Métodos Moeller-Plesset (MPx), Coupled Cluster (CC) y Configuration Interactions (CI). La aplicación de la simulación molecular permitirá obtener resultados cuali y cuantitativos sobre la adsorción, reactividad de las especies superficiales de los fenómenos de disolución de minerales en las interfaces líquido-sólido.

Por su parte, el artículo científico de Gillan *et al.*, 2016 (26) titulado “*Perspective: How good is DFT for water?*”, resalta la teoría funcional de la densidad como una

herramienta indispensable para investigar sistemas acuosos de todo tipo. El objetivo de su investigación es determinar la eficiencia de tal herramienta para el estudio de las propiedades del agua, comparando diferentes funcionales y correcciones. Los resultados son: a) los funcionales BLYP y BP86 reproducen el valor de referencia del momento cuadrupolar dentro de ~3%, y los funcionales híbridos B3LYP y PBE0 son incluso mejores que los anteriores, b) las desviaciones absolutas para la energía de sublimación son de 9, 12 y 26 meV respecto al valor experimental de 610 meV, para los métodos rpW86-DF2, PBE0 y PBE respectivamente. Por lo tanto, considerar la dispersión es crucial y exige ser descrita correctamente para minimizar los errores.

Por otro lado, el artículo científico de Ramírez, 2010 (27) titulado “Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre” expone que el cianuro es un elemento muy tóxico y reactivo usado en la industria metalúrgica, del acero, en joyería, pinturas, herbicidas y plaguicidas, a su vez que ha generado catástrofes ambientales en Bhopal (India), Baia Mare (Rumania), por mencionar dos casos. Si bien, el cianuro se encuentra de forma natural en plantas, semillas y hongos, y forma parte de la dieta humana, posee un carácter inhibitor de enzimas por lo que comienza ahí la intoxicación. La DL_{50} oral en ratas es 8.55 mg/kg para el cianuro de hidrógeno (HCN), 6,4 mg/kg para cianuro de sodio (NaCN), 10 mg/kg para cianuro de potasio (KCN), en cuanto a la toxicidad humana se calcula que la dosis letal (DL_{100})² por ingestión es 200 mg de KCN o NaCN. Por otro lado, con respecto a la salud ocupacional, el Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH) establece límites ambientales de exposición breve para HCN de 5 mg/m³ que no debe superado ningún momento durante 15 minutos, asimismo el límite de riesgo inmediato para la salud y vida (IDLH, por sus siglas en inglés) para el HCN y sus sales es 50 ppm o 25 mg/m³.

Asimismo, la tesis de investigación de Carrillo, 2013 (11) titulada “Estudio comparativo de la lixiviación de dos minerales auroargentíferos (oxidado y sulfurado) con cianuro y tiourea”, tuvo por objetivo comparar la eficiencia del proceso de lixiviación con tiourea con la eficiencia de la cianuración de dos muestras de minerales auroargentíferos de diferente naturaleza: oxidada y sulfurada, provenientes del municipio de California (provincia de Santander, Colombia). Los minerales fueron caracterizados química y mineralógicamente, con ayuda de las técnicas FRX (fluorescencia de rayos X) y DRX (difracción de rayos X). Igualmente, las muestras se caracterizaron metalúrgicamente mediante ensayo al fuego, y por último se realizaron

² DL_{100} : Dosis letal para el 100% de la población.

los ensayos de lixiviación por agitación. Los resultados fueron los siguientes: se confirmó que el mineral de estudio era de naturaleza oxidada y sulfurada, encontrándose pirita, enargita y calcopirita prediciéndose así su comportamiento refractario debido a la posible asociación de oro y plata en sus matrices mineralógicas. Por otra parte, la caracterización química de los minerales evidencia presencia de 184.23 g Ag/tn y 12.2 g Au/tn del mineral sulfurado. En cuanto a la lixiviación con tioúrea del mineral sulfurado, se logró extraer aproximadamente el 40% de plata en un tiempo de 10 horas con una concentración de 4 g/L de tioúrea, que a su vez corresponden a una relación molar de 1:2 con respecto al sulfato férrico, que fue usado como oxidante en tal lixiviación. Asimismo, también se realizó la lixiviación con cianuro al mineral sulfurado, cuya concentración fue de 0.5g/L durante las 10 primeras horas del proceso se pudo recuperar menos del 10% de plata. Por tanto, se concluyó que la tioúrea es un agente lixiviable prometedor como alternativa al cianuro para la extracción de oro de minerales refractarios. No obstante, se comprueba que la gran limitante del proceso de lixiviación con tioúrea, es el alto consumo de dicho agente lixivante, dado que el consumo de tioúrea (23 kg/tn mineral) fue casi 4 veces el de cianuro de sodio (6 kg/tn mineral). Sin embargo su uso podría justificarse en minerales refractarios de altas concentraciones de oro.

A su vez, Guerrero, 2015 (13) realizó la tesis “Estudio físico – químico comparativo de lixiviación con cianuro y tioúrea en concentrados de oro, procedente de la planta de beneficio FRANROMEC del Cantón Camilo Ponce Enríquez, provincia del Azuay, Ecuador”, cuyo objetivo fue desarrollar un estudio físico-químico que compare la eficiencia de ambos compuestos químicos. Para ello se aplicó un pretratamiento al mineral concentrado con hipoclorito de calcio por un tiempo de dos horas, en un reactor a pH 12. Seguidamente se realizó la prueba de cianuración por agitación en un reactor con deflectores tipo “draft tube” durante 4 horas, a concentraciones de NaCN de 640, 680, 720, 760 y 800 mg/L, con pH 10.5 a 420, 460, 560 y 700 rpm y a temperatura ambiente. Los controles se realizaron a 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos. Por otro lado, la lixiviación con tioúrea también fue por agitación cuya concentración fue de 1, 3, 6, 9 y 12 g/L, durante 4 horas en el mismo reactor, a pH 1.5, con 420, 490, 560 y 700 RPM y temperatura ambiente. Los controles se realizaron a los mismos intervalos de tiempo que los realizados en la cianuración. Los resultados fueron los siguientes: en ambos casos de lixiviación, se obtuvo mayor concentración de oro y plata aplicando pre tratamiento con hipoclorito de calcio, la lixiviación con cianuro a 560 RPM se obtuvo el máximo de recuperación siendo 32.7% de oro y 9.97% de plata; con respecto a la lixiviación con tioúrea se determinó que con una concentración de 9 g/L se

obtuvo la mejor recuperación de oro que fue de 32.39%. Por otra parte, la lixiviación de plata con tioúrea fue prácticamente nula. Teniendo en cuenta los ensayos más eficientes de obtención de oro, se determina que el cianuro es mejor agente lixivante de oro que la tioúrea.

Por otro lado, el artículo científico de Jiang *et al.*, 2015 (28) que tiene como título “Estudio comparativo de los oxidantes auxiliares en la cianuración del sulfuro de plata” en Canadá, tuvo por objetivo comparar la remoción de plata de acantita natural provisto por la Compañía de Investigación Mineralógica (CIM) de los EE.UU. (compuesto por 33.2% Ag, 26.15% S, 18.1% Fe, 11.38% Pb, etc.) y de acantita sintética (compuesto por 87% Ag y 13% S en peso), usando tres diferentes oxidantes químicos: peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dióxido de calcio (CaO_2) y LeachWELL™ (LW, compuesto por nitrato de plomo y otros compuestos orgánicos). Las condiciones preliminares para la lixiviación fueron: volumen de la solución = 1L, pH 12, temperatura ambiente, velocidad de rotación 500 rpm, tiempo 60 h, concentración de NaCN = 0.5 g/L, peso de la acantita sintética = 0.1 g. Las concentraciones de los oxidantes fueron: H_2O_2 : 0.34 g/L, 1.7 g/L, 3.4 g/L, CaO_2 : 0.072 g/L, 0.36 g/L, 0.72 g/L, 3.6 g/L, 7.2 g/L, LeachWELL™: 0.2 g/L, 0.5 g/L, 0.8 g/L. Los resultados con la acantita sintética fueron los siguientes: a) Con H_2O_2 en 60 horas, se pudo remover el 90% de Ag que corresponde a 3.4 g/L de concentración de H_2O_2 , b) con CaO_2 durante el mismo tiempo se pudo remover el 30% de Ag correspondiente a una concentración de 0.72 g/L de CaO_2 , c) con LW se pudo remover 92.3% de Ag usando una concentración de 0.2 g/L, y d) 5% de remoción de plata para una cianuración convencional (sin oxidantes). Por otro lado, los resultados de la lixiviación usando la acantita natural provista por la compañía CIM, fueron: a) 100% de remoción de Ag empleándose 0.1 g/L de acantita natural + 3.4 g/L de H_2O_2 en 60 horas, b) 100% de remoción de Ag empleándose 0.1 g/L de acantita natural + 0.72 g/L de CaO_2 en el mismo tiempo, c) con LW, 100% de remoción de Ag empleándose 0,1 g/L de acantita natural + 0.8g/L de LW en 12 horas, y por último d) 100% de remoción en 24 horas con 0.5g/L de NaCN sin ningún agente auxiliar. Por tanto, las conclusiones fueron las siguientes: el H_2O_2 es mejor oxidante que el CaO_2 , a su vez, el LeachWELL™ es mejor que éste último, funcionando así como acelerantes del proceso de lixiviación con cianuro; con respecto a la acantita natural la efectividad de la lixiviación con LW puede deberse al principal compuesto que contiene: $Pb(NO_3)_2$, a ello se le agrega que la acantita natural posee plomo, por tanto la remoción completa de plata dura apenas 12 horas, y por último, el pH (10.5-12) no influye significativamente en el proceso de remoción de plata.

Luego, el artículo científico de Santamaría *et al.*, 2013 (29), que tiene como título “Comparación de cianuro y tioúrea como lixiviantes de un mineral aurífero colombiano”, tuvo por objetivo realizar lixiviaciones de oro con cianuro y tioúrea (TU) para comparar el rendimiento de recuperación de oro y generar procesos alternativos en la industria minera, mediante una metodología experimental que constó de dos partes: 1) Caracterización del mineral mediante difracción de rayos X (DRX), ensayo al fuego y cuantificación del mineral por espectroscopía de absorción atómica (AA) ; 2) realización de lixiviaciones con los agentes lixiviantes a muestras minerales de 100 g, durante 8 horas en intervalos de 45 minutos, con una agitación de 800 rpm y temperatura ambiente durante ocho horas. En cuanto al cianuro se usaron las siguientes concentraciones: 0.011, 0.012, 0.013 g de cianuro/100g de mineral a pH 9.5-10.5, mientras que respecto a la tioúrea, las concentraciones usadas fueron de 1.3, 1.4 y 1.5 g tioúrea/100g de mineral empleándose Fe^{+3} , ácido sulfúrico con pH comprendido entre 1.5 a 2.5 y agitación a 800 rpm. Los resultados en cada parte fueron: 1) Con la DRX se determinó que el mineral era complejo, que no se podía clasificar como silíceo ni ferruginoso y que contenía hierro y cobre; mientras que con el ensayo al fuego y AA se determinó que había 14.43 g Au/TM mineral y 0.34 g Ag/TM mineral, 2) en cuanto a la lixiviación con cianuro se pudo extraer el 68.78% de oro con la concentración de 0.013 g de cianuro/100g de mineral en 8 horas continuas de trabajo y por último, en la lixiviación con tioúrea se pudo extraer 87.27% de oro con la concentración de 1.5 g TU/100g de mineral también con 8 horas de trabajo. Se concluyó que las lixiviaciones con tioúrea extraen mayor porcentaje de oro ya que la reacción se logra en menor tiempo que el cianuro, por tanto, la utilización de la tioúrea para extraer oro desde un mineral es una tecnología novedosa y sencilla, comparada con otros agentes lixiviantes, pudiendo competir con la cianuración.

De igual manera, el artículo científico de Gaspar *et al.* 1993 (30), que tiene como título “Aplicación práctica de diagramas de potencial-pH para sistemas Au-CS(NH₂)₂-H₂O y Ag-CS(NH₂)₂-H₂O para lixiviación de oro y plata con solución ácida de tioúrea”, tiene como objetivo resolver el estudio termodinámico del oro y plata en soluciones de tioúrea, para ello realizaron ensayos de lixiviación de un mineral otorgado por la compañía Kovohuty Krompachy (República Checa) con 0.085% de oro contenido y 2.8% de plata en peso, cuyas condiciones fueron: relación sólido-líquido 1:6, muestra de mineral 100g, pH = 1.0, durante 8 horas, oxidante Fe^{+3} como $Fe_2(SO_4)_3$ en 2, 5 y 8 g/L, concentración de tioúrea 10, 20 y 30g/L y temperatura de ambiente. Los resultados fueron los siguientes: a la octava hora se pudo extraer 95.1% de oro 10g/L de tioúrea y 5g/L de Fe^{+3} , sin embargo, la cuarta hora representa el máximo de extracción siendo

99.8%, con 20 y 30g/L de tioúrea se extrajo el 88.1 y 81.2% respectivamente. Con respecto a la extracción de plata, al cabo de ocho horas de lixiviación se pudo extraer el 5.5% con 10g/L de tioúrea en ausencia de ión férrico, el 2.4% con 10g/L de tioúrea y 2g/L de Fe^{+3} , 0.2% con 20g/L de tioúrea y 5g/L de Fe^{+3} , y por último 0.1% con 30g/L de tioúrea y 5g/L de Fe^{+3} . Las conclusiones de la investigación fueron: a) Al aumentar las actividades de iones de oro y plata, sus áreas de estabilidad disminuyen, b) Si bien, la extracción de oro fue más favorable que la de plata, podría deberse a la alta actividad de los iones de plata por lo cual el área de la estabilidad del complejo de plata-tioúrea se vuelve más pequeña y está fuera de la región de lixiviación.

El artículo científico de Baláz *et al.* 1996 (31), que tiene como título “Lixiviación de plata con tioúrea a partir de tetraedrita activada mecánicamente”, tiene como objetivo demostrar la utilidad de la activación mecánica como método de pretratamiento físico para mejorar la lixiviación de plata de un concentrado de tetraedrita refractaria con tioúrea. La composición química del mineral fue: 21,0% Cu, 10,8% Sb, 28,3% de S, 21,5% de Fe, 2,15% de Zn, 1,06% de As, 1,05% de Hg y 0,21% de Ag. La experimentación se realizó en las siguientes partes: 1) activación mecánica, que se llevó a cabo en dos plantas a) Molino planetario Pulverisette 4 (Fritsch, Alemania) bajo las siguientes condiciones: peso de la muestra 20 g, bolas de carburo de tungsteno (25 piezas de 10 mm de diámetro más 5 piezas de 25 mm de diámetro), tiempos de molido 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 y 90 min., b) Molino de bolas de agitación (attritor) Molinex PE/075 (Netzsch, Alemania) bajo las siguientes condiciones: volumen de la cámara de molienda 500 mL, peso de la muestra 20 g, bolas de hierro (2000 g de 2 mm de diámetro) como medios de trituración, tiempo 10, 20, 40, 80 y 160 min.; 2) Lixiviación, en la que se utilizó un reactor de vidrio de 500ml en el que se añadieron 400ml de solución de lixiviación: (4 g $CS(NH_2)_2$ + 2 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ + H_2SO_4 (1%), pH=1) y 1 g de mineral, a 20°C, se retiraron alícuotas (10 ml) de la solución a intervalos de tiempo apropiados, y se determinó el contenido de plata disuelta mediante espectroscopía de absorción atómica. Los resultados fueron los siguientes: se logró una mayor recuperación en las muestras activadas en un molino planetario (48%) que en molino attritor (30%), las recuperaciones obtenidas sin pretratamiento mecánico fueron inferiores al 10% de plata. Estos resultados indican que el desorden de la estructura de la tetraedrita es un factor importante en la recuperación del metal contenido en el mineral.

2.2 BASES TEÓRICAS

2.2.1 Hidrometalurgia

La hidrometalurgia es una rama de la metalurgia extractiva que corresponde a la tecnología de extraer metales desde los materiales que lo contienen por medios físico-químicos acuosos. Generalmente se desarrolla en las siguientes etapas secuenciales(18):

- Etapa de **disolución selectiva** de los metales desde los sólidos que los contienen mediante una solución acuosa. A esta etapa se le conoce como lixiviación.
- Etapa de **procesamiento y transformación** de los metales disueltos en el medio acuoso de lixiviación mediante agentes externos que permiten la purificación y/o concentración de estos metales, aún en soluciones acuosas.
- Etapa de **recuperación selectiva** de los valores metálicos disueltos en el medio acuoso, conocida como precipitación, en la que se obtiene el metal o un compuesto que lo contiene, en la forma de un producto sólido.

2.2.1.1 Características químicas aplicables a la hidrometalurgia:

- a) Estructura de los minerales, desde el punto de vista estructural los minerales pueden clasificarse como metálicos, iónicos y covalentes.
- b) Solubilidad en agua, la solubilidad de una sustancia en el agua se relaciona con la polaridad del agua y la asociación de las moléculas de H₂O entre sí. Las soluciones acuosas se producen al dispersarse una sustancia en el agua para dar una mezcla homogénea, en la que no se rompen enlaces ni se transfieren electrones.
- c) Reguladores de pH: en muchos de los procesos de hidrometalurgia es necesario alterar el pH. Se usan soluciones de hidróxidos o de ácidos, según la necesidad, tales como cal, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, entre otros.
- d) Oxidación-reducción: en la hidrometalurgia, la reducción de oxígeno es de particular importancia, ya que es un proceso aireado, recurrentemente, así como el uso de agentes oxidantes, tales como el Fe⁺³.

e) Potencial de celda y cambio de energía libre de Gibbs: el potencial de celda representa el trabajo máximo realizado por una celda electroquímica, por tanto, la cantidad suministrada por un equivalente de sustancia reaccionada es un *Faraday* (F), así que, con n equivalentes reaccionando, la cantidad de electricidad es nF .

$$W_{máximo} = -\Delta G = -nFE^{\circ} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Dónde:

ΔG es el cambio de energía libre de Gibbs.

E° es el potencial estándar del electrodo.

2.2.1.2 Lixiviación

La lixiviación es la extracción de una parte soluble de un sólido por medio de un disolvente(32). En la metalurgia intervienen las partes mencionadas: sólido, agente lixivante (disolvente) que normalmente está disuelto en la solución acuosa y ocasionalmente un agente externo que actúa como oxidante o reductor y participa en la disolución del metal de interés mediante un cambio en los potenciales de óxido-reducción (potencial redox) de la solución lixivante. La lixiviación también puede realizarse con participación de presión, distinta a la atmosférica, temperaturas inferiores o superiores a las del ambiente(18).

Métodos de lixiviación:

Los diferentes métodos de lixiviación tienen el objetivo de lograr un correcto balance económico entre los recursos aportados – inversiones iniciales, gastos operacionales, energía, insumos, reactivos (lixivantes, oxidantes y reguladores de pH), agua, mano de obra, etc – y los beneficios – valor del producto recuperado – que se espera obtener del procesamiento de las materias primas que se desean explotar. Entre los métodos de lixiviación tenemos:

- Lixiviación in-situ
- Lixiviación en botaderos
- Lixiviación en pilas (*heap leaching*)
- Lixiviación en bateas o percolación
- Lixiviación por agitación

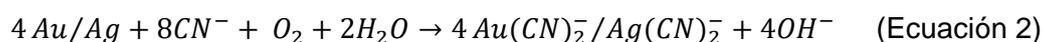
Para escoger algún método de lixiviación se tienen en cuenta las siguientes características: tamaño de partícula, aglomeración y altura del lecho de mineral, flujo específico de soluciones lixiviantes, ciclo de lixiviación, consumo de reactivo regulador de pH y consumo de agua (18).

La lixiviación en pilas y por agitación son los métodos más usados que, preliminarmente, requiere un pre tratamiento físico del mineral para que éste sea reducido de tamaño hasta alcanzar una granulometría que permita a la solución lixivante alcanzar el metal valioso y llevarlo a solución para asegurar la exposición de la superficie del mineral. Por medio de la lixiviación en pilas se puede alcanzar un porcentaje importante en la disolución del metal. El resto del metal no disuelto (refractarios) es lixiviado en una serie de tanques agitadores (lixiviación por agitación) cuyo volumen es determinado en función del tiempo de residencia, obtenido previamente en ensayos de laboratorio(33).

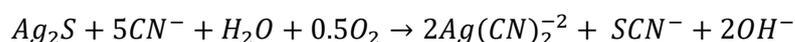
Lixiviación con cianuro:

La cianuración fue patentada en 1893 por Mac-Arthur y James(34) y consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral molido en una solución alcalina diluida de cianuro(35). Las formas más solubles del cianuro son: cianuro de potasio KCN, cianuro de sodio NaCN, cianuro de calcio $\text{Ca}(\text{CN})_2$; sin embargo, industrialmente se prefiere usar el NaCN por su mayor contenido de CN^- activo por unidad de peso: 53% versus el 40% en el caso de KCN.

La ecuación general de la cianuración, tanto de oro y plata es la siguiente(36):



La reacción de la lixiviación de sulfuro de plata (Ag_2S) con CN^- es la siguiente(37):



($\Delta G^\circ = -195.24 \text{ kJ/mol}$, Tabla E2) (Ecuación 3)

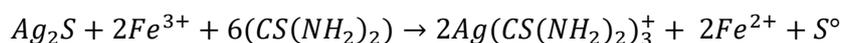
Lixiviación con tiourea:

La tiourea, dentro de la industria metalúrgica, en los últimos años ha recibido atención por sus ventajas de extracción frente al cianuro(19). Es un compuesto organosulfurado, de forma cristalina, peso molecular igual a 76.12 g/mol, su solubilidad en agua es de 137 g/L a 20°C.(21)

La reacción del ión plata con tiourea es la siguiente:



Ciertos minerales de plata, tales como la acantita, requieren condiciones de oxidación para su disolución en soluciones ácidas, por ejemplo ion férrico, por tanto la reacción del sulfuro de plata con tiourea es la siguiente(38):



($\Delta G^\circ = -103.528$ kJ/mol, Tabla E1) (Ecuación 5)

2.2.2 Impactos Ambientales del cianuro

Una planta hidrometalúrgica genera potenciales contaminantes al medio ambiente, debido a la emisión no controlada de cianuro así como metales pesados, arsénico, sulfuros y otros contaminantes. Dichos impactos provienen de las siguientes actividades(39):

- *Purgas periódicas para mantener la calidad de la solución de lixiviación.*
- *Filtraciones desde las canchas de relaves y estanques de almacenamiento de soluciones con cianuro (pozas de solución gastada, pozas de solución rica, etc.)*
- *Purgas en el rebose de la cancha de relaves para controlar el balance total del agua del sistema.*
- *Rebalse y colapso de pozos con soluciones de cianuro.*

Los aspectos e impactos ambientales causados por la cianuración son:

- A: Generación de residuos sólidos peligrosos.
I: Contaminación de suelos
- Efluentes con contenido de cianuro residual.
I: Contaminación de aguas continentales.
- A: Fuga de solución cianurada de las membranas impermeables y uso inadecuado del material peligroso.
I: Contaminación de suelos y agua subterránea.
- A: Emisión de sustancias tóxicas por cierre del proyecto
I: Contaminación de agua, suelo y aire.

2.2.3 Toxicología Ambiental

La toxicología ambiental es una rama de la toxicología que estudia las causas, efectos y límites de seguridad de la exposición incidental de los tejidos biológicos a productos químicos.

La toxicidad de un producto químico se determina en términos del DL 50 y CL50, así como en las probabilidades de las toxicidades subagudas crónicas, retardadas, etc.(40)

Respecto al cianuro, es un compuesto químico conocido por su alta toxicidad, a continuación en la Tabla 2 se presenta la comparación toxicológica del cianuro y tioúrea.

Tabla 2
Toxicidad de la tioúrea y cianuro

CRITERIOS	TIOÚREA	CIANURO
	IARC: Grupo 3: no definido como cancerígeno	IARC: Grupo 3: no definido como cancerígeno
Hombre		NIOSH: TLV= 4.7 ppm (15') y 50ppm (1h/día: límite de riesgo inmediato para la salud y la vida)
	Ratas: DL50 = 1750 mg/kg	ILO: DL100= 200-300ppm Ratas: DL50 = 5.1–5.7 mg NaCN/kg
Animales	Peces (pez cebra): DL50 10.000 mg/L - 96h	Peces (trucha) DL100 = 1 mg/L - 168h Palomas DL50 = 0.8mg/peso ave

Nota. Elaboración propia.

2.2.4 Cristalografía

En un material cristalino, los átomos se sitúan en una disposición repetitiva o periódica a lo largo de muchas distancias atómicas. Algunas propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura cristalina del material, es decir, de la ordenación espacial de átomos, iones y moléculas que lo conforman.

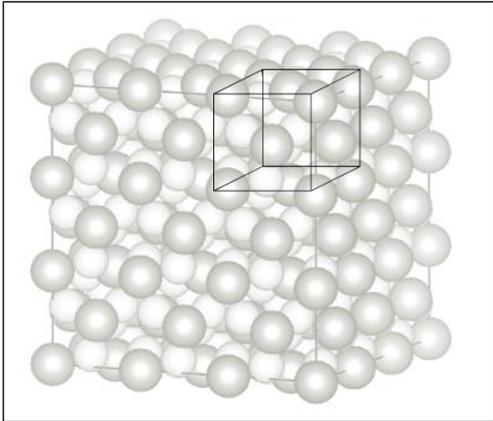


Figura 1. Estructura cristalina cúbica con la representación de la celdilla unidad mediante esferas rígidas.

Nota: Adaptado del libro "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales", capítulo 3, (41).

2.2.4.1 Direcciones cristalográficas

Una dirección cristalográfica (véase Figura 3) se define por una línea entre dos puntos o por un vector. Para determinar los índices de las tres direcciones se utilizan los siguientes pasos(41):

- *"En el origen de coordenadas se traza un vector de longitud conveniente.*
- *Se determina la longitud del vector proyección en cada uno de los tres ejes; en función de las dimensiones a , b y c de la celda unitaria.*
- *Los tres números anteriores se multiplican o dividen por un factor común para reducirlo al valor entero menor.*
- *Los tres índices, sin separación, se encierran en corchetes, p.e. $[uvw]$.*
- *Para cada uno de los tres ejes existen coordenadas positivas y negativas, los índices negativos también son posibles y se representan mediante una línea sobre el índice, p.e. $[u \bar{v} w]$."*(41)

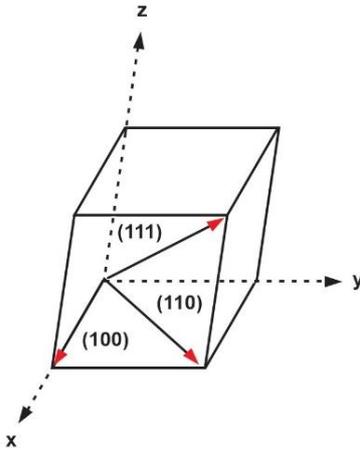


Figura 2. Las direcciones [100], [110] y [111] en una celda unitaria.

Nota: Extraído de “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales”, capítulo 3, (41)

2.2.4.2 Planos cristalográficos

Los planos cristalográficos también dependen del sistema de coordenadas y la celda unidad. Para el caso de los cristales cúbicos, las direcciones y los planos que tienen los mismos índices son perpendiculares entre sí, sin embargo tal relación no se aplica a otros sistemas cristalinos.

Los planos cristalográficos se especifican mediante tres índices de Miller (hkl) - véase Figura 3- los cuales se obtienen mediante los siguientes pasos:

- “Si el plano pasa por el origen, se traza otro plano paralelo con una adecuada traslación dentro de la celda unidad o se escoge un nuevo origen en el vértice de otra celda unidad.
- El plano cristalográfico, o bien corta, o bien es paralelo a cada uno de los ejes. La longitud de los segmentos de los ejes se determina en función de los parámetros de red h , k y l .
- Se escriben los números recíprocos a éstos valores. Un plano paralelo a un eje se considera que lo corta en el infinito, y por tanto su índice es cero.
- Los tres números resultantes se multiplican o se dividen por un factor común, y se escriben dentro de un paréntesis ($h k l$).” (41)

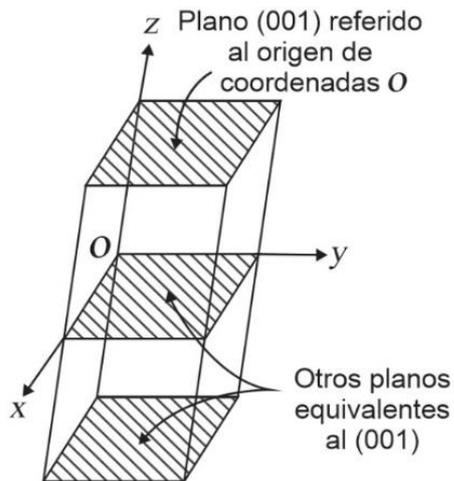


Figura 3. Representación del planos cristalográfico correspondiente a la serie (001).

Nota: Extraído del libro “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales”, capítulo 3, (41)

2.2.5 Termodinámica

La termodinámica es la ciencia que estudia las transformaciones de la energía. Las leyes de la termodinámica rigen y establecen las direcciones de los cambios de energía, las cuales están comprendidas por:

- a. Primera ley: conservación de la energía, establece que la energía del Universo se conserva. Al aplicar ésta ley en un determinado proceso, la influencia de éste se divide en el “sistema” y “sus alrededores”, entendiéndose el sistema como la parte donde se lleva a cabo dicho proceso y todo aquello que interactúa con el sistema se considera como los alrededores, de tal modo que el cambio en la energía del sistema más el cambio en la energía de los alrededores es siempre cero:(42)

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) + \Delta(\text{Energía de alrededores}) = 0 \text{ (Ecuación 6)}$$

- b. Segunda ley: entropía y dispersión energética, establece que en los procesos espontáneos se pasa de estados de menor entropía a estados de mayor entropía. La entropía indica el desorden o la aleatoriedad de un sistema a nivel molecular, y su variación o cambio entre dos estados termodinámicos puede indicar la espontaneidad del proceso.

El cambio en la entropía en un proceso dado es la diferencia entre la cantidad final y la inicial:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Para el caso de una reacción química, se puede escribir el cambio en la entropía como:

$$\Delta S = S_{\text{productos}} - S_{\text{reactivos}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Por otro lado, en procesos de cambio de fase, cuando el cambio de estado es de sólido a líquido, o de sólido a gas, o de líquido a gas, el cambio de entropía es positivo, mientras que si el cambio de estado es de gas a líquido o de gas a sólido o de líquido a sólido, entonces el cambio de entropía es negativo. (43)

2.2.6 Termoquímica

2.2.6.1 Entalpía:

La entalpía es una propiedad de estado que representa los cambios térmicos a presión constante(44). Está definida explícitamente por:

$$H^t \equiv U^t + PV^t \quad (\text{Ecuación 9})$$

Dónde:

U^t = energía total interna

P = presión absoluta

V^t = volumen total

El cambio en la entalpía de un sistema, como es una propiedad de estado, depende tan sólo de las condiciones iniciales y finales, es decir, es la diferencia entre la cantidad inicial y la final:

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Para el caso de una reacción química, se puede escribir el cambio en la entalpía como:

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactantes}} \quad (\text{Ecuación 11})$$

2.2.6.2 Espontaneidad

Para poder predecir si las reacciones químicas serán espontáneas o no, se necesita considerar los cambios en la entalpía y los cambios en la entropía de los sistemas tal como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3
Factores que determinan la espontaneidad

Factor	Signo	Espontaneidad
ΔH	-	Las reacciones exotérmicas tienden a ser espontáneas.
ΔS	+	Las reacciones que incrementan con la dispersión de la energía tienden a ser espontáneas.
ΔH	+	Las reacciones endotérmicas tienden a ser no espontáneas.
ΔS	-	Las reacciones en las que decrece la dispersión de la energía tienden a ser no espontáneas.

Nota. Extraído del libro “Manifestaciones de la materia”, capítulo 8. (43)

2.2.6.2.1 Energía libre de Gibbs:

La energía libre de Gibbs es una propiedad de estado que permite predecir la espontaneidad de un proceso, como lo es una reacción química, bajo ciertas condiciones. Para ello, se considera las contribuciones relativas de la entropía y la entalpía. Se representa con unidades de energía (J o kJ).

El cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG , de los procesos que ocurren a temperatura y presión constante, está en función de la entalpía, la entropía y la temperatura absoluta, de acuerdo con la siguiente ecuación(45):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Ecuación 12})$$

De ese modo la dirección del cambio espontáneo es la dirección de la disminución de la energía libre. Es decir, si $\Delta G < 0$ a ciertas condiciones de reacción entonces la reacción es espontánea, por ende si $\Delta G > 0$ la reacción es no espontánea(45).

A. Energía libre de Gibbs estándar:

La energía libre de una sustancia, molécula o ión depende de su temperatura, presión, estado físico y concentración en algunos casos, por tanto se tiene por convención las siguientes condiciones como condiciones estándar:(46)

- Sólidos, líquidos y gases puros a 1 atm de presión
- Solutos disueltos a la concentración de 1M (1 mol/L)
- Temperatura = 298K

Para una reacción química, el cambio de energía libre de Gibbs estándar, ΔG° , es el cambio que sucede cuando los reactivos en sus estados estándar se convierten en productos en sus estados estándar, siendo:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Ecuación 13})$$

B. Cambio de la energía libre de Gibbs estándar de formación:

El cambio de la energía libre de Gibbs estándar de formación, (ΔG°_f), es el cambio de energía necesaria para la formación de un mol de una determinada sustancia en su estado estándar, para ello se toman las formas más estables de los elementos que lo contienen. El ΔG°_f se reporta en kJ/mol.(46)

Cuando la ΔG°_f sea igual a cero, se asume que dicho elemento es el punto de referencia termodinámica que se consideró al reportar las energías libres de formación de otras sustancias.

C. Cambio de la energía libre de Gibbs estándar de reacción:

El cambio de la energía libre de Gibbs estándar de reacción, ΔG° , tiene en cuenta las condiciones en las que ocurre la reacción, ya sea de temperatura, presión y concentración. Está representada por la siguiente ecuación:(46)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde:

R = constante de los gases ideales

T = temperatura (Kelvin)

Q = cociente de reacción

Para una reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$, Q está dado por:

$$Q = \frac{[C]^c + [D]^d}{[A]^a + [B]^b} \quad (\text{Ecuación 15})$$

2.2.7 Electroquímica

2.2.7.1 Potencial de celda

También llamado fuerza electromotriz o tensión o voltaje de celda, y se refiere a la fuerza que impulsa a los electrones con carga negativa, alejándolos así del electrodo negativo (ánodo) y atrayéndolos al electrodo positivo (cátodo)(46).

Existe una relación proporcional directa entre el potencial de celda y la energía libre de Gibbs, representada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{Ecuación 16})$$

Donde:

n = número de moles trasferidos

F = constante de Faraday (96485 C/mol e⁻)

E = potencial de celda (Voltios)

A. Potencial de celda estándar

Es el potencial de celda cuando los reactantes y productos se encuentran en las condiciones estándar (concentración de solutos disueltos 1M, gases a presión parcial de 1 atm, sólidos y líquidos en forma pura, temperatura 298K).

El potencial de celda estándar puede ser de reducción o de oxidación, los cuales usan el electrodo estándar de hidrógeno como el estado de referencia, al que se le asigna por convención el valor de 0 Voltios.

B. Potencial de celda no estándar: ecuación de Nernst

El potencial de celda para aquellas reacciones que no ocurren en condiciones estándar, será determinado por la ecuación de Nernst:(46)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{Ecuación 17})$$

Escrita en términos de logaritmos de base 10, la ecuación de Nernst sería:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log Q \quad (\text{Ecuación 18})$$

2.2.8 Mecánica Cuántica

La mecánica cuántica nace de la mecánica ondulatoria y la mecánica matricial. La primera se refiere a la ecuación de onda de Schrödinger, en la que se describe cómo se propagan las ondas de materia, y la segunda a la mecánica descrita por Werner Heisenberg, que explica los fenómenos atómicos basados solo en cantidades que se puedan medir: cantidades de energía, posición y momentúm (cantidad de movimiento) representadas en matrices. Fue Schrödinger quien demostró que ambas teorías eran equivalentes aunque se usasen diferentes herramientas matemáticas, dándose inicio así a la mecánica cuántica(47).

En general, la mecánica cuántica es el conjunto de leyes que rige el comportamiento de las partículas subatómicas. La aplicación de ésta a fenómenos químicos es la química cuántica(48).

2.2.8.1 Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger, describe el movimiento de partículas con masa para analizarlas a partir de sus características ondulatorias. Esto solo funciona cuando las velocidades de las partículas son tales que no alcanzan valores relativistas(47).

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es:(49)

$$\hat{H}(r)\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (\text{Ecuación 19})$$

Dónde:

Ψ : Función de onda.

\hat{H} : Operador Hamiltoniano que incluye la energía cinética y potencial de núcleos y electrones.

E : Energía del sistema.

r : Coordenadas electrónicas.

La resolución analítica de la ecuación tiene una restricción, ya que solo es posible para sistemas de tipo hidrogenoide, por tanto, con el objetivo de estudiar sistemas de mayor tamaño se han desarrollado una serie de simplificaciones, de las cuales destaca la aproximación de Born-Oppenheimer.(50)

2.2.8.2 Aproximación de Born – Oppenheimer:

Born-Oppenheimer desarrolla una aproximación a la ecuación independiente del tiempo de Schrödinger, en la que supone que la velocidad media de los electrones es muy grande en comparación con la de los núcleos. De este modo, considera los respectivos movimientos electrónico y nuclear como desacoplados. Ello se verifica al tener en cuenta que la masa de los núcleos es mayor a la de los electrones, permitiendo así la solución independiente de la función de onda electrónica.(51)

2.2.8.3 Teoremas de Hohenberg y Kohn:

En 1964, Hohenberg y Kohn, proponen dos teoremas, los cuales se basaron en la ecuación de Schrödinger, siendo los siguientes:

TEOREMA 1. Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado basal de un sistema de muchos electrones y el potencial externo que se genera al suponer la aproximación de Born - Oppenheimer.

Para un sistema de muchos electrones con un potencial externo, existe una única función de onda del sistema definida por la ecuación de Schrödinger. A partir de esta función de onda se obtiene una **densidad electrónica** que contiene la misma información que la función de onda exacta. Así, los observables del sistema se pueden recuperar a partir de la densidad electrónica como funcionales de la misma.(52)

TEOREMA 2. Cada observable se puede describir como funcional de la densidad electrónica y la densidad electrónica del estado basal puede ser calculada, usando argumentos variacionales. Esta densidad se obtiene utilizando el principio variacional de Rayleigh - Ritz. La energía entonces, se puede escribir como la suma de la energía cinética, el potencial de interacción electrón - electrón y el potencial externo(52).

2.2.8.4 Teoremas de Kohn-Sham:

En 1965, Kohn y Sham, hicieron que los teoremas antes mencionados fueran computacionalmente viables, por lo que describieron funcionales que no consideraban la suma de la energía cinética del sistema de referencia que no interactúa, la interacción electrón-núcleo, la energía Coulomb de electrones y las contribuciones de intercambio y correlación, corrigiendo así los resultados del sistema que no interactúa, llegándose a definir la Teoría Funcional de la Densidad como un método de simulación computacional.(53)

2.2.9 Simulación molecular

2.2.9.1 Aspectos generales

Las bases de la simulación molecular son la ecuación de Schrödinger, de la cual se desprenden en orden consecutivo, la Aproximación de Born-Oppenheimer, los Teoremas de Hohenberg and Kohn, y el Teorema de Kohn-Sham.(53)

La simulación molecular es una herramienta que permite racionalizar los resultados experimentales en la investigación, así como proveer información inaccesible en la metodología experimental a partir del análisis de información estructural, termodinámica, termoquímica y dinámica. Existen diferentes técnicas de simulación molecular, tales como la dinámica molecular (MD), mecánica molecular (MM) y mecánica cuántica (QM)(24). De esta última se detalla lo siguiente:

2.2.9.2 Métodos de simulación molecular mecano cuántica

Los métodos de simulación molecular mecano-cuánticos se emplean cuando se desea estudiar a la escala atómica-molecular procesos que impliquen ruptura y formación de enlaces. Se diferencian entre sí por el recurso computacional que demandan y por la precisión de los resultados. En la Figura 4 se muestran los tipos de cada uno de ellos.

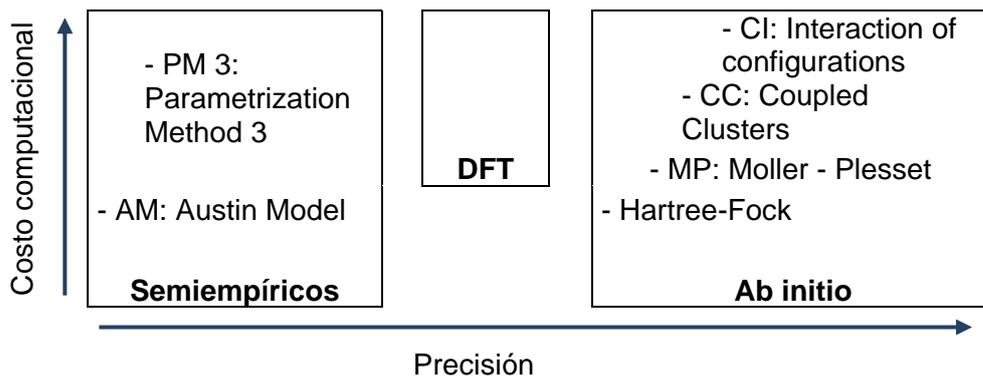


Figura 4. Precisión y costo computacional de los métodos de simulación molecular.

Nota: Elaboración propia

- a. Métodos de orbitales moleculares semi-empíricos: los objetos de estudio son moléculas medianas y grandes, de los que se tiene en cuenta solo la valencia de los electrones. Son métodos parametrizados a diferencia de los métodos ab-initio y DFT. Esa parametrización se hace con el fin de reproducir algunas propiedades (p.e. geométricas) de un banco de moléculas de testeo. Sin embargo, este conjunto de parámetros puede no ser adecuado para describir las interacciones entre moléculas con formas muy diferentes a las moléculas de testeo, por lo que son de baja fiabilidad a pesar del menor costo computacional que implican, además que le hacen falta parámetros para describir ciertos metales de transición.(49)
- b. Métodos ab initio: a diferencia de métodos semiempíricos, son métodos libres de parámetros ya que los cálculos se hacen de primeros principios (no hay más parámetros que las masas electrónicas y constantes físicas como la constante de Planck, p.e.). Dado que con ellos se debe obtener la función de onda a fin de obtener los observables del sistema, requieren mayores recursos computacionales que los métodos semiempíricos. Un ejemplo de éste método es la aproximación de Hartree-Fock.(24)
- c. Método DFT (Teoría funcional de la densidad): tampoco tiene parámetros como los métodos ab-initio por lo que ya son mejores que los semiempíricos. Su precisión es mejor que la de un método Hartree-Fock y posee un costo computacional y precisión intermedia entre lo rápido e impreciso que puede ser un método semiempírico y lo lento y preciso que puede ser un método post-Hartree-Fock.

2.2.9.3 Teoría Funcional de la Densidad

La teoría funcional de la densidad, DFT (por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*) eventualmente ha progresado para tratar sistemas que contienen hasta miles de electrones realizando modelamientos en el ámbito de la física, química, ciencia de materiales e ingeniería(49). Tiene su fundamento en la química cuántica, con énfasis en los teoremas de Hohenberg & Kohn, y Kohn & Sham, siendo la densidad electrónica $\rho(r)$ la parte central y fundamental, la cual decide todo en un sistema cuántico de n-electrones(49). Cabe resaltar que la teoría no tiene por objetivo calcular la función de onda molecular (computacionalmente demandante), sino en expresar la energía electrónica del estado fundamental como un funcional de la densidad electrónica.

DFT ha sido ampliamente implementada en una amplia gama de códigos computacionales de simulación molecular mecanocuántica, entre los que se destaca Gaussian09(54). Se describen a continuación las características que son necesarias especificar para llevar a cabo una simulación mecanocuántica.(48)

2.2.9.3.1 Funcionales DFT

La aplicación de DFT al sistema molecular sujeto de estudio, requiere la selección del funcional DFT. Estos han ido evolucionando con el tiempo y se puede apreciar sus distintos tipos en la Figura 5.

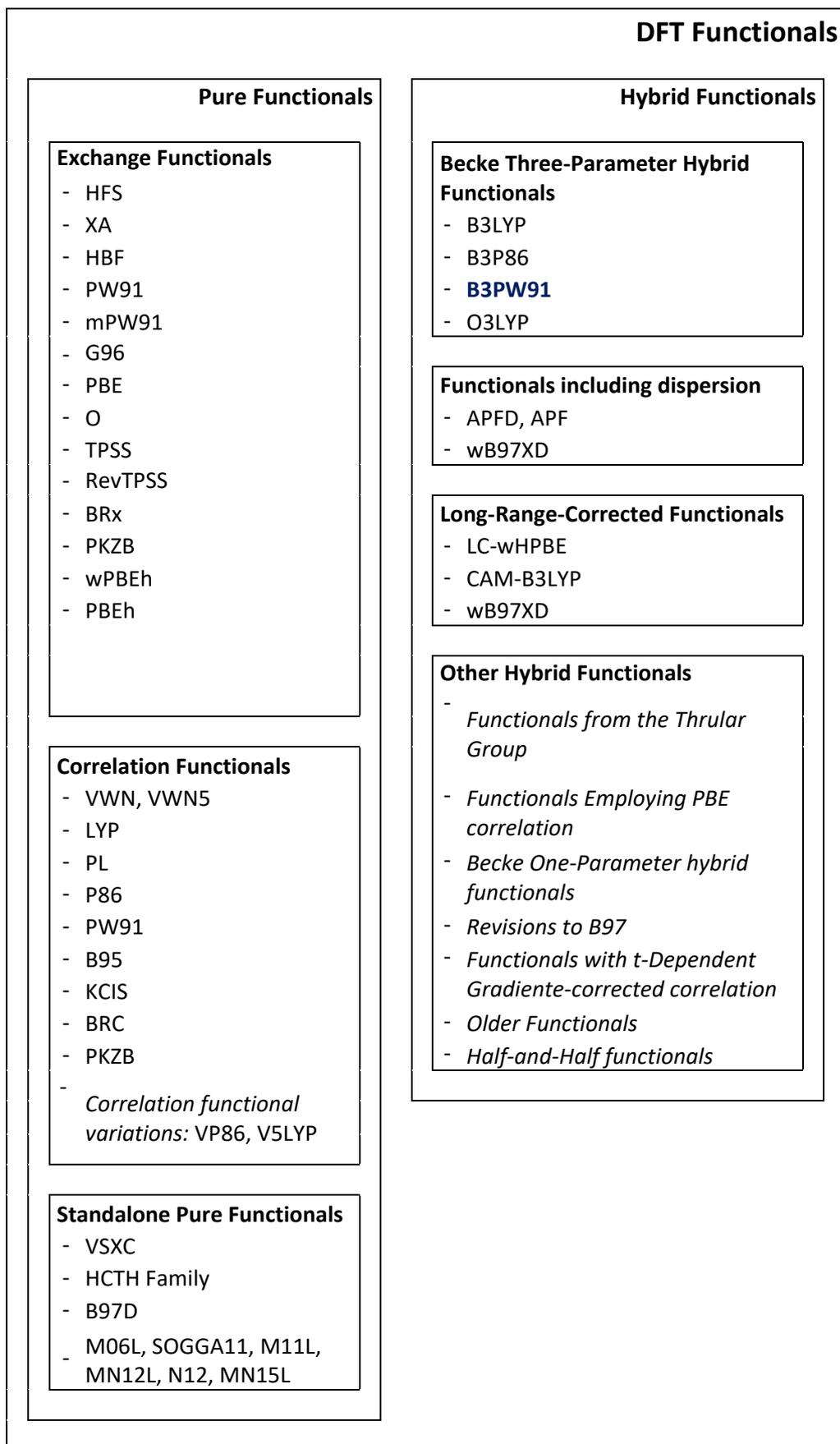


Figura 5. Funcionales DFT

Nota: Adaptado de Gaussian09 User's Reference(55).

Los funcionales híbridos se caracterizan por incluir en conjunto el intercambio de Hartree-Fock con el intercambio-correlación de DFT. De estos, Becke, 1993(56) incluye tres parámetros semiempíricos ajustados a data experimental, siendo el método B3PW91 el que especifica la correlación no local proporcionada por Perdew y Wang(57).

2.2.9.3.2 Conjunto de bases

El conjunto de bases (*basis set*) está conformado por funciones matemáticas utilizadas para construir la función de onda mecanocuántica para el sistema molecular, cuyo objetivo es determinar o restringir para cada electrón una región particular del espacio. Mientras más grandes sean los *basis set*, los electrones tienen menos restricciones de espacio, por ende mayor precisión.(58)

Los *basis set* que se listan en la Figura 6 son aquellos que se emplean en la suite de programas Gaussian(55).

Costo computacional ↑	Pseudo-potenciales - SDDAIII - SDD - LanL2DZ - LanL2MB	EPR-II, EPR-III	UGBS	MTSmall	DGDZVP (group)	CBSB7	↑ Precisión
		SV	SVP	TZV	...(all group)		
		cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z	
		CEP-4G	CEP-31G	CEP-121G			
		6-31G	6-311G	D95V, D95	SHC		
	STO-3G	3-21G	6-21G	4-31G			
Basis set en Gaussian09							

Figura 6. Basis Set en Gaussian09

Nota: Elaboración propia.

Las funciones difusas en los *basis set* son versiones de mayor tamaño para los orbitales s y p, por lo que su uso es vital para sistemas con carga negativa significativa como los aniones, ya que permitirá que los orbitales ocupen una mayor región del espacio. Por ejemplo, la función difusa 'aug' para el *basis set* 'cc-PVTZ' quedando 'aug-cc-PVTZ'.(58)

2.2.9.3.2 Dispersión empírica

La dispersión, también conocida como las fuerzas de van der Waals, es la débil interacción de un sistema molecular debido a la interacción de Coulomb(26), ya que la

distribución de la carga alrededor del sistema no es constante, sino que fluctúa debido al movimiento de electrones.

La mayoría de funcionales híbridos no describen adecuadamente la dispersión, ya que solo exhiben repulsión de largo alcance o atracción de corto alcance(58).

El *keyword* usado en Gaussian para este efecto es el *EmpiricalDispersion*, el cual puede tomar las siguientes opciones tal como se muestra en la Tabla 4.(55)

Tabla 4
Modelos de dispersión compatibles con funcionales DFT

Modelo de dispersión	Funcionales compatibles	
PFD (59)	APFD	
GD2 (60)	B97D	B2PLYPD
	mPW2PLYPD	PBEPBE
GD3 (61)	BLYP	B3LYP
	BP86	TPSSTPSS
	B2PLYPD	3B97D3
	B3LYP	BLYP
	PBE1PBE	TPSSTPSS
	PBEPBE	BP86
	BPBE	B3PW91
	BMK	CAM-B3LYP
	LC-wPRE	M05
	M052X	M06
	M06L	M062X
GD3BJ: añade la amortiguación de Becke-Johnson.(62)	M06HF	
	B2PLYPD3	B97D3
	B3LYP	BLYP
	PBE1PBE	TPSSTPSS
	PBEPBE	BP86
	BPBE	B3PW91
	BMK	CAM-B3LYP
LC-wPBE		

Nota. Adaptado de Gaussian09 User's Reference (55).

2.2.9.4 Solvatación molecular

Existen procesos químicos que ocurren en solución, por tanto, se ha de simular el efecto de la solvatación de los solutos presentes en el sistema sujeto de estudio. Esto debería permitir reproducir la energía de solvatación de tales solutos.(58)

Existen diferentes modelos para representar el efecto de solvatación, siendo el Modelo Continuo Polarizable (PCM, *Polarizable Continuum Model*) el usado por defecto,

que corresponde a la variante del formalismo de la ecuación integral (IEFPCM), el cual crea la cavidad del soluto a través de un conjunto de esferas solapadas y centradas cada una en su respectivo núcleo atómico(63). Entre otros modelos están: *Isodensity Surface PCM* (IPCM)(64), *Self-Consistent Isodensity Surface PCM* (SCIPCM) (64) y el Modelo Onsager(65).

Cada uno de los modelos antes mencionados se calcula en Gaussian mediante el *Self-Consistent Reaction Field*, y se especifica con el *keyword* SCRF. El cálculo se efectúa en presencia de un disolvente colocando el soluto en una cavidad dentro del campo de reacción del disolvente que en nuestro caso es agua.(55)

2.2.9.5 Termoquímica en Gaussian09

Gaussian09 realiza cálculos termoquímicos (energía del punto cero – ZPE, y correcciones a la entalpía y la energía libre de Gibbs estándar) a las condiciones estándar de 298.150 Kelvin y 1 Atm (55). Esos resultados se escriben en un archivo .log, el cual es compatible con el software de visualización Chemcraft(66).

Por tanto, la energía libre de Gibbs estándar de formación de una especie dada está representada por:

$$G^{\circ} = \varepsilon_0 + G_{corr} \quad (\text{Ecuación 20})$$

Dónde:

ε_0 : Energía electrónica (Hartrees)

G_{corr} : Corrección térmica de la energía libre de Gibbs (Hartrees)

Por tanto, en una reacción química:

$$\Delta G^{\circ} = \sum(\varepsilon_0 + G_{corr})_{\text{productos}} - \sum(\varepsilon_0 + G_{corr})_{\text{reactantes}} \quad (\text{Ecuación 21})$$

2.2.9.6 Importancia de la simulación molecular

La incursión a la simulación molecular computacional en distintas áreas científicas está en crecimiento, de modo que, se contribuye en la aplicabilidad en

problemas prácticos, ya que posee métodos que permiten el estudio de fenómenos químicos y físicos(67).

En su mayoría, los problemas que se intentan resolver con la simulación son intratables desde el punto de vista experimental porque existen condiciones que son peligrosas o difícilmente alcanzables, asimismo, los experimentos por computadora son más "baratos" y controlables, de modo, que se ahorran recursos, minimizan y/o eliminan residuos y riesgos, y en consecuencia sus impactos(68).

Las herramientas computacionales brindan información cuantitativa y enfocándonos en las moléculas, esta herramienta tiene la capacidad para conseguir rotar, trasladar y aumentar la imagen computacional, así como alterar su estructura. Los modelos moleculares tienen un rol en la enseñanza como la investigación(69).

2.2.10 Instrumentos de gestión ambiental

Los instrumentos de gestión ambiental son mecanismos de la política ambiental que están orientados al cumplimiento de los objetivos adjuntos en dicha política con el fin de garantizar el derecho constitucional a un ambiente equilibrado y adecuado, mediante la fijación de un conjunto de obligaciones, incentivos y responsabilidades a distintos actores involucrados.(70)

De acuerdo a su finalidad, los instrumentos de gestión ambiental establecidos por la Ley N° 28611, Ley general del ambiente(71), son:

- Sistemas de gestión ambiental, nacional, sectorial, regional o local
- Ordenamiento territorial ambiental
- Evaluación del impacto ambiental
- Planes de cierre
- Planes de contingencias
- Límites máximos permisibles
- Estándares nacionales de calidad ambiental
- Certificación ambiental
- Garantías ambientales
- Sistemas de información ambiental
- Instrumentos económicos

- Estrategias, planes y programas de prevención, adecuación, control y remediación
- Mecanismos de participación ciudadana
- Planes integrales de gestión de residuos
- Instrumentos de fiscalización ambiental y sanción, entre otros.

2.2.8.1 LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES

Los límites máximos permisibles (LMP) son valores de concentración o grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos que caracterizan un efluente o emisión que, al ser excedidos, son potenciales causantes de daños a la salud, al bienestar humano y al ambiente.(70)

Los LMP son de carácter legal obligatorio por parte de la autoridad ambiental competente³ y deberán de ser medidos antes de la descarga al cuerpo receptor, es decir, en la fuente puntual del efluente o emisión. Su análisis podrá ser in situ o ex situ dependiendo del parámetro ambiental⁴.

2.2.8.2 Minería y LMP

Los efluentes de las actividades minero metalúrgicas se ubican en la categoría de aguas residuales industriales, ya que son aquellas provenientes del desarrollo de un proceso productivo⁵. De ese modo, es responsabilidad de la empresa que desarrolla tal actividad, el tratamiento de las aguas residuales con el objetivo de reducir sus niveles de contaminación hasta ser compatibles con los LMP y ECA correspondientes⁶.

En ese contexto, los LMP de los efluentes líquidos provenientes de las actividades minero metalúrgicas están establecidos en el D.S. N° 010-2010-MINAM(72), publicado en el diario oficial El Peruano el 21 de agosto del 2010, en el que se detalla que dichos efluentes pueden provenir de las siguientes actividades⁷:(73)

- Cualquier labor, excavación o movimiento de tierras efectuado en el terreno cuyo propósito es el desarrollo de actividades mineras o actividades conexas.

³ Artículo 31.4 y 32 de la Ley N° 28611 Ley general del ambiente.

⁴ Artículo 31.1 de la Ley N° 28611.

⁵ Anexo N° 1 de la Resolución Jefatural N° 224-2013-ANA, que aprueba el Reglamento para el otorgamiento de autorizaciones de vertimiento y reúso de aguas residuales tratadas

⁶ Artículo 122 de la Ley N° 28611

⁷ Numeral 3.2 del Artículo 3° del D.S. N° 010-2010-MINAM

- Cualquier planta de procesamiento de minerales
- Cualquier sistema de tratamiento de aguas residuales asociado con actividades mineras o conexas.
- Cualquier depósito de residuos mineros, incluyendo depósitos de relaves, desmontes, escorias y otros.
- Cualquier infraestructura auxiliar relacionada con el desarrollo de actividades mineras.
- Cualquier combinación de lo antes mencionado.

Los parámetros, unidades y LMP correspondientes al decreto en mención, se detallan en la Tabla 5.

Tabla 5

LMP para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero metalúrgicos

Parámetro	Unidad	Límite en cualquier momento	Límite para promedio anual
pH		6-9	6-9
Sólidos totales en suspensión	mg/L	50	25
Aceites y grasas	mg/L	20	16
Cianuro total	mg/L	1	0,8
Arsénico total	mg/L	0,1	0,08
Cadmio total	mg/L	0,05	0,04
Cromo hexavalente*	mg/L	0,1	0,08
Cobre total	mg/L	0,5	0,4
Hierro (disuelto)	mg/L	2	1,6
Plomo total	mg/L	0,1	0,16
Mercurio total	mg/L	0,002	0,0016
Zinc Total	mg/L	1,5	1,2

Nota. Tomada del Decreto Supremo N° 010-2010 MINAM (72). (*Muestra no filtrada).

2.3 DEFINICIÓN DE TÉRMINOS BÁSICOS

Agente lixiviante: Sustancia química que tiene la propiedad de disolver selectivamente uno o más elementos presentes en una roca o mineral.

Efluente: es cualquier flujo regular o estacional de sustancia líquida descargada a los cuerpos receptores, que proviene de un proceso productivo o una actividad.

Hidrometalurgia: es la rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales usando soluciones líquidas, acuosas y/o orgánicas.

Ión cianuro: es un ion de fórmula CN^- que se presenta en forma de sales de sodio y potasio.

Lixiviación: es un proceso químico por el cual un compuesto metálico soluble se extrae del mineral disolviendo los metales en un solvente.

Mineral: Una sustancia homogénea que ocurre naturalmente y tiene propiedades físicas y composición química definidas y que, si se forma en condiciones favorables, tiene una estructura cristalina definida.

Mineral refractario: aquel mineral resistente a métodos de extracción convencionales, conservando sus propiedades físicas y químicas.

Nivel de teoría: se refiere a la combinación de método mecánico-cuántico y *basis set* usada para llevar a cabo la simulación molecular mecano-cuántica.

Simulación molecular mecano-cuántica: es una técnica que permite extraer información estructural, termodinámica, termoquímica y dinámica de un sistema atómico-molecular mediante el cálculo de observables mecano-cuánticos de configuraciones moleculares de dicho sistema.

Tiourea: es un compuesto organosulfurado de fórmula $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 MÉTODO, TIPO Y NIVEL DE INVESTIGACIÓN

3.1.1 Método de investigación

A. Método general o teórico de la investigación

El método general utilizado fue el analítico, ya que se estudia cada variable que compone el problema general, para encontrar la naturaleza del fenómeno mediante el análisis de resultados arrojados computacionalmente, validación experimental y pruebas estadísticas.

B. Método específico de la investigación

Los métodos específicos aplicados en la presente investigación, se muestran en la Figura 7.

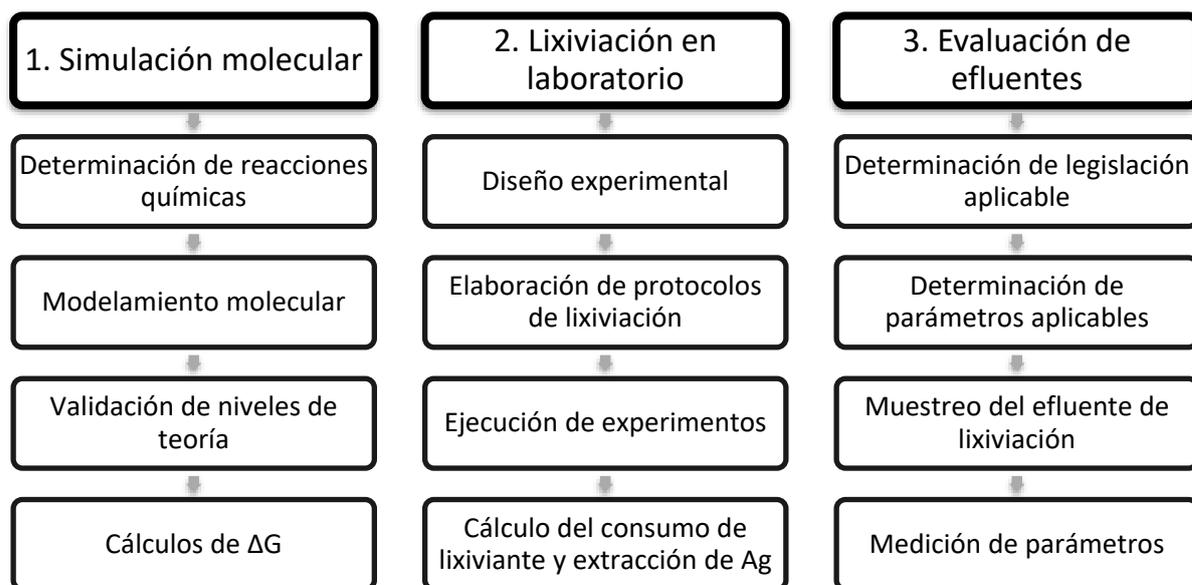


Figura 7. Diagrama de flujo de procesos de la investigación

Nota: Elaboración propia.

1. Simulación molecular:

- Construcción del cristal 4x4x4 de sulfuro de plata (acantita) con corte en el plano de clivaje [001] a partir de la celda unitaria respectiva contenida en formato .cif (74).
- Construcción de *cluster* de acantita: $Ag_{24}S_{12}$, en el software VESTA (*Visualization for electronic and structural analysis*) versión 3(75).
- Determinación de las ecuaciones estequiométricas de las reacciones de lixiviación: cianuración y tioureación de sulfuro de plata, mediante revisión bibliográfica.
- Modelamiento de especies químicas que intervienen en las reacciones: agua, oxígeno, ión férrico, ión hidróxido, etc.
- Construcción de archivos de entrada para Gaussian09 en formato .txt
- Procesamiento de los archivos de entrada en Gaussian09
- Análisis de archivos de salida en formato .log, para verificar las frecuencias vibracionales, energía electrónica y energía libre de Gibbs estándar de formación del sistema (G_f°).
- Cálculo del cambio de energía libre de reacción (ΔG), tanto de la cianuración y tioureación, en base a las condiciones experimentales y remoción de Ag aplicando la ecuación de Nernst a partir de balances de masa.

El diagrama de operaciones de modelamiento y simulación molecular, está representado en el Anexo A.

2. Lixiviación de acantita con tioúrea y cianuro

- Revisión bibliográfica para determinar las concentraciones del cianuro, tioúrea, peso de acantita sintética, volumen de agua, pH, y concentración de oxidantes en caso de ser necesario, para cada partida de lixiviación.
- Elaboración del protocolo de trabajo.
- Ensayos preliminares de lixiviación a pequeña escala. (Ver Tablas B1 Y B3)
- Ensayos de lixiviación a mayor escala. (Ver Tabla B2)
- Titulación redox de tioúrea con yodato de potasio 0.02N como valorante y almidón 2% como indicador.
- Análisis por absorción atómica de cada partida de lixiviación
- Comparación de la extracción de Ag con tioúrea y cianuro, así como el consumo del lixivante.

Nota. Los reactivos y equipos utilizados se muestran en las Tablas C1 y D1.

3. Muestreo y análisis de efluente de lixiviación

- Determinar los parámetros a evaluar según el requisito legal escogido, es decir los Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de las actividades minero-metalúrgicas: D.S. N° 010-2010-MINAM.
- Elaboración del protocolo de trabajo.
- Muestreo del efluente de lixiviación.
- Medición de parámetros in situ y en un laboratorio externo.
- Análisis de resultados en concordancia al requisito legal aplicable.

4. Análisis estadístico

- Prueba de correlación entre la espontaneidad de la reacción en términos de ΔG (paso 1) y la extracción de Ag (paso 2).
- Prueba t de Student para el análisis de los datos de pH y sólidos totales en suspensión.

3.1.2 Tipo de la investigación

De acuerdo al tipo de conocimiento producido es aplicada, puesto que se utiliza métodos y conocimientos previos sobre métodos de simulación molecular, ensayos de lixiviación de minerales, así como conocimientos en instrumentos de gestión ambiental.

3.1.3 Nivel de la investigación

De acuerdo a la naturaleza de la investigación, comprende por su nivel las características de un estudio descriptivo-correlacional. La investigación es de nivel correlacional porque se va a determinar la relación entre las variables, y de nivel descriptivo debido a la medición y evaluación del efluente de lixiviación con tiourea.

3.2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

El diseño de la investigación es cuasiexperimental, ya que los grupos de estudio ya han sido definidos y se van a observar sus efectos sobre las variables dependientes.

Diagrama:

G₁ O₁ x O₂ x O₃

G₂ O₁ x O₂ x O₃

Dónde:

G₁: Experimentos usando cianuro

G₂: Experimentos usando tiourea

O₁: Concentración 1g/L del agente lixivante

O₂: Concentración 3g/L del agente lixivante

O₃: Concentración 5g/L del agente lixivante

3.3 POBLACIÓN Y MUESTRA

3.3.1 Población

La población de la investigación está representada por la acantita sintética.

3.3.2 Muestra

La muestra es no probabilística, puesto que, para fines de la investigación se ha determinado la cantidad de tratamientos. Por tanto, los tratamientos aplicados conforman la muestra de la investigación.

3.4 TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS

3.4.1 Técnicas de recolección de datos

Para el desarrollo de ésta investigación se utilizaron dos técnicas para la recolección de datos: recopilación de información, el uso de modelos y comandos de simulación molecular en Gaussian09.

3.4.2 Instrumentos utilizados en la recolección de datos

Los instrumentos utilizados para las técnicas de recolección se muestran en la Tabla 6:

Tabla 6

Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Técnica	Instrumento
Recopilación de información	- Repositorio Digital de Tesis de universidades nacionales y extranjeras. - Biblioteca electrónica científica en línea SciELO, IESSK, ELSEVIER.
Tratamiento estadístico	- Pruebas estadísticas: t de Student y de Correlación.

Nota. Elaboración propia.

3.5 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO Y TRATAMIENTO DE DATOS

Para el tratamiento de datos se emplearán los siguientes softwares:

3.5.1 VESTA

VESTA (*Visualization for Electronic and STructural Analysis*) es un programa de visualización 3D para modelos estructurales y datos volumétricos tales como densidades nuclear/electrón y morfologías de cristal. (75)

Para la presente investigación se usará la versión 3.3.1, cuyas principales características son:

- Visualización de morfologías de cristal.
- Determinación del mejor plano para átomos seleccionados.

Este software, permite preparar modelos de superficies minerales a partir de la estructura cristalina del mineral -acantita para esta investigación. Esto requiere en primera instancia la creación de la estructura especificando los parámetros de la celda unitaria correspondiente o en su defecto importarla a partir de una base de datos cristalográfica que contiene dicha información en archivos en formato .cif (*Crystallographic Information File*) (74). Luego, en VESTA mismo se procede a crear una supercelda (conjunto de celdas unitarias), a partir de la cual se creará la superficie especificando el plano cristalográfico correspondiente al plano de clivaje preferente del mineral –en el caso de acantita es el [001] y cortando los átomos que sean necesarios.

3.5.2 Chemcraft

Chemcraft es un software que comprende un conjunto de herramientas gráficas para facilitar el trabajo con archivos empleados en cálculos mecano-cuánticos. La principal función del programa es la visualización de los resultados de tales cálculos disponibles en los archivos de salida generados por paquetes cuánticos-químicos. Los principales paquetes soportados son Gamess (versión US y PCGamess) y Gaussian94-09. (66)

Para fines de la investigación se trabajó con la versión 1.8 de Chemcraft, cuya característica principal en relación a Gaussian09 es que para cada geometría individual o modo vibratorio, los datos más esenciales se esbozan y se muestra como un "resumen" (energía SCF, criterios de convergencia, etc). Chemcraft lee los trabajos

Gaussian de varios pasos y los presenta como la lista de varios nodos que se expanden, cada nodo que representa el trabajo individual en el archivo.

Tal como se mencionan en las características, éste software permite, en primer lugar, modelar agrupaciones (o clusters) del mineral estudiado, así como las especies químicas que intervienen en las reacciones estequiométricas de lixiviación, cuyas coordenadas (x,y,z) son fundamentales para la construcción de archivos de entrada para Gaussian 09. En segundo lugar, permitirá la visualización de los archivos de salida, cuyos datos relevantes para éste caso son:

- Optimización de la función de onda inicial
- Convergencia de la optimización geométrica (energía vs pasos).
- Frecuencias vibracionales para verificar la convergencia total.
- Suma de Energías Libres Electrónicas y Térmicas (*Sum of electronic and thermal Free Energies*)
- Corrección térmica para la energía libre de Gibbs de formación estándar (*Thermal correction to Gibbs Free Energy*)
- Convergencia de: Maximum Force, RMS Force, RMS Displacement.

3.5.3 Gaussian09

Gaussian09 es un conjunto de programas de simulación molecular para su uso en estudios químico computacionales basados en la mecánica cuántica. Puede predecir propiedades de las moléculas que incluyen: energías moleculares y estructuras, frecuencias de vibración, propiedades termoquímicas, orbitales moleculares, cargas atómicas, momentos multipolares, etc. (54)

Para la presente investigación de han usado las versiones D.01 del recurso computacional “Ada” de Texas A&M University, y E.01 del recurso “Matilda” de la Universidad de Ingeniería y Tecnología.

3.5.4 MS Excel

Para el procesamiento estadístico y cálculos varios.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 RESULTADOS GENERALES DE LA INVESTIGACIÓN

4.1.1 Simulación molecular

4.1.1.1 Validación de métodos de simulación molecular

La validación de los diferentes niveles de teoría⁸ se determinó en base a las semirreacciones de oxidación y reducción de cada reacción de lixiviación estudiada con el cálculo del potencial de celda estándar correspondiente a cada una.

Reacción redox de lixiviación con tioúrea:

La Tabla 7 muestra el cálculo del potencial de celda a partir de la energía libre de Gibbs de reacción estándar (ΔG°) de la oxidación del ion férrico a ión ferroso.

⁸ Referido a la combinación del método DFT, conjuntos base y pseudopotenciales aplicados a un modelo molecular con el fin de obtener observables mecanocuánticos.

Tabla 7

Potencial de celda estándar (E°) de la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+}

N°	NIVEL DE TEORÍA	E° (V) 1 capa de solvatación	E° (V) 2 capas de solvatación	³ Diferencia absoluta (V)	⁴ Diferencia absoluta (V)
1	¹ B3PW91/ 6-31+g(d)	1.712	1.667	0.942	0.897
2	² B3PW91-D3/ aug-cc-PVDZ// B3PW91/ 6-311+g*	1.271	1.002	0.501	0.232

¹Optimización de geometría y frecuencias vibracionales con solvente implícito (pseudopotencial LANL2DZ para el ion de hierro respectivo); ²optimización, frecuencias y cálculo de punto simple con solvente implícito; ³error absoluto respecto al valor experimental de +0.77 V(45) usando 1 capa de solvatación y ⁴dos capas de solvatación.

Reacción redox de lixiviación con cianuro:

La Tabla 8 muestra el cálculo del potencial de celda a partir de la energía libre de Gibbs de reacción estándar (ΔG°) de la reducción oxidación de oxígeno en medio alcalino.

Tabla 8

Potencial de celda estándar (E°) de la reducción de oxígeno en medio alcalino.

N°	NIVEL DE TEORÍA	E° (V)	³ Diferencia absoluta (V)
1	¹ B3PW91/6-31+g(d)	-0.029	0.430
2	² B3PW91-D3/aug-cc- PVDZ//B3PW91/ 6-311+g*	0.095	0.305

¹Optimización de geometría y frecuencias vibracionales con solvente implícito;

²optimización, frecuencias y cálculo de punto simple con solvente implícito;

³error absoluto respecto al valor experimental de +0.40 V(45).

4.1.1.2 Estructuras optimizadas

Se han construido dos modelos clúster de acantita: acantita superficial (001) y nanopartícula, tal como se muestra en la Figura 8.

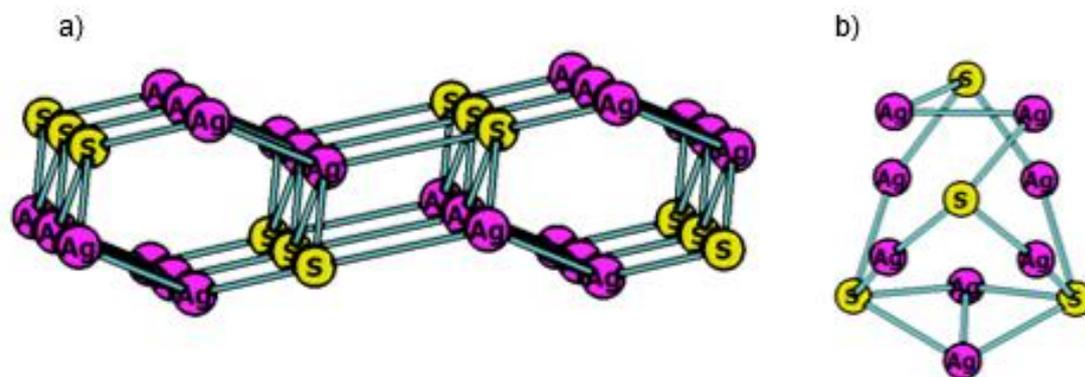


Figura 8. Modelos moleculares de bolas y varillas de a) acantita (001): $\text{Ag}_{24}\text{S}_{12}$ y b) nanopartícula de acantita: Ag_8S_4 .

Las Figuras 9 a la 19 muestran las estructuras optimizadas al nivel de teoría B3PW91/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* (usando el pseudopotencial LANL2DZ para los átomos de plata para las especies que intervienen en las reacciones de lixiviación estudiadas). En todas estas figuras las distancias están dadas en Angstroms (Å) y los ángulos de enlace en ángulos sexagesimales.

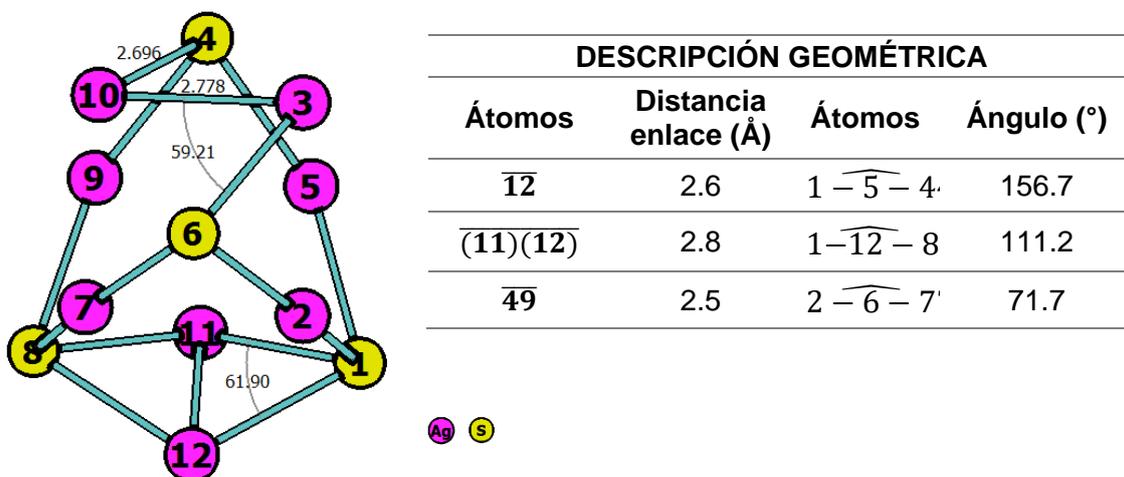


Figura 9. Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente de una nanopartícula de acantita en medio acuoso.

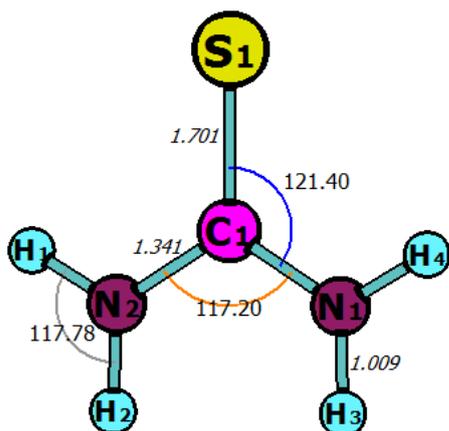


Figura 10. Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de una molécula de tiourea.

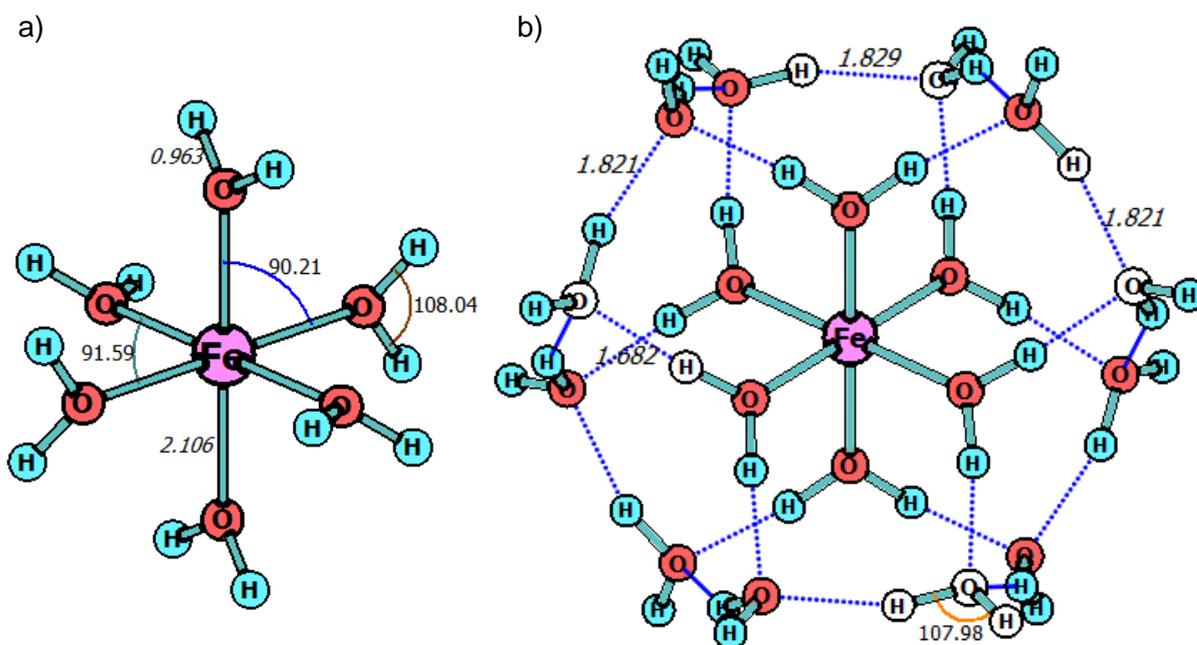


Figura 11. Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) átomo de hierro con una capa de solvatación y b) átomo de hierro con dos capas de solvatación.

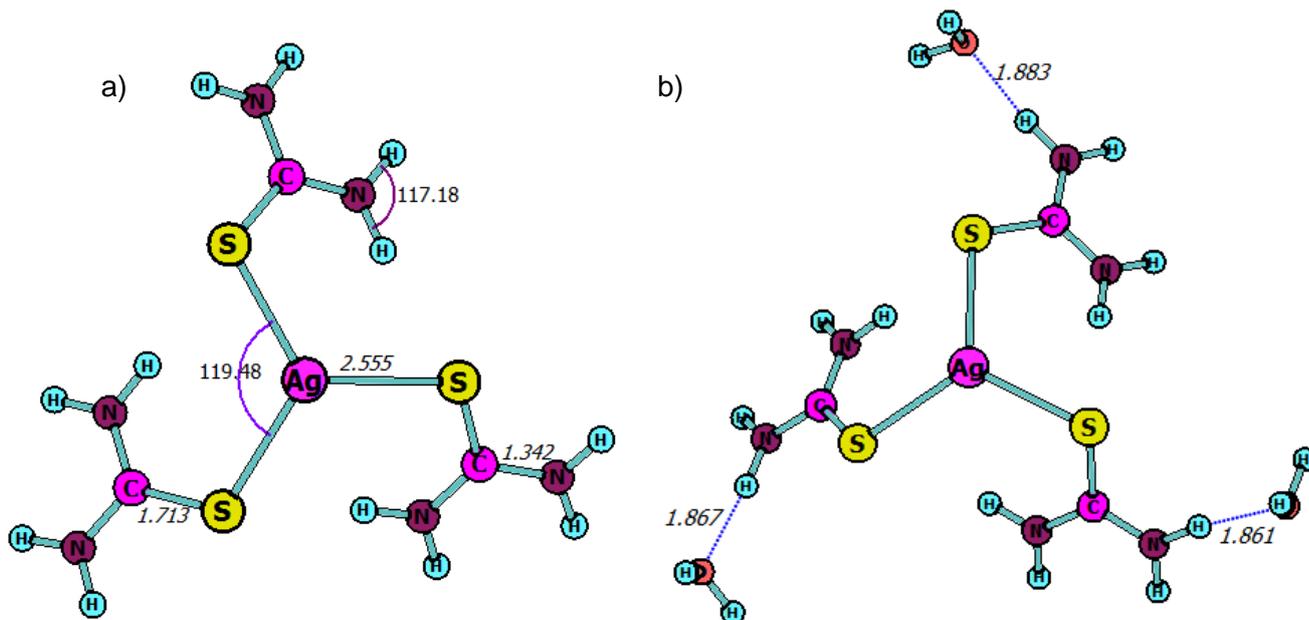


Figura 12. Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) complejo tris(tioúrea)plata (I) y b) complejo tris(tioúrea)plata (I) con tres moléculas de agua.

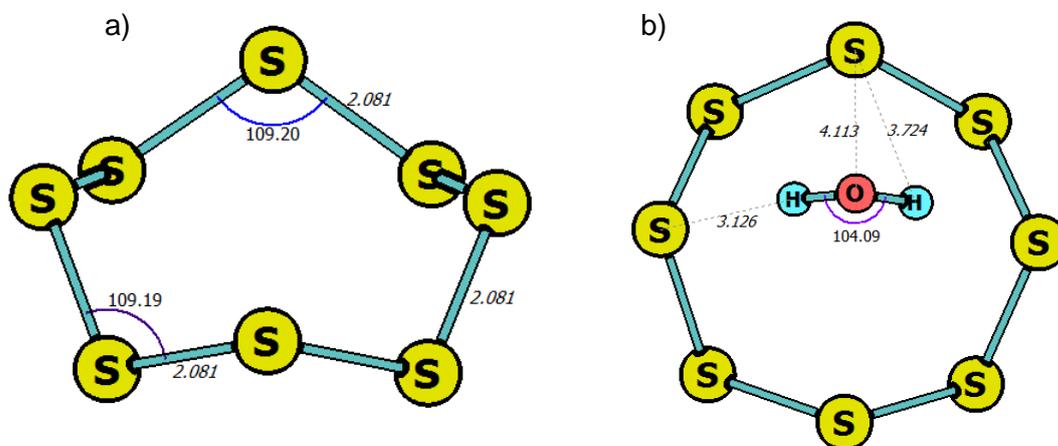


Figura 13. Modelo de bolas y varillas optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) alótropo de azufre: S_8 (vista lateral) y b) S_8 con una molécula de agua (vista superior).

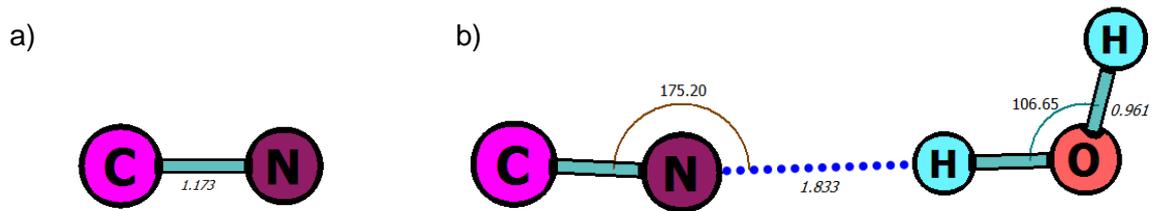


Figura 14. Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) molécula de ión cianuro y b) ión cianuro con una molécula de agua.

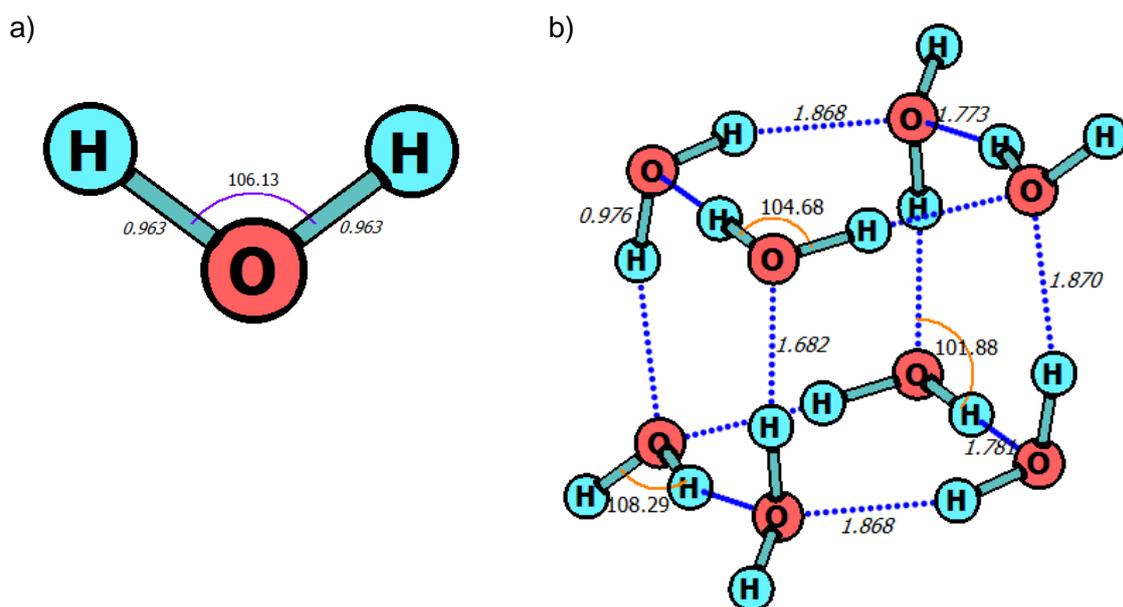


Figura 15. Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) molécula de agua y b) ocho moléculas de agua.

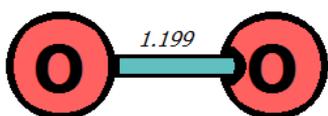


Figura 16. Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio gaseoso de una molécula de oxígeno.

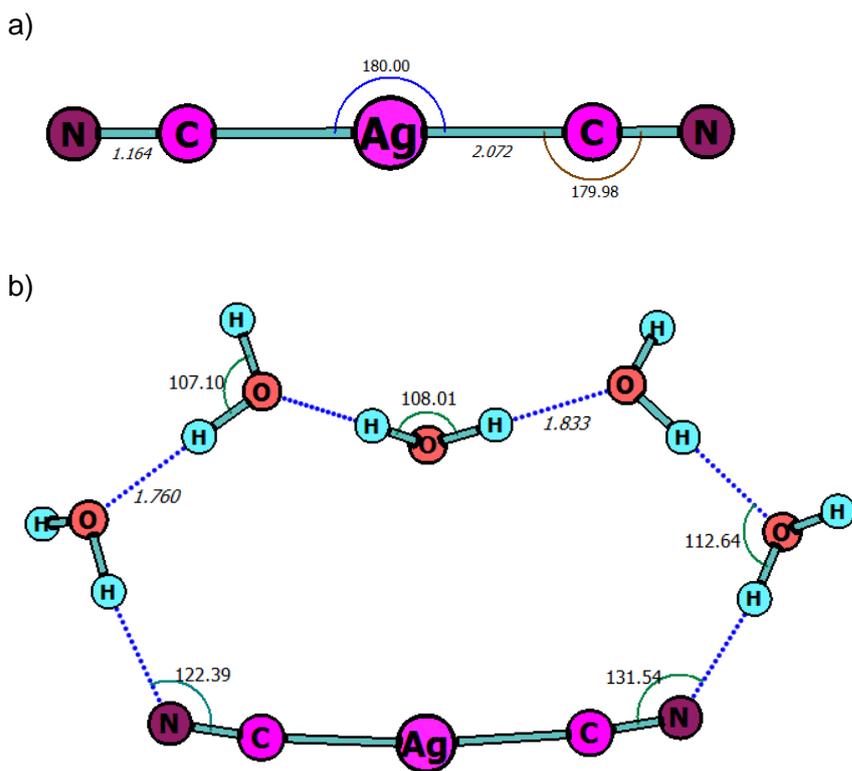


Figura 17. Modelo de bolas y varillas, optimizado geométricamente en medio acuoso de a) complejo $2Ag(CN)_2^-$ y b) complejo $2Ag(CN)_2^-$ con cinco moléculas de agua (vista superior).

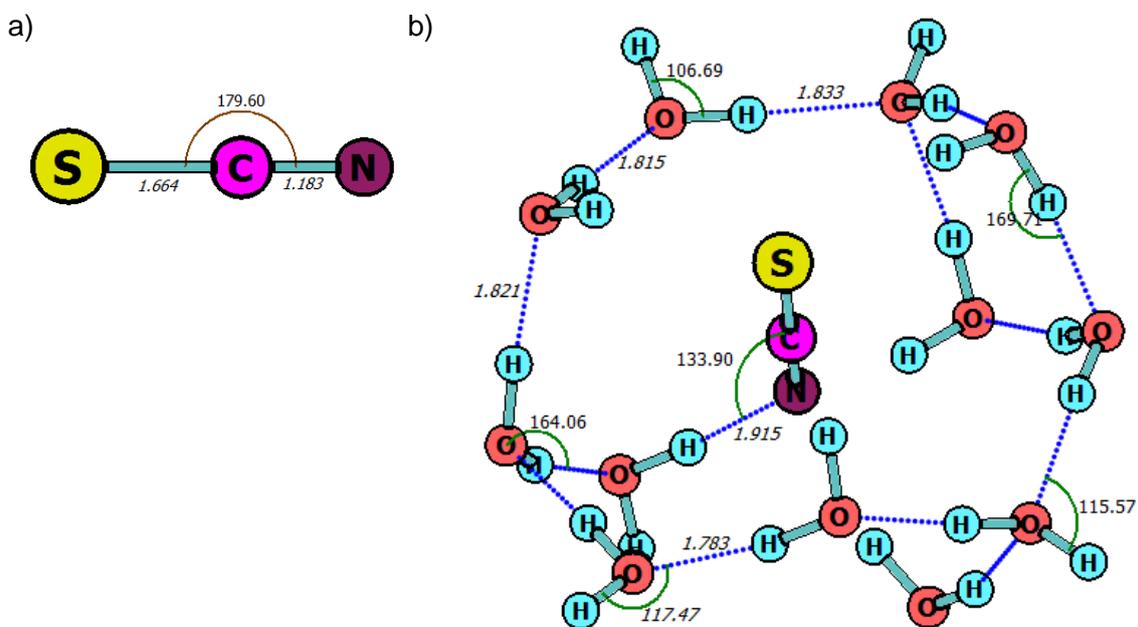


Figura 18. Modelo de bolas y varillas, optimizado geométricamente en medio acuoso de a) molécula de ión tiocianato y b) ión tiocianato con doce molécula de agua.

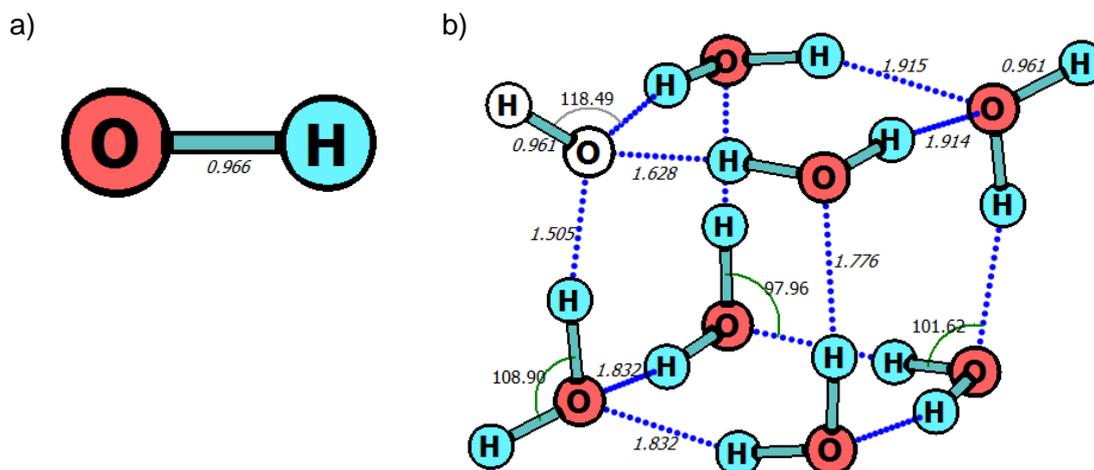


Figura 19. Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente en medio acuoso de a) molécula de ión hidróxido b) ión hidróxido con siete moléculas de agua.

La Figura 20a. muestra la estructura $\text{Ag}_{24}\text{S}_{12} + \text{H}_2\text{O}$ optimizada parcialmente al nivel de teoría B3PW91/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* (usando el pseudopotencial LANL2DZ para los átomos de plata) y las Figuras 20b y 20c. las estructuras $\text{Ag}_{21}\text{S}_{11} + \text{H}_2\text{O}$, cuya molécula de agua fue añadida en el lugar vacío que dejó la extracción de dos átomos de plata y uno de azufre, dichos átomos fueron removidos debido a la interacción con tioúrea y cianuro, respectivamente. Las distancias están dadas en Angstroms (Å) y los ángulos de enlace en ángulos sexagesimales.

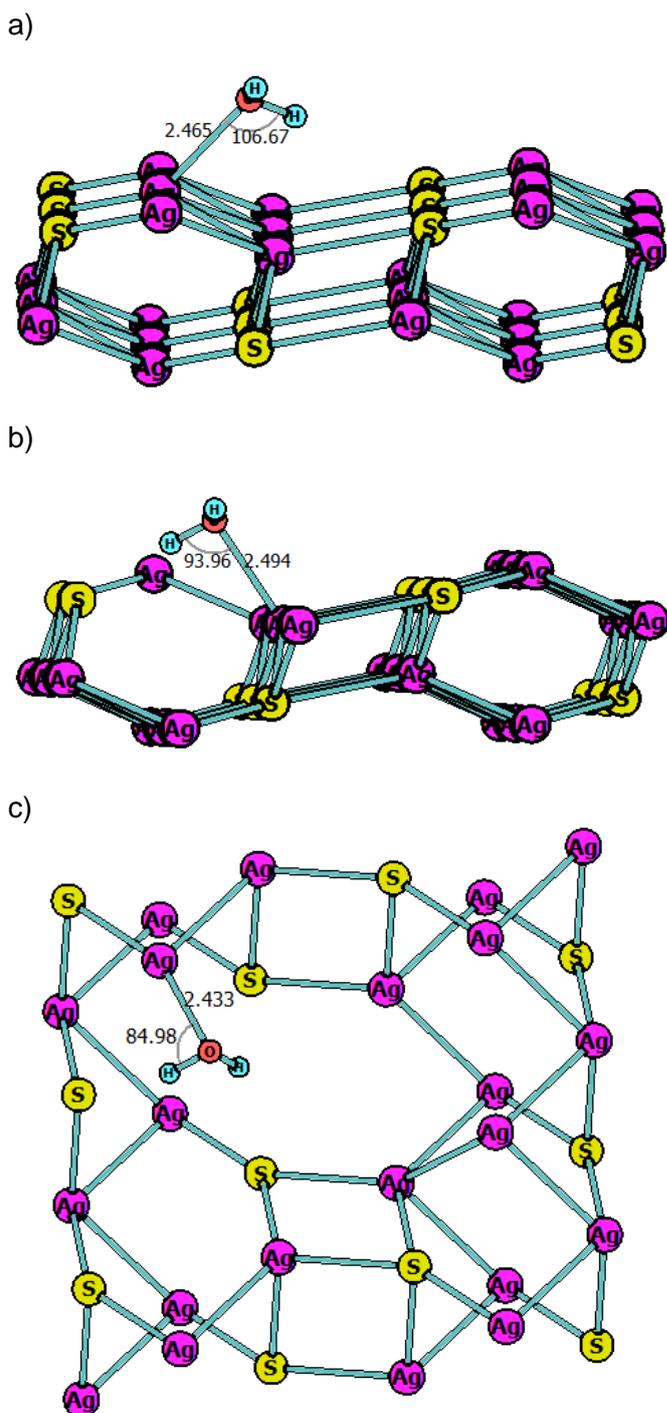


Figura 20. Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente de manera parcial en medio acuoso de a) $\text{Ag}_{24}\text{S}_{12} + \text{H}_2\text{O}$ b) $\text{Ag}_{21}\text{S}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ (reacción con tiúrea) y c) $\text{Ag}_{21}\text{S}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ (reacción con cianuro, vista superior).

La Figura 21a. muestra la estructura $\text{Ag}_8\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}$ optimizada al nivel de teoría B3PW91/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* (usando basis set y pseudopotencial LANL2DZ para los átomos de plata) y las Figuras 21b y 21c las estructuras $\text{Ag}_6\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$, cuya molécula de agua fue añadida en el lugar vacío que dejó la extracción de dos

átomos de plata y uno de azufre, dichos átomos fueron removidos debido a la interacción con tiourea y cianuro, respectivamente. Las distancias están dadas en Angstroms (Å) y los ángulos de enlace en ángulos sexagesimales.

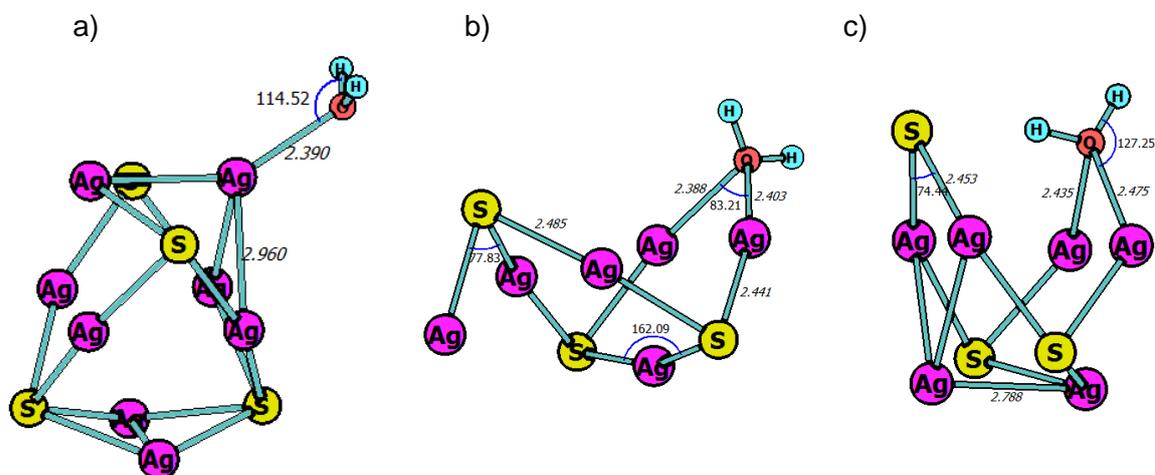


Figura 21. Modelo de bolas y varillas, optimizado geoméricamente de manera total en medio acuoso de a) $Ag_8S_4 + H_2O$ b) $Ag_6S_3 + H_2O$ (reacción con tiourea) y c) $Ag_6S_3 + H_2O$ (reacción con cianuro).

4.1.1.3 Cálculo de ΔG°

A. Lixiviación con tiourea:

La energía libre de reacción estándar (ΔG°) de la tioureación se calculó a partir de la energía libre de formación de cada una de las especies involucradas calculada computacionalmente, tal como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9

Energía libre de Gibbs de formación (DG_f°) para cada una de las especies químicas involucradas en la reacción de tioureación.

	Molécula ^c	DG_f° (Hartrees) ^a	DG_f° (Hartrees) ^b
Reactantes	$Ag_8S_4 + H_2O$	-2836.031	-2836.232
	$Fe^{+3} + 18H_2O$	-1498.044	-1498.488
	$CS(NH_2)_2$	-548.105	-148.155
	$Ag_{24}S_{12} + H_2O$	-8354.942	-8355.582
Productos	$Ag(CS(NH_2)_2)_3^\dagger + 3H_2O$	-2019.172	-2019.424
	$Fe^{+2} + 18H_2O$	-1498.273	-1498.704
	$S_8 + H_2O$	-3261.572	-3261.805

$8H_2O$	-611.130	-611.298
$Ag_6S_3 + H_2O$	-2146.090	-2146.249
$Ag_{22}S_{11} + H_2O$	-7665.004	-7665.592

^a Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91/6-31+g(d) con **basis set** y pseudopotencial LANL2DZ para Ag y Fe.

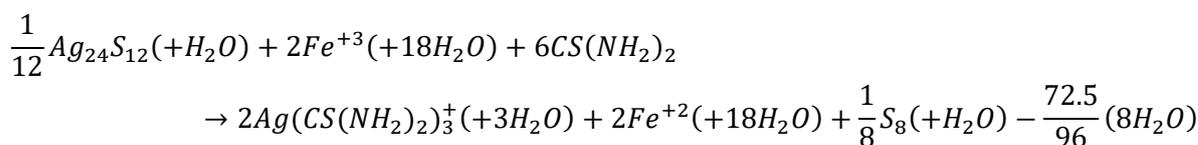
^b Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* con **basis set** y pseudopotencial LANL2DZ para Ag.

^c En todos los casos se usó optimización total, excepto en los clusters $Ag_{24}S_{12}$ y $Ag_{22}S_{12}$ con una molécula de agua, en los que sólo se optimizó las coordenadas del agua.

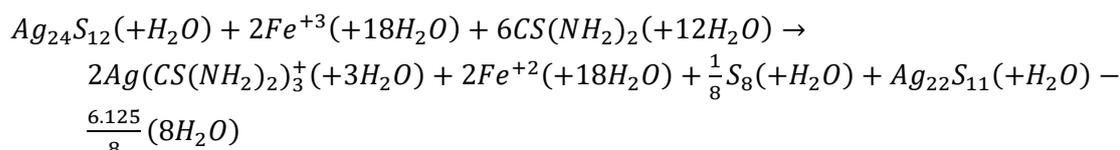
En base a la Tabla 9, se calcula ΔG° para los siguientes escenarios:

A.1 Superficie de acantita (001)

Con el fin de obtener un mejor resultado de predicción, se han añadido moléculas de agua a cada una de las especies que intervienen en la reacción general de lixiviación de acantita sintética con tioúrea (Ecuación 5), obteniendo los siguientes escenarios: 1) en el que se asume que toda la masa de la acantita ha reaccionado (Ecuación 22), y 2) asume que solo 2 átomos de plata y 1 de azufre han reaccionado, simulando así las primeras etapas de extracción de plata (Ecuación 23).



(Ecuación 22)



(Ecuación 23)

En la Tabla 10 se muestran los resultados de ΔG° para ambos casos mencionados.

Tabla 10

ΔG° de lixiviación con tioúrea de acantita (001)

Casos	ΔG° (kJ/mol)*	
	Nivel de teoría a ^a	Nivel de teoría b ^b
1. Ecuación 22	-241.7	-318.2
2. Ecuación 23	-87.6	-164.3

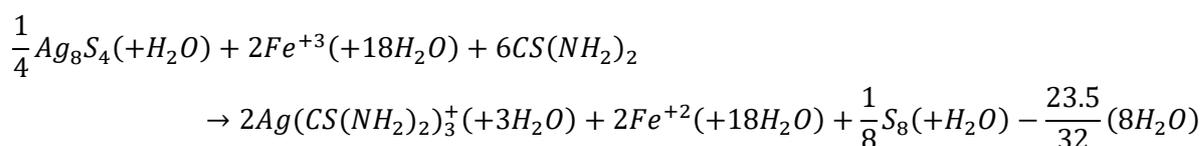
*La energía libre reportada corresponde en ambos casos a energía libre por mol de Ag_2S reaccionado.

^a Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91/6-31+g(d) con *basis set* y pseudopotencial LANL2DZ para Ag y Fe.

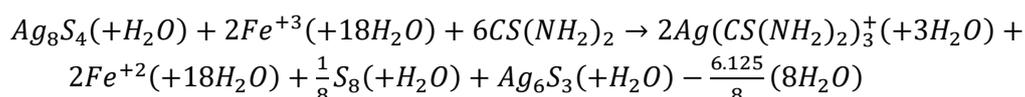
^b Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* con *basis set* y pseudopotencial LANL2DZ para Ag.

A.2 Nanopartícula de acantita

Del mismo modo, de la reacción general de lixiviación de acantita con tioúrea, se han simulado las siguientes reacciones con el fin de obtener el caso 1) representado por la Ecuación 24 y el caso 2) por la ecuación 25:



(Ecuación 24)



(Ecuación 25)

Tabla 11

ΔG° de lixiviación con tioúrea de acantita (nanopartícula).

Casos	ΔG° (kJ/mol)*	
	Nivel de teoría a ^a	Nivel de teoría b ^b
1. Ecuación 24	-161.2	-254.8
2. Ecuación 25	-80.4	-181.9

*La energía libre reportada corresponde en ambos casos a energía libre por mol de Ag₂S reaccionado.

^a Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91/6-31+g(d) con *basis set* y pseudopotencial LANL2DZ para Ag.

^b Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* con *basis set* y pseudopotencial LANL2DZ para Ag.

B. Lixiviación con cianuro:

La energía libre de reacción estándar (ΔG°) de la tioureación se calculó a partir de la energía libre de formación de cada una de las especies involucradas calculada computacionalmente, tal como se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12

Energía libre de Gibbs de formación (DG_f°) para cada una de las especies químicas involucradas en la reacción de cianuración

	Molécula ^c	DG_f° (Hartrees) ^a	DG_f° (Hartrees) ^b
<Reactantes	$Ag_8S_4 + H_2O$	-2836.031	-2836.232
	$CN^- + H_2O$	-169.333	-169.363
	$8H_2O$	-611.130	-611.298
	O_2	-150.284	-150.307
	$Ag_{24}S_{12} + H_2O$	-8354.942	-8355.582
Productos	$Ag(CN)_2^- + 5H_2O$	-713.585	-713.722
	$SCN^- + 12H_2O$	-1407.802	-1408.100
	$OH^- + 7H_2O$	-610.672	-610.837
	$Ag_6S_3 + H_2O$	-2146.090	-2146.240
	$Ag_{22}S_{11} + H_2O$	-7664.978	-7665.533

^a Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91/6-31+g(d) con **basis set** y pseudopotencial LANL2DZ para Ag.

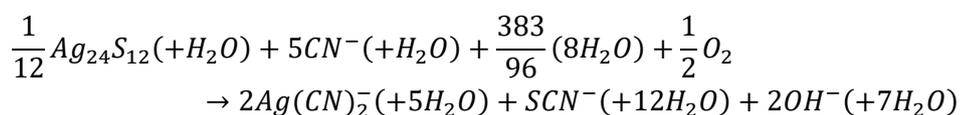
^b Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* con **basis set** y pseudopotencial LANL2DZ para Ag.

^c En todos los casos se usó optimización total, excepto en los clusters $Ag_{24}S_{12}$ y $Ag_{22}S_{11}$ con una molécula de agua, en los que sólo se optimizó las coordenadas del agua.

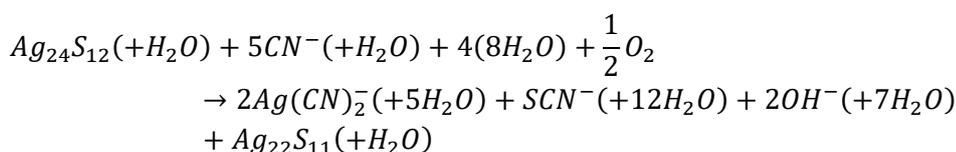
En base a la Tabla 12, se calcula ΔG para los siguientes escenarios:

B.1 Superficie de acantita (001)

De modo análogo a lo realizado en la reacción con tiourea antes vista, se han añadido moléculas de agua a cada una de las especies que intervienen en la reacción general de lixiviación de acantita sintética con cianuro (Ecuación 3), obteniendo los siguientes escenarios: 1) en el que se asume que toda la masa de la acantita (001) ha reaccionado (Ecuación 26), y 2) asume que solo 2 átomos de plata y 1 de azufre de la superficie han reaccionado, simulando así el primer paso de extracción de plata (Ecuación 27).



(Ecuación 26)



(Ecuación 27)

En la Tabla 13 se muestran los resultados de ΔG° para ambos casos mencionados.

Tabla 13
 ΔG° de lixiviación con cianuro de acantita (001)

Casos	ΔG (kJ/mol)*	
	Nivel de teoría a ^a	Nivel de teoría b ^b
1. Ecuación 26	-249.9	-340.1
2. Ecuación 27	-71.2	-31.6

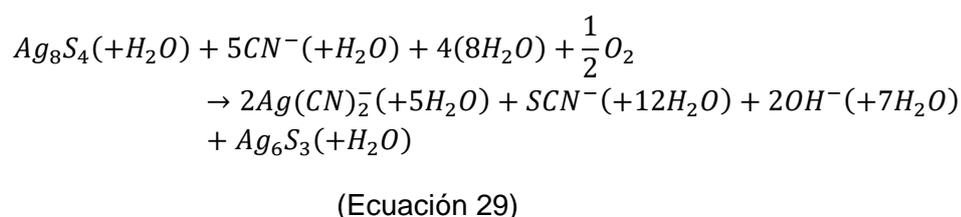
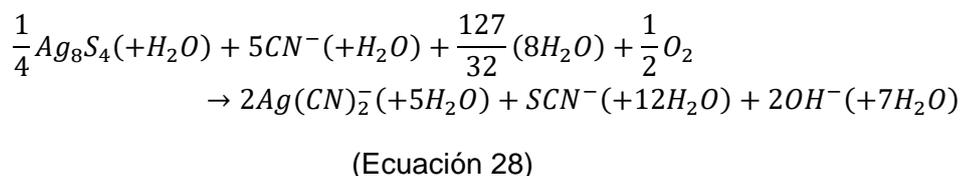
*La energía libre reportada corresponde en ambos casos a la energía libre por mol de Ag_2S reaccionado.

^a Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91/6-31+g(d) con *basis set* y pseudopotencial LANL2DZ para Ag.

^b Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* con *basis set* y pseudopotencial LANL2DZ para Ag.

B.2 Nanopartícula de acantita

Del mismo modo, de la reacción general de lixiviación de acantita con cianuro, se han simulado las siguientes reacciones con el fin de obtener el caso 1) representado por la Ecuación 28 y el caso 2) por la Ecuación 29:



En la Tabla 14 se muestran los resultados de ΔG° para ambos casos mencionados.

Tabla 14
 ΔG° de lixiviación con cianuro de acantita (nanopartícula)

Casos	ΔG° (kJ/mol)*	
	Nivel de teoría a ^a	Nivel de teoría b ^b
1. Ecuación 28	-214.4	-276.7
2. Ecuación 29	-134.3	-180.2

*La energía libre reportada corresponde en ambos casos a la energía libre por mol de Ag_2S reaccionado.

^a Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91/6-31+g(d) con *basis set* y pseudopotencial LANL2DZ para Ag.

^b Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* con *basis set* y pseudopotencial LANL2DZ para Ag.

C. Comparación de ΔG° de lixiviación con tiourea y cianuro:

La Figura 22 muestra la comparación de la variación de la energía libre de Gibbs estándar de la lixiviación de acantita sintética con tiourea y cianuro, al nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g*⁹.

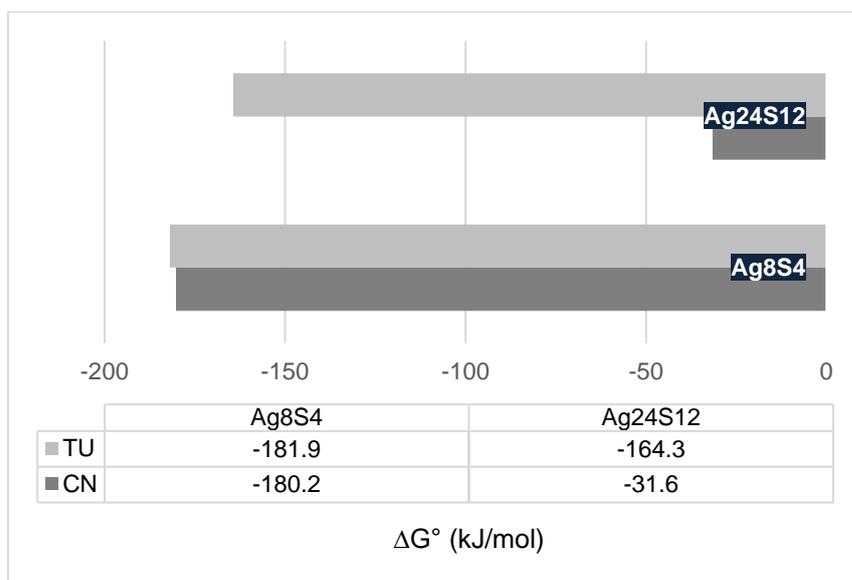


Figura 22: Comparación de ΔG° de lixiviación con tiourea y cianuro.

Nota. Asumiendo que solo reaccionan 2 átomos de plata y 1 de azufre de la superficie.

D. Comparación de ΔG_r de lixiviación con tiourea y cianuro:

En base a los resultados mostrados en la sección anterior (Figura 22), se calculó la energía libre de Gibbs de reacción (ΔG_r) del modelo nanoclúster de acantita (Ag_8S_4) tanto de la tioureación y cianuración, aplicándose el balance de masa para ambas reacciones de lixiviación para la concentración de 5g/L, así como la Ecuación de Nerst (Ver Anexo F).

La Tabla 15 y Figura 23 muestran la ΔG_r de las reacciones de lixiviación, se observa que se mantiene la mayor espontaneidad mayor de la tioureación sobre la cianuración.

⁹ Optimización y cálculo de frecuencias con solvente implícito al nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* con *basis set* y pseudopotencial LANL2DZ para Ag y Fe.

Tabla 15

Comparación de ΔG_r de lixiviación con tioúrea y cianuro

Hora	ΔG_r (TU) (kJ/mol)	ΔG_r (CN) (kJ/mol)
0	-255.93	-230.31
1	-255.72	-228.83
2	-255.103	-218.63
3	-255.101	-216.43
4	-255.64	-215.67

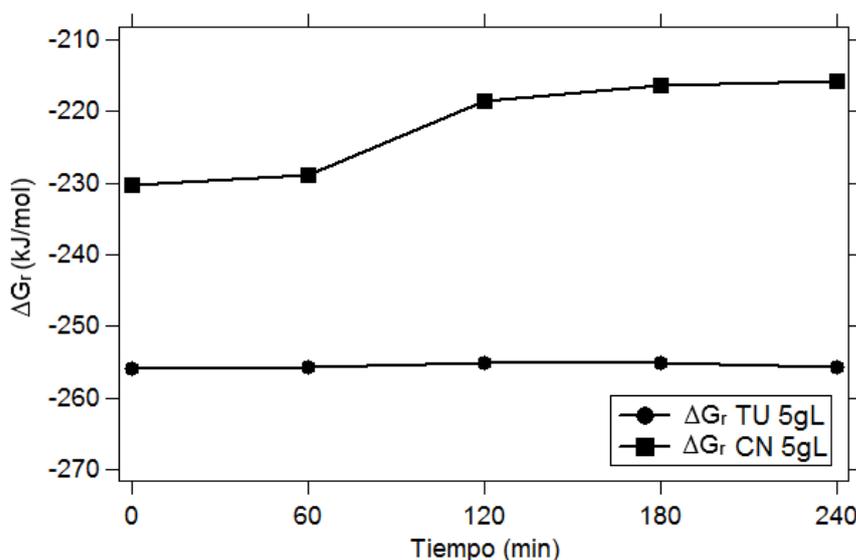


Figura 23. Comparación de ΔG_r de lixiviación con tioúrea y cianuro.

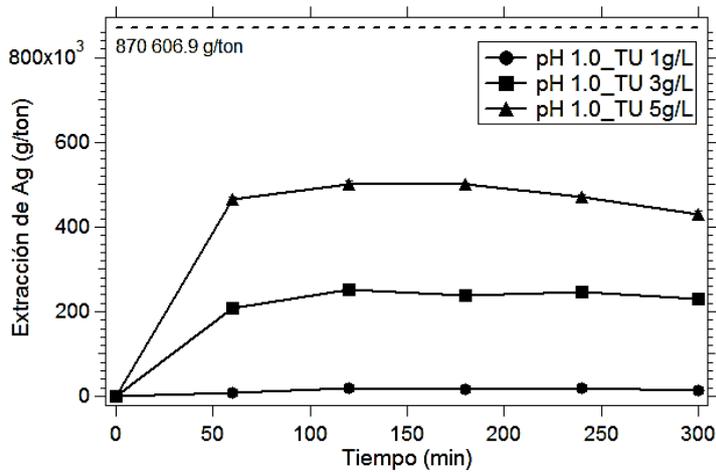
4.1.2 Ensayos de lixiviación

4.1.2.1 Lixiviación con tioúrea

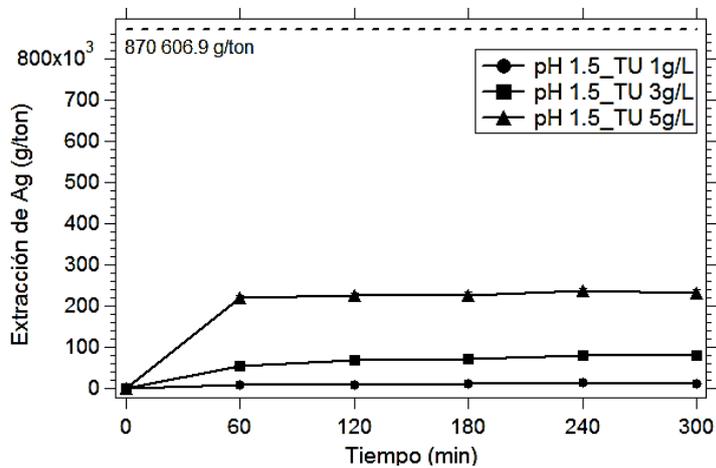
Todos los ensayos de lixiviación con tioúrea, cuentan con variables controladas, tales como el pH que ha sido ajustado en cada hora de lixiviación con ácido sulfúrico, así como la reposición de tioúrea consumida, volumen de la solución y temperatura ambiente (Ver tablas B1 y B2).

A. Extracción de plata

La Figura 24 y la Tabla 16 muestran la recuperación de plata usando 1, 3 y 5 g/L de tioúrea, a pH 1.0 y 1.5, y 100mL de volumen. Se puede observar que para ambos valores de pH se consigue una mayor extracción a una mayor concentración de tioúrea. Sin embargo, se observa también que la extracción es más eficiente en la condición más ácida (pH=1) por lo que este pH fue empleado en las pruebas a mayor escala.



a) pH = 1.0



b) pH = 1.5

Figura 24. Extracción de plata usando tioúrea en dos rangos de pH: a) pH=1.0 y b) pH=1.5.

Nota. Todos los experimentos fueron hechos por duplicado y el porcentaje de error se encuentra debajo del 3% y no puede ser visualizado en el gráfico.

Tabla 16

% de extracción de plata usando tioúrea en dos rangos de pH: a) pH=1.0 y b) pH=1.5

Tiempo (min)	Extracción (%) pH = 1			Extracción (%) pH = 1.5		
	[1g/L]	[3g/L]	[5g/L]	[1g/L]	[3g/L]	[5g/L]
	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
60	0.9	24.0	53.6	1.1	6.4	25.2
120	2.2	28.8	57.5	1.1	7.9	25.8
180	1.9	27.2	57.5	1.3	8.0	26.0
240	2.1	28.4	54.1	1.5	9.2	27.2

Las pruebas a mayor escala de lixiviación consideraron 540mL de volumen, tiourea 5 y 7 g/L, pH 1.0 y la adición de arena. La lixiviación con arena fue realizada para simular la lixiviación con 10% de sólidos compuesta por 0.2g de acantita sintética más 59.8 g de arena. Se observa en la Figura 25 y Tabla 17, que la concentración de 7g/L logra extraer aproximadamente todo el contenido metálico, además que la adición de arena para llegar al % de sólidos determinado no afecta significativamente la extracción.

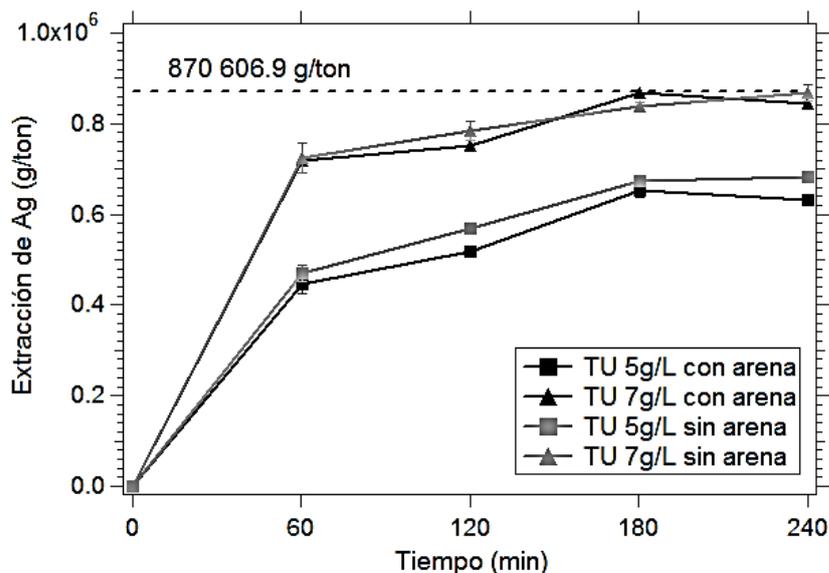


Figura 25. Extracción de plata usando dos concentraciones de tiourea, con y sin arena.

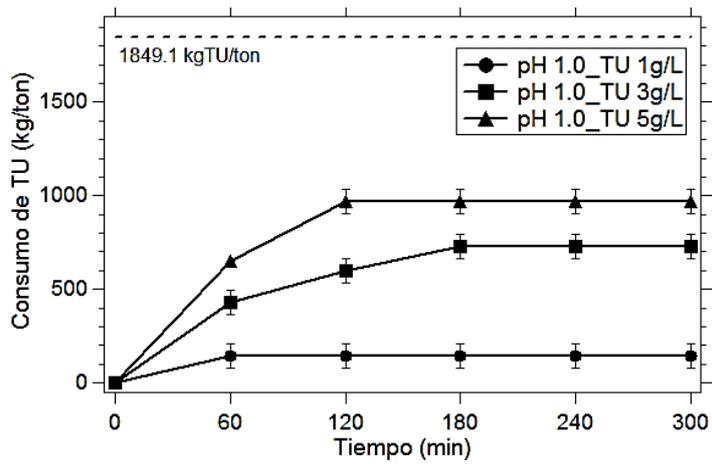
Tabla 17

% de extracción de plata usando tiourea en dos rangos

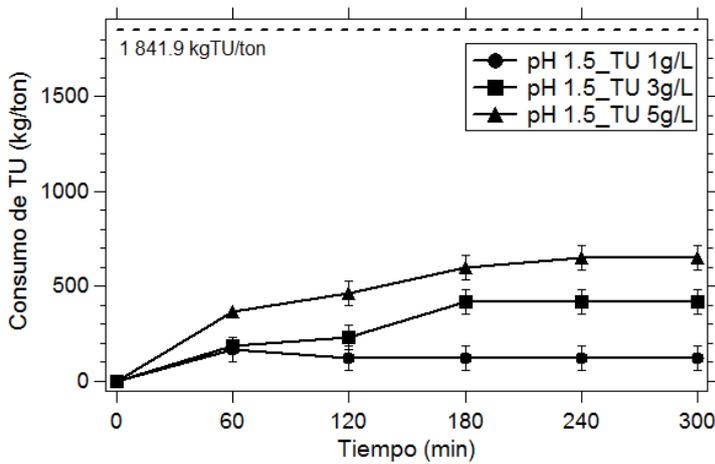
Tiempo (horas)	Extracción con arena (%)		Extracción sin arena (%)	
	[5g/L]	[7g/L]	[5g/L]	[7g/L]
0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	51.2	82.5	54.0	83.2
2	59.4	86.3	65.3	90.1
3	74.9	99.6	77.5	96.3
4	72.6	97.1	78.5	99.7

B. Consumo de tiourea

La Figura 26 muestra el consumo de tiourea usando 1, 3 y 5 g/L de tiourea, a pH 1.0 y 1.5, y 100mL de volumen. Se puede observar que para un pH más ácido el consumo de tiourea es mayor.



a) pH = 1.0



b) pH = 1.5

Figura 26. Consumo de tióúrea de la lixiviación con dos rangos de pH.

La Figura 27 muestra el consumo de tióúrea en lixiviaciones a mayor escala usando 5 y 7 g/L de tióúrea, a pH 1.0. Se puede observar que al añadir arena se consume más tióúrea cuando la concentración de tal reactivo es mayor.

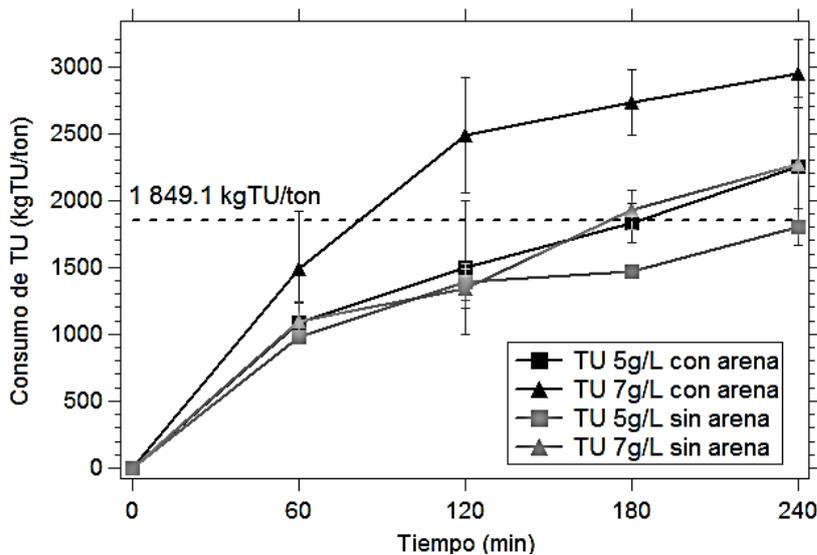


Figura 27. Consumo de tiourea en la lixiviación a mayor escala.

4.1.3 Evaluación del efluente de lixiviación con tiourea

Los efluentes analizados fueron los de la lixiviación con tiourea, correspondiente a la lixiviación de mayor escala (540mL) a dos diferentes concentraciones de tiourea: 5 y 7 g/L por triplicado. Los parámetros fueron seleccionados en base al D.S. N° 010-2010-MINAM, Límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas, siendo:

4.1.3.1 pH

La medición de pH fue llevada a cabo en un laboratorio de la Universidad de Ingeniería y Tecnología, con el pHmetro JLT4 de Velp Scientifica debidamente calibrado. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18
Medición de pH del efluente de lixiviación con tiourea

N° muestra	pH	
	TU=5g/L	TU=7g/L
1	1.25	1.13
2	1.24	1.14
3	1.24	1.14
Prom	1.24	1.14
Desv.	0.01	0.01

4.1.3.2 Sólidos totales en suspensión

La medición de sólidos totales en suspensión fue llevada a cabo en un laboratorio externo certificado por INACAL con el método “SM 2540 D-Total Suspended, Solids Dried at 103 - 105°C”. Los resultados se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19
Medición de STS del efluente de lixiviación con tioúrea

N° muestra	STS (mg/L)	
	TU=5g/L	TU=7g/L
1	3624	10364
2	5556	8322
3	5407	5219
Prom	4862.33	7968.33
Desv.	1075.01	2590.67

4.2 PRUEBA DE HIPÓTESIS

4.2.1 Normalidad

4.2.1.1 Prueba de normalidad para la lixiviación y simulación con tioúrea

Ho: La población de los resultados de la lixiviación y simulación con tioúrea está distribuida normalmente.

Hi: La población de los resultados de la lixiviación y simulación con tioúrea no está distribuida normalmente.

Hipótesis: $\alpha = 0.05$

Ho: $p > \alpha$

Hi: $p < \alpha$

Tabla 20
Prueba de Shapiro–Wilk para la tioureación

	% Ag (M1)	% Ag (M2)	ΔG_r
W-stat	0.85658179	0.94749236	0.78481554
p-value	0.24819625	0.70048869	0.07766096
alpha	0.05	0.05	0.05
normal	yes	yes	yes

Nota. %Ag (M1) y %Ag (M1) representan dos muestras del % de Ag extraída usando 5g/L de tiúrea y ΔG_r representa a la variación de la energía libre de Gibbs de reacción.

4.2.1.2 Prueba de normalidad para la lixiviación y simulación con cianuro

Ho: La población de los resultados de la lixiviación y simulación con cianuro está distribuida normalmente.

Hi: La población de los resultados de la lixiviación y simulación con cianuro no está distribuida normalmente.

Hipótesis: $\alpha = 0.05$

Ho: $p > \alpha$

Hi: $p < \alpha$

Tabla 21
Prueba de Shapiro–Wilk para la cianuración

	% Ag (M1)	% Ag (M2)	ΔG_r
W-stat	0.97441676	0.98707904	0.79582285
p-value	0.86861183	0.94207085	0.09493724
alpha	0.05	0.05	0.05
normal	yes	yes	yes

Nota. %Ag (M1) y %Ag (M1) representan dos muestras del % de Ag extraída usando 5g/L de tiúrea y ΔG_r representa a la variación de la energía libre de Gibbs de reacción.

4.2.2 ANOVA

Se analizó la prueba de ANOVA a la cantidad de extracción de plata, tanto para las lixiviaciones con tioúrea y cianuro.

4.2.2.1 ANOVA para la lixiviación con tioúrea

Ho: El promedio de extracción de plata con tioúrea en los dos grupos es igual, con 95% de confiabilidad.

Hi: En al menos un grupo, el promedio de extracción de plata con tioúrea es distinto, con 95% de confiabilidad.

Tabla 22

Prueba ANOVA para las medias de extracción de plata con tioúrea

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	6.9262E+10	1	6.9262E+10	6016.32665	0.00016617	18.5128205
Within Groups	23024812.5	2	11512406.2			
Total	6.9285E+10	3				

4.2.2.2 ANOVA para la lixiviación con cianuro

Ho: El promedio de extracción de plata con cianuro en los dos grupos es igual, con 95% de confiabilidad.

Hi: En al menos un grupo, el promedio de extracción de plata con cianuro es distinto, con 95% de confiabilidad.

Tabla 23.

Prueba ANOVA para las medias de extracción de plata con cianuro

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	2.9552E+10	1	2.9552E+10	245.123189	0.00405479	18.5128205
Within Groups	241119013	2	120559506			
Total	2.9793E+10	3				

4.2.3 Análisis de correlación y regresión

Se analizó la correlación entre la espontaneidad de la reacción en términos de la energía libre de Gibbs (ΔG_r) y el % de plata extraída contenida en la acantita.

4.2.3.1 Análisis de correlación y regresión lineal entre ΔG_r y %Ag extraída con tiourea

A. Correlación de Pearson

Ho: no existe relación entre la espontaneidad de reacción y el % de plata extraída con tiourea.

Hi: existe relación entre la espontaneidad de reacción y el % de plata extraída con tiourea.

Hipótesis: $\alpha = 0.05$

Ho: $\rho = 0$

Hi: $\rho \neq 0$

Tabla 24

Análisis de correlación entre la espontaneidad de la reacción de lixiviación y el % de plata extraída con tiourea.

Coef. de correlación de Pearson (r_{calc})	$r_{0.05}$	Decisión
0.999	0.95	Rechaza

B. Regresión lineal

En la Tabla 24 y Figura 28 se muestra el coeficiente de determinación (R^2) de la regresión entre el ΔG_r y %Ag extraída con tiourea siendo igual a 1.0, además, se muestra en la Tabla 24 el coeficiente de determinación ajustado siendo, del mismo modo, 1.0.

Tabla 25

Regresión lineal entre la ΔG_r y el %Ag extraído con tioúrea

Regression Statistics	
Multiple R	0.99999515
R Square	0.99999031
Adjusted R Square	0.99998546
Standard Error	0.00128015
Observations	4

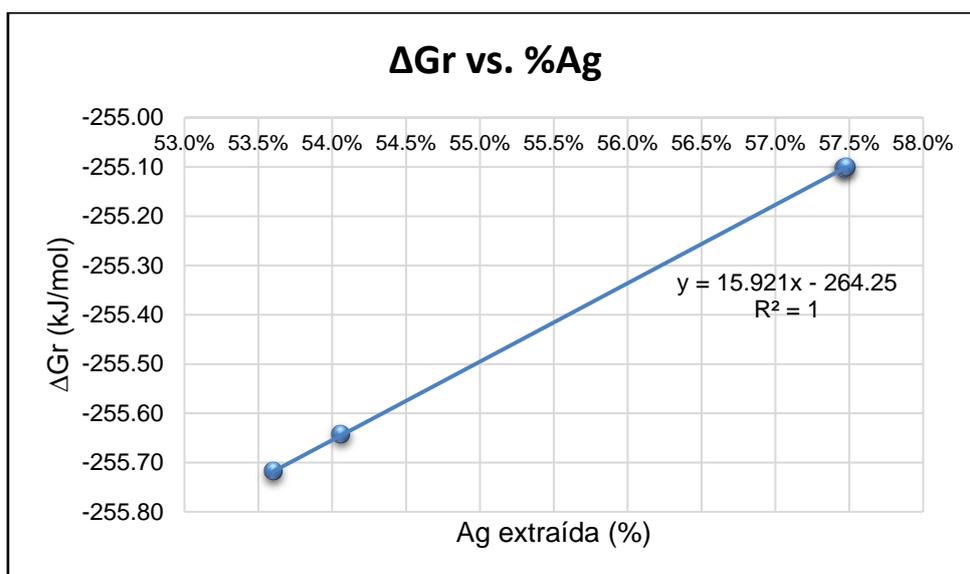


Figura 28. Regresión lineal entre la ΔG_r y el %Ag extraído con tioúrea.

4.2.3.2 Análisis de regresión lineal y correlación entre ΔG_r y %Ag extraída con cianuro

A. Correlación de Pearson

Ho: no existe relación entre la espontaneidad de reacción y el % de plata extraída con cianuro.

Hi: existe relación entre la espontaneidad de reacción y el % de plata extraída con cianuro.

Hipótesis: $\alpha = 0.05$

Ho: $\rho = 0$

Hi: $\rho \neq 0$

Tabla 26

Análisis de correlación entre la espontaneidad de la reacción de lixiviación y el % de plata extraída con cianuro.

Coef. de correlación de Pearson (r_{calc})	$r_{0.05}$	Decisión
0.997	0.95	Rechaza

B. Regresión lineal

En la Tabla 26 y Figura 29 se muestra el coeficiente de determinación (R^2) de la regresión entre el ΔG_r y %Ag extraída con tiourea siendo igual a 0.993, además, se muestra en la Tabla 24 el coeficiente de determinación ajustado siendo, del mismo modo, 0.990.

Tabla 27

Regresión lineal entre la ΔG_r y el %Ag extraído con cianuro

Regression Statistics	
Multiple R	0.99651309
R Square	0.99303833
Adjusted R Square	0.9895575
Standard Error	0.01795651
Observations	4

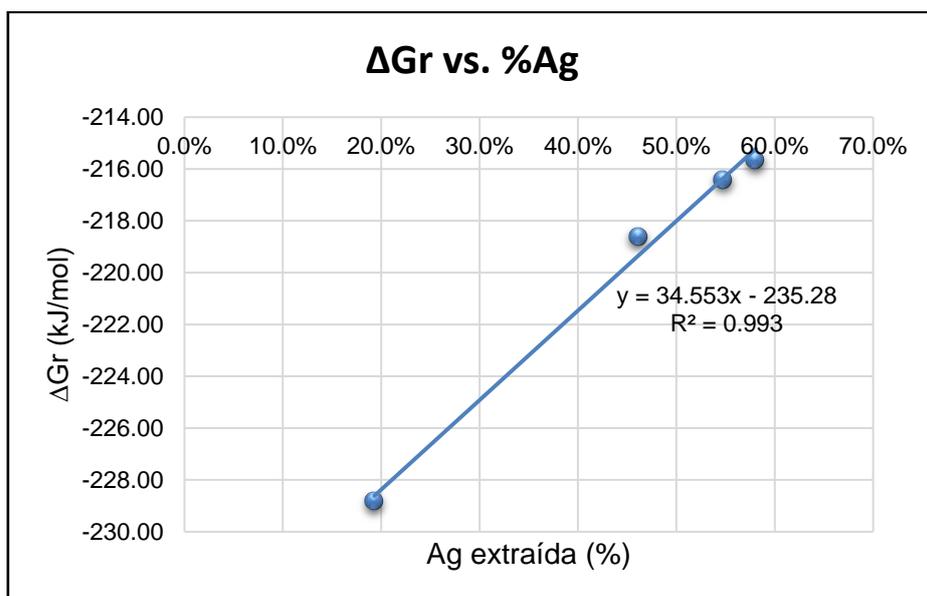


Figura 29. Regresión lineal entre la ΔG_r y el %Ag extraído con cianuro.

4.2.4 Prueba “t” de Student

Se aplicó la prueba t de Student para evaluar el pH y sólidos totales en suspensión (STS) del efluente de lixiviación con tiourea conforme al límite máximo permisible (LMP) establecido legalmente.

Ho: el promedio de los parámetros medidos se encuentra por debajo de los LMP.

Hi: el promedio de los parámetros medidos supera los LMP.

Hipótesis: $\alpha = 0.05$ ($\bar{x} \leq \text{LMP}$)

Ho: $\bar{x} \leq \text{LMP}$

Hi: $\bar{x} > \text{LMP}$

Tabla 28

Prueba t de Student para la medición de STS y pH.

t crítico	Parámetro	n	t calculado		Decisión
($\alpha = 0.05$) 2.92	STS	3	TU 5g/L	7.75	Rechaza
		3	TU 7g/L	5.29	Rechaza
	pH	3	TU 5g/L	-1427.00	Rechaza
		3	TU 7g/L	-1459.00	Rechaza

Nota: LMP_{STS} = 50mg/L y LMP_{pH} = 6-9.

4.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de la investigación se apoyan en referencias de investigaciones extranjeras, las cuales describen la predicción de la teoría funcional de la densidad, eficiencia de la lixiviación de la tiourea sobre el cianuro y legislación aplicable al efluente minero-metalúrgico.

4.3.1 Simulación molecular

Las tablas 7 y 8 muestran la desviación absoluta promedio de los potenciales de reducción del hierro y oxígeno, siendo 0.232V y 0.305V respectivamente, calculados con el nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g*, dicha desviación en el primer caso se encuentra dentro del rango calculado con métodos similares el nuestro, siendo 0,233 a 0,263V (76). Asimismo, se observa en la tabla 7, que la inclusión

de la segunda esfera de solvatación disminuye la diferencia absoluta respecto al valor tabulado. Por otro lado, el uso de la dispersión de Grimme(62) (representada por “D3”) disminuye significativamente los errores en la simulación molecular, tal como reportan los resultados de Gillan, 2016(26).

La Figura 15a muestra la optimización geométrica de una molécula de agua, cuyo ángulo HOH es $106,13^\circ$ y la distancia OH igual a $0,963\text{Å}$ lo cual representa un error de aproximación de 1,5% y 0% respectivamente en comparación a datos experimentales(46). Del mismo modo, tales datos geométricos fueron calculados por Kusalik y Svishchev, 1994, con el modelo carga de punto polarizable (PPC) obteniendo 106° y $0,943\text{Å}$ respectivamente(77). Con respecto a la Figura 15b que muestra ocho moléculas de agua enlazadas, el puente de hidrógeno calculado con simulación molecular varía entre $1,682$ a $1,870\text{Å}$, cuya desviación absoluta respecto al valor experimental, $1,77\text{Å}$ (78), varía entre $0,088$ a $0,1\text{Å}$.

En la Figura 11b se observó la geometría optimizada del ión férrico con dieciocho moléculas de agua, lo cual corresponde con la geometría presentada en la investigación de Udsemaa y Tamm, 2003(79).

De las Tablas 9 y 12 que muestran los valores de G_f° de las especies que intervienen en la tioureación y cianuración respectivamente calculadas computacionalmente, se observa que todos los valores son negativos, por tanto, predicen correctamente la exergonicidad de las reacciones. Por consiguiente, en la Figura 22, se observa la mayor espontaneidad de la tioureación en comparación a la cianuración (en base a ΔG°) asumiendo que solo reaccionan 2 átomos de Ag y 1 de S de la superficie de la acantita en ambos clusters, sin embargo, ocurre lo contrario al considerar que reacciona toda la masa de la acantita reacciona.

Las Tablas 10 y 11 muestran el cálculo de ΔG° de la reacción de tioureación al nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* teniendo como resultado para el cluster $\text{Ag}_{24}\text{S}_{12}$ que representa a la acantita(001), $-318,2$ y $-164,3$ kJ/mol asumiendo que toda la masa de acantita reacciona y que sólo reaccionan dos átomos de Ag y uno de S, respectivamente, lo cual muestra una diferencia absoluta de $214,7$ y $60,8$ kJ/mol respecto al valor tabulado, siendo $-103,5$ kJ/mol (Tabla E1). Asimismo, con el cluster Ag_8S_4 (nanopartícula de acantita) la diferencia absoluta es $151,3$ y $78,4$ kJ/mol en los mismos escenarios. Se observa que la predicción computacional mejora al usar el cluster Ag_8S_4 , ya que la optimización fue total, de modo que, se puede asumir que el

modelo molecular es crucial para la predicción de la ΔG° ya que algunos pueden arrojar mejores resultados que otros.

Del mismo modo, las Tablas 13 y 14 muestran el cálculo de ΔG° de la cianuración; si bien, el valor tabulado para la investigación fue de -195.2 kJ/mol (Anexo F), el cálculo por simulación molecular al nivel de teoría B3PW91-D3/aug-cc-PVDZ//B3PW91/6-311+g* para el clúster $\text{Ag}_{24}\text{S}_{12}$ fue de -340.1 y -31.6 kJ/mol asumiendo que toda la masa de acantita reacciona y que sólo reaccionan dos átomos de Ag y uno de S, respectivamente, lo cual muestra una diferencia absoluta de 144.9 y 163.6 kJ/mol. De igual manera con el cluster Ag_8S_4 e iguales escenarios, la diferencia absoluta fue de 81.5 y 15 kJ/mol, esta última muestra mejores resultados en cuanto a la predicción de valor tabulado, lo cual se debe a la optimización total aplicada y al modelo molecular, ya que con las nanopartículas se pueden definir las propiedades y funciones de un sistema(80).

La Figura 22 muestra la mayor espontaneidad de reacción con tiourea que con cianuro en -132.7 y -1.7 kJ/mol para los modelos $\text{Ag}_{24}\text{S}_{12}$ y Ag_8S_4 , respectivamente, teniendo en cuenta el ΔG° . Cabe resaltar que tal comparación ha considerado las ecuaciones 23, 25, 27 y 29, en la que se describe que no reacciona toda la acantita. Se ha considerado tal aspecto, porque, tal como sucede experimentalmente en la mayoría de casos, la lixiviación de minerales no logra recuperar todo el contenido metálico considerando que el 85% de extracción representa a un mineral altamente lixiviable(81). Además que, considerar un residuo, elimina automáticamente el error del solvente implícito en los reactantes y productos para el caso del cluster $\text{Ag}_{24}\text{S}_{12}$, ya que el solvente implícito envuelve a toda molécula de acantita, mas no sólo a la superficie, tal como se ha simulado.

Si bien la ΔG° muestra mayor espontaneidad con la tioureación, este resultado está basado en propiedades estándar como son la presión igual a 1 atm, temperatura igual a 273K, de modo que, aún no es una certera referencia, ya que la lixiviación ocurre a diferentes propiedades atmosféricas, además que se tiene en cuenta la concentración (másica o molar) de los reactantes y productos. Para ello se aplicó la ecuación de Nernst, que a su vez requiere de la concentración de plata extraída (producto según la estequiometría) para la obtención de la energía libre de Gibbs de reacción (ΔG_r) (Anexo F). La Tabla 15 y Figura 23 muestran la mayor espontaneidad de ΔG_r de la tioureación respecto a la cianuración en las 4 horas de lixiviación, además, la ΔG_r de activación (hora cero) es favorable para la tioureación. De ese modo, se observa que existe una relación directa respecto al % de Ag extraída y la espontaneidad de la reacción.

Los resultados de la lixiviación y simulación tanto con tioúrea y cianuro están distribuidos normalmente (Tablas 20 y 21) según la Prueba de Shapiro – Wilk, de modo que, se certero usar las pruebas de ANOVA, Correlación de Pearson y t de Student.

Las pruebas de Correlación de Pearson (Tablas 25 y 26), a un nivel de confianza del 95%, determinaron que existe relación positiva entre la espontaneidad de la reacción en términos de la energía libre de Gibbs de reacción (ΔG_r) calculada computacionalmente y la cantidad de extracción de plata contenida en la acantita, tanto con tioúrea y cianuro respectivamente. Por tanto, si la reacción muestra mayor espontaneidad, entonces, la extracción de plata será mayor. Es preciso resaltar, que se han tomado los valores de ΔG_r como referencia, aunque no se haya llegado al equilibrio en la cianuración.

Las Figuras 28 y 29 muestran la regresión lineal para ambos casos de lixiviación y simulación. Respecto a la tioúrea, el ajuste del modelo es perfecto ya que el valor del coeficiente de determinación (R^2) es igual a 1, de modo que, el 100% de la variabilidad de la variable Y (ΔG_r) a su promedio es explicado por el modelo de regresión ajustado; y en caso del cianuro, el ajuste del modelo es bueno porque el R^2 es igual a 0.993, por lo que, el 99.3% de la variabilidad de Y a su promedio es explicado por el modelo de regresión ajustado. Dichos resultados, se justifican también con los valores del R^2 ajustado (Tablas 25 y 27), siendo 0.1 y 0.990 para la tioúrea y cianuro respectivamente, los cuales indican que los modelos predicen perfectamente los valores de las variables mencionadas.

4.3.2 Lixiviación experimental

Para mejores discusiones, se han tomado los datos experimentales de cianuración (a escala laboratorio) disponibles en el grupo de investigación UTEC.

En base a las pruebas de ANOVA (Tablas 22 y 23) aplicadas a las medias de la cantidad extraída de plata tanto para la lixiviación con tioúrea y cianuro, se ha determinado que, al 95% de confianza, en al menos un grupo el promedio de extracción de plata es distinto. Este resultado se debe a la variación de las concentraciones del agente lixivante.

De las lixiviaciones preliminares con tioúrea y cianuro, se han descartado los resultados de 3 g/L de tioúrea, puesto que, para tal caso el reactivo limitante fue el lixiviante mas no la acantita como debería de ser. Por tanto, la Figura 28 y la Tabla 15 muestran la mayor eficiencia de extracción de plata con tioúrea frente al cianuro usando 5g/L en ambos casos, además de alcanzar cerca del máximo de recuperación a la primera hora, lo cual supondría la eficiencia cinética sobre el cianuro tal como lo detalla Ubaldini, 1987(12). Sin embargo luego de la cuarta hora de lixiviación, el cianuro extrae más plata que la tioúrea, observándose que la extracción con esta última comienza a decaer, dicha disminución podría deberse a la presencia de azufre elemental (producto de la descomposición de la tioúrea), que crearía una película estable que inhibiría la disolución del metal(30). Asimismo, tal eficiencia concuerda con la investigación de Carrillo, 2013(11), ya que pudo extraer 4 veces más de plata con tioúrea usando 4g/L que con 0.5g/L cianuro. Del mismo modo, Guerrero, 2015(13) logra extraer 10% de plata con 0.7 g/L de cianuro y 0% con 9g/L, no obstante, la recuperación de oro fue del 32.7% con cianuro y 32.4% con tioúrea, por lo que se asume la preferencia de la tioúrea por el oro mas no por la plata al tratarse de un mineral natural refractario.

De igual manera, de las lixiviaciones a mayor escala (Figura 25 y Tabla 16), se resalta que con 7g/L de tioúrea y 3.5g/L de $Fe_2(SO_4)_3$ se logra extraer 99.6% de plata contenida en la acantita sintética usando arena y 99.7% sin arena, a la tercera y cuarta hora respectivamente dicho resultado difiere con el de Gaspar, 1994(30) quien extrajo como máximo el 5.5% de Ag contenido en el mineral a la octava hora de lixiviación usando 10g/L de tioúrea en ausencia de ión férrico, sin embargo extrajo el 99.8% de oro a la cuarta hora de lixiviación usando 10g/L de tioúrea y 5g/L de Fe^{+3} . Asimismo, dicha recuperación no fue superada en los resultados de otros autores, tales como Carrillo(11), Guerrero(13) y Baláz(31) quienes usaron 4, 9 y 10 g/L de tioúrea y recuperaron el 40, 0 y 48% de plata, respectivamente. Por lo que se deduce que esto es debido a la naturaleza del mineral y los comportamientos químicos de uno frente a otro.

Con respecto al consumo de lixiviante, usando 5g/L tanto de tioúrea y cianuro, el consumo de este último fue 13.6 veces más que el de tioúrea a la tercera hora de lixiviación tal como se observa en la Figura 30, lo cual evidencia la eficiencia de la tioúrea sobre el cianuro. No obstante, Carrillo, demostró una relación inversa, ya que el consumo de tioúrea fue 4 veces más al de cianuro, lo cual difiere con nuestros resultados, ello podría deberse a la naturaleza del mineral (sintético vs. natural). Sumado a ello, con respecto a la extracción, a la tercera hora de lixiviación se observa

la eficiencia de la tioúrea sobre del cianuro, siendo 500 418 y 476 737.5 gAg/tnAcantita lo que representa el 3% mas.

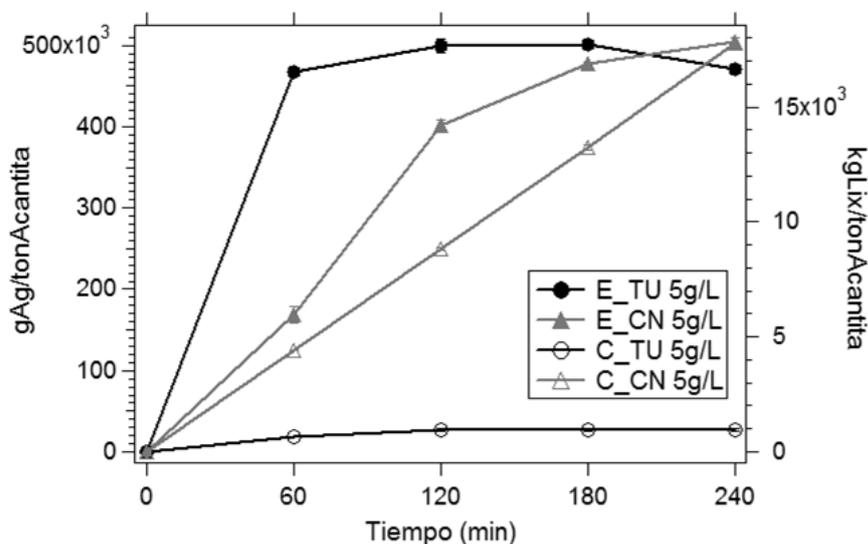


Figura 30. Extracción de Ag y consumo de lixiviante en la lixiviación con tioúrea vs. cianuro usando 5g/L.(E: extracción, C: consumo)

Por otro lado, la cianuración extrajo 505 331 gAg/tnAcantita a la cuarta hora de lixiviación usando 5g/L lo cual representa el 58.0% tal como se observa en la Figura 30, no obstante, dicho resultado es inverso al de Jiang, 2015(28) ya que a las 24 horas extrajo el 5% de plata contenida en la acantita sintética usando 0.5g/L de cianuro. La diferencia de extracción, se debe a la baja concentración usada por el autor, lo cual podría justificarse con el menor consumo de cianuro, que es lo que sucede a escala industrial.

Uno de los indicadores de eficiencia en la lixiviación, es la cantidad extraída del metal de interés por cada kilogramo de agente lixivante, excluyendo las condiciones de experimentación, ya que de tales datos se obtendría, preliminarmente, la eficiencia económica de un lixivante sobre otro. A la primera hora de lixiviación se logra extraer aproximadamente 7 veces más plata con tioúrea que con cianuro usando 5g/L en ambos casos, tal como se observa en la Figura 31. Al término de la lixiviación dicha relación disminuye a 5, sin embargo, la eficiencia de la tioúrea es permanente.

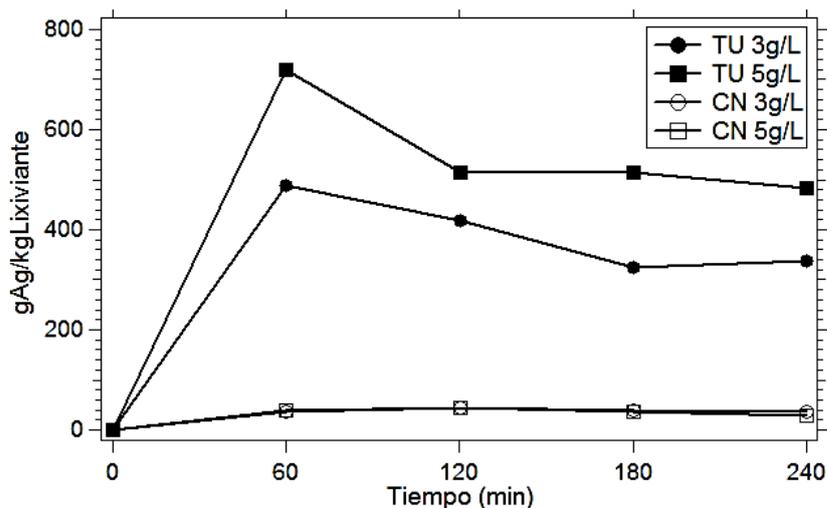


Figura 31: Comparación de extracción de Ag por cada kilogramo de agente lixivante.

Nota. Los experimentos fueron hechos por duplicado, cuyo porcentaje de error se encuentra debajo del 3% y no puede ser visualizado en el gráfico)

Si bien, la lixiviación logra extraer los metales contenidos en el mineral, existen otros procesos para lograr remover el contenido metálico en sí, no obstante, una evaluación económica preliminar comparativa podrá direccionar la eficiencia en tal aspecto. La Tabla 29 muestra la comparación económica de la plata extraída con tioúrea y cianuro, dichos reactivos fueron de grado analítico, es decir con 97 y 99% de pureza respectivamente. Además que para la lixiviación con tioúrea se ha usado sulfato férrico como oxidante. Si bien, la plata es un commodity, se ha usado el valor de cotización de la bolsa de metales (LME) actualizado a la fecha 01 de febrero del 2018 siendo 17.16 \$/oz.tr.¹⁰ y la guía de la Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía(82).

Tabla 29

Comparación económica preliminar de la plata extraída con tioúrea y cianuro

	GASTOS		VENTA MINERAL		UTILIDAD (S/.)
	Cant.	S/.	Cant.	S/.	
Tioúrea	1 kg. CS(NH ₂) ₂	496.40	23.15 oz.tr.	1 271.21	167.11
	0.5 kg Fe ₂ (SO ₄) ₃	607.70			
Cianuro	1 kg NaCN	1000.00	1.46 oz. tr.	23.58	-976.42

Nota: Recuperación máxima de Ag por cada kg de lixivante: 720.1 g con tioúrea y 112.1 g con cianuro usando 5g/L de cada uno. Tipo de cambio de dólar al 01/02/2018 = S/. 3.20.

¹⁰ 1 onza troy equivale a 31.1034768 g.

Considerando los valores de utilidad, se observa que la extracción de plata contenida en la acantita sintética usando tioúrea es más rentable que usando cianuro, por lo que en términos económicos (preliminares), el primero es más eficiente.

Si bien, dicho análisis ha considerado el máximo extraído de plata usando 5g/L tanto de tioúrea y cianuro, y por información de empresas mineras (cuyos nombres no se especifican por existir acuerdos de confidencialidad de por medio) indica como concentraciones usuales de NaCN un rango de 0.5 - 5 g/L, razón por la cual se establecen comparaciones en el laboratorio a 3 y 5 g/L.

Del mismo modo, por información proporcionada por otra diferente empresa minera, se supo que el gasto promedio de cianuro de sodio por onza de oro, en el trimestre enero – marzo 2018, fue de \$103.9, lo cual representa aproximadamente la tercera parte del gasto obtenido en la presente investigación. Tal diferencia podría deberse a la pureza del cianuro sodio, así como al procesamiento en sí, ya que el nuestro fue a escala laboratorio y el de la empresa minera en planta.

Asimismo, las empresas mineras a la fecha no reemplazan el cianuro debido a la naturaleza del mineral (refractario), costo de la tioúrea y agentes oxidantes necesarios, y poca investigación de su uso con diferentes minerales de manera que se podrían establecer combinaciones entre tales, ya sea a escala laboratorio o planta piloto.

4.3.3 Evaluación de efluentes

La prueba t de Student (Tabla 27), a un nivel de confianza del 95%, determinó que tanto el pH y los sólidos totales en suspensión del efluente de lixiviación con tioúrea superan los límites máximos permisibles para la descarga de efluentes minero metalúrgicos (D.S. 010-2010-MINAM), 6-9 y 50mg/L respectivamente. Si bien el Artículo 122.3 de la Ley N° 28611 Ley General del Ambiente, responsabiliza a las empresas el tratamiento de las aguas residuales hasta niveles compatibles con los LMP y ECA establecidos en las normas legales vigentes, las muestras del efluente de la presente investigación no han sido tratadas física ni químicamente. Por otro lado, al ser un proceso a escala laboratorio, el efluente no ha pasado por una recirculación para su aprovechamiento tal como sucede a escala industrial.

Asimismo, el cianuro es un parámetro que actualmente está normado en el LMP mencionado ($LMP_{\text{máx}} = 1 \text{ mg/L}$), ocurre lo contrario en caso de la tioúrea, sin embargo, en México se incluye a los siguientes derivados de la tioúrea como residuos peligrosos tóxicos agudos: etilentiourea, 2-clorofeniltiourea, 1-acetil-2-tiourea, alfa-naftiltiourea, feniltiourea(83). Además, tanto la tioúrea como el cianuro se encuentran en el Grupo 3: no definido como cancerígeno del Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer, IARC por sus siglas en inglés(84).

Por otro lado, a escala industrial, el efluente proveniente de actividades minero metalúrgicas es tratado en plantas en las que intervienen procesos físicos y químicos, los cuales para éste caso (sólidos totales en suspensión y pH) los recomendados son los siguientes: 1. Sedimentación preliminar, para asegurar la precipitación de los sólidos totales sin distinción (que luego de un análisis se determinará algún tratamiento secundario), 2. Neutralización con óxido de calcio industrial, cabe resaltar que la concentración de CaO dependerá del pH inicial del efluente, 3. Precipitación de metales y sólidos en suspensión con sulfato de sodio y 4. Oxidación con peróxido de hidrógeno(85).

CONCLUSIONES

1. La espontaneidad de reacción (ΔG_r) de lixiviación calculada por simulación molecular, durante las 4 horas de lixiviación, es mayor cuando se usa tioúrea que cuando se emplea cianuro, siendo -255.64 y -215.67 kJ/mol, respectivamente en la última hora del proceso. Asimismo, la ΔG_r de activación (hora cero) también es favorable para la tioureación -255.93 frente a -230 kJ/mol para la cianuración. De ese modo, la lixiviación con tioúrea es un proceso más espontáneo que cuando se emplea cianuro.
2. Los valores de espontaneidad de reacción estándar (ΔG°) de la tioureación y cianuración calculados computacionalmente muestran una relación inversa a los valores tabulados reportados en la bibliografía, ya que estos últimos muestran mayor valor de ΔG° en favor la cianuración. Sin embargo, el método y nivel de teoría usado en la simulación molecular predice aproximadamente el valor de ΔG° de la cianuración, obteniendo una diferencia absoluta de 15 kJ/mol usando la nanopartícula de acantita, teniendo en cuenta dicha diferencia, la simulación molecular es una herramienta tecnológica que puede predecir resultados tabulados.
3. La lixiviación de acantita sintética con tioúrea muestra mayor eficiencia frente al uso del cianuro, ya que usando 5g/L en cada caso y a la tercera hora de lixiviación, se logra extraer 3% más de plata contenida que con cianuro (57% de Ag con tioúrea y 54% con cianuro). Cabe resaltar que usando dicha concentración, el reactivo en exceso en la lixiviación con tioúrea de acuerdo a la estequiometría fue de 170.4% y de cianuro 404%. Por lo que, a pesar la cianuración haya tenido más reactivo en exceso, la tioureación fue más eficiente.
De acuerdo a un estudio económico preliminar, la tioúrea muestra ganancias mientras que con cianuro hay pérdidas económicas.
4. Respecto al consumo de lixiviante, para la mencionada extracción, se consume 13.6 veces más cianuro que tioúrea. Asimismo, por cada kilogramo de lixiviante consumido se logra extraer 7 veces más plata con tioúrea que con cianuro, lo que muestra la eficiencia de la tioúrea sobre el cianuro.
5. Existe relación entre la espontaneidad de reacción y la extracción de plata contenida en la acantita sintética, esto al 95% de confianza. Además, los modelos lineales son los adecuados para describir la relación que existe entre tales variables, tanto para la tioureación y cianuración, en consecuencia, a mayor espontaneidad de reacción le

corresponde una mayor extracción de plata. De ese modo, los resultados experimentales validan los computacionales.

6. A un nivel de confianza del 95%, el efluente de lixiviación con tioúrea supera los límites máximos permitidos conforme lo establece el D.S. 010-2010-MINAM en cuanto en pH y sólidos totales en suspensión, cuyos valores en promedio para pH fueron 1.24 y 1.14 para las concentraciones 5 y 7 g/L de tioúrea respectivamente y para sólidos totales en suspensión 4 862.3 y 7 968.3 mg/L para las mismas concentraciones de tioúrea.
7. El empleo de la tioúrea como agente lixivante muestra mayor eficiencia que el cianuro en cuanto a la parte técnica (extracción de plata y consumo de lixivante), por lo que es un compuesto orgánico que podría competir con el cianuro. Asimismo, la aplicación de la tecnología propuesta (simulación molecular) disminuiría significativamente los ensayos de laboratorio y en consecuencia la disminución de efluentes, lo cual se repercutiría en la disminución y/o eliminación de impactos ambientales negativos.

RECOMENDACIONES

1. Hallar un balance entre el costo computacional y la precisión en la predicción de ciertos parámetros comparables con los experimentales, tales como el potencial de celda. Seguidamente, comparar los diferentes niveles de teoría aplicados en la simulación molecular usando semirreacciones sencillas antes de iniciar con la simulación de reacciones más complejas, para evitar y/o minimizar los errores en los resultados.
2. Crear modelos cluster de minerales más complejos a fin de poder entender mejor los fenómenos que ocurren en sus superficies, por ejemplo, acantita con pirita, acantita con matrices de galena u otros, y así poder describir mejor los resultados experimentales.
3. Antes de iniciar con las lixiviaciones a escala laboratorio, se debe realizar el balance de masa de acuerdo a la estequiometría de la reacción, para poder determinar con certeza las condiciones experimentales con las que se trabajará, en éste caso, el reactivo limitante para ambos experimentos deberá ser la acantita.
4. Analizar más parámetros establecidos en el LMP usado en la investigación a los efluentes de lixiviación a fin de diseñar y aplicar un tratamiento a cada uno. Asimismo, analizar parámetros consignados en el ECA vigente de agua, si sólo sí, los efluentes hayan pasado por un tratamiento respectivo y hayan sido descargados al cuerpo receptor.
5. Usar minerales reales con características refractarias para realizar lixiviaciones a escala piloto con el fin de comparar la eficiencia de extracción de la tioúrea sobre el cianuro. Asimismo, evaluar la eficiencia económica considerando variables como el uso de agua, energía, oxidantes y otras variables económicas de cotización de minerales como la humedad, maquila y escaladores.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, USGS. Producción mundial de plata. *Mineral Commodity Summaries 2016*. 2016. P. 156.
2. INGEMMET. *Formación y distribución de los depósitos minerales en el Perú*. 2011.
3. TUMIALÁN DE LA CRUZ, Pedro Hugo. Yacimientos de minerales metálicos del Perú. *Revista del Instituto de Investigación de la facultad de geología, minas, metalurgia y ciencias geográficas*. 1998. Vol. 1.
4. BALLESTER, Antonio, VERDEJA, Luis Felipe and SANCHO, José. *Metalurgia extractiva*. Madrid, 2000.
5. SABA, Mojtaba, MOHAMMADYOUSEFI, Ali, RASHCHI, Fereshteh and MOGHADDAM, Javad. Diagnostic pre-treatment procedure for simultaneous cyanide leaching of gold and silver from a refractory gold/silver ore. *Minerals Engineering*. 2011. Vol. 24, no. 15, p. 1703–1709.
6. HABASHI, F. Pollution problems in the metallurgical industry: A review. *Journal of Mining & Environment*. 2011. Vol. 2, no. 1, p. 17–26.
7. BROOY, S R La, LINGE, H G I and WALKER, G S. Review of gold extraction from ores. *Minerals Engineering*. 1994. Vol. 7, no. 10, p. 1213–1241.
8. PARGA, J.R. and CARRILLO, F.R. Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios. *Revista Metalurgia*. 1995.
9. MINAM. *La lucha por la legalidad en la actividad minera (2011-2016)*. 2016.
10. AURAZO, Johnny. La Libertad: minería ilegal a tajo abierto y con cianuro. *El Comercio* [online]. 2016. Available from: <http://elcomercio.pe/sociedad/libertad/libertad-mineria-ilegal-tajo-abierto-y-cianuro-noticia-1904728>
11. CARRILLO SANDOVAL, Matha Isabel. *Estudio comparativo de la lixiviación de dos minerales auroargentíferos (oxidado y sulfurado) con cianuro y tioúrea*. Universidad Industrial de Santander, 2013.
12. UBALDINI, S., FORNARI, P., MASSIDA, C. and ABBRUZZESE, C. An innovative thiourea gold leaching process. *Hidrometallurgy*. 1998. Vol. 48, p. 113–124.

13. GUERRERO, Ricardo. Estudio físico – químico comparativo de lixiviación con cianuro y tioúrea en concentrados de oro, procedente de la planta de beneficio “Franromec” del Cantón Camilo Ponce Enríquez, Provincia del Azuay. *Universidad Técnica de Machala*. 2015. Vol. 1, p. 1–70. DOI 10.1017/CBO9781107415324.004.
14. DAMMERT LIRA, Alfredo and MOLINELLI ARISTONDO, Fiorella. *Panorama de la minería del Perú*. 2017.
15. DIAZ, Reyner. Minería peruana: ¿Es factible exportar valor agregado como propone PPK? *Diario Gestión* [online]. Lima, 2016. Available from: <http://gestion.pe/empresas/mineria-peruana-factible-exportar-valor-agregado-como-propone-ppk-2172923>
16. IPARRAGUIRRE, Ernesto, MANRIQUE, Ángela, NAVARRO, Abel E, CUIZANO, Norma A, MEDINA, Rosa and LLANOS, Bertha P. Estudio de la biosorción de ion oro (III) mediante quitosano cuaternario y quitosano cuaternario entrecruzado. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 2010. Vol. 76, no. lii, p. 355–365.
17. GROENEWALD, T. The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea. *Hydrometallurgy*. 1976. Vol. 1, no. 3, p. 277–290. DOI 10.1016/0304-386X(76)90004-9.
18. DOMIC, Esteban. *Hidrometalurgia, fundamentos procesos y aplicaciones*. Chile, 2001.
19. SCHULZE, Reinhold G. New aspects in thiourea leaching of precious metals. *JOM: Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 1984. Vol. 36, no. 6, p. 62–65. DOI 10.1007/BF03338478.
20. KAVANAGH, P. F., FOLEY, B. F., MCLOUGHLIN, J., OWENS, P., CURRAN, S. A., MCNAMEE, C. and MULLINS, K. Leaching and recovery of gold by use of acido-thiourea on copper-mine wastes: laboratory and pilot-plant tests and process modelling. In : *Hydrometallurgy '94*. 1994. p. 441–461. ISBN 978-94-010-4532-2.
21. SIGMA ALDRICH. *Hoja técnica de seguridad del material: Tioúrea*. 2012.
22. MERCK. *Ficha de datos de seguridad: Cianuro*. 2016.
23. COMUNIDAD EUROPEA, CE. El Reglamento (CE) N° 1907/2006: Registro,

- Evaluación, Autorización y Restricción de sustancias y mezclas químicas. *Ministerio de agricultura y pesca, alimentación y medio ambiente*. [online]. 2006. Available from: <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/reglamento-reach/>
24. TARAZONA VASQUEZ, Francisco. *Computational study of the complexation of metal ion precursors in dendritic polymers computational study of the complexation of metal ion precursors in dendritic polymers*. Texas A&M University, 2007.
 25. TOULHOAT, H., DIGNE, M., ARROUVEL, C. and RAYBAUD, P. DFT Studies of fluid-minerals interactions at the molecular level: exmples and perspectives. *Oil & Gas Science and Technology*. 2005. Vol. 60.
 26. GILLAN, Michael J., ALFÈ, Dario and MICHAELIDES, Angelos. *Perspective: How good is DFT for water?* 2016. ISBN 0345010345.
 27. RAMIREZ, Augusto V. Toxicidad del cianuro: Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre. *Revista de Medicina del Perú*. 2010. Vol. 71, no. 1, p. 54–61. DOI 10.1016/S0166-445X(96)00815-6.
 28. JIANG, Hao, XIE, Feng and DREISINGER, David B. Comparative study of auxiliary oxidants in cyanidation of silver sulfide. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 158, p. 149–156.
 29. SANTAMARÍA, José, TORRES, Robinson de Jesús, PARRA, Mario and ORTIZ, César. Comparación de cianuro y tiourea como agentes lixiviantes de un mineral aurífero colombiano. *Revista Facultad de Ingeniería, UPTC*. 2013. Vol. 22, no. 34, p. 97–103. NULL
 30. GASPAR, V., MEJEROVICH, A.S., MERETUKOV, M.A. and SCHMIEDL, J. Practical application of potential-pH diagrams for systems for Au-CS(NH₂)₂-H₂O and Ag-CS(NH₂)₂-H₂O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution. *Hydrometallurgy*. 1994. Vol. 34, p. 369–381.
 31. BALÁZ, Peter, FICERIOVÁ, Jana, SEPELÁK, Vladimir and KAMMEL, Roland. Thiourea leaching of silver from mechanically activated tetrahedrite. *Hidrometallurgy*. 1996. Vol. 43, p. 367–377.
 32. RICHARDSON, J.F., HARKER, J.H. and BACKHURST, J.R. Leaching. In : *Chemical Engineering*. 2002. p. 502–540. ISBN 0750644451.

33. MAS, M A, AGUIRRE, F L and AMAYA, G. Evaluación de los procesos de l por agitación convencional y carbón en pulpa en la hidrometalurgia del oro. *Información Tecnológica* [online]. 2005. Vol. 16, no. 5, p. 27–33. Available from: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-076420050005000006&nrm=iso
34. MAC-ARTHUR, John Stewart and ELLIS, Charles James. Process of extracting gold and silver from ores [online]. US555463 A. 1896. USA. Available from: <http://www.google.st/patents/US555463US> Patent 555,463
35. NAVA, F., ELORZA, E., URIBE, A. and PÉREZ, R. Chemical analysis of cyanide in cyanidation process: Review of methods. *Revista de Metalurgia*. 2007. Vol. 43, no. 1, p. 20–27.
36. MARSDEN, John O. and HOUSE, C. Iain. *The chemistry of gold extraction. 2d ed.* 2009. ISBN 9780873352741.
37. LAPIDUS, Gretchen. Mathematical modelling of metal leaching in nonporous minerals. *Chemical Engineering Science*. 1992. Vol. 47, no. 8, p. 1933–1941.
38. ALMAZÁN HOLGUIN, Luis Alonso. *Extracción de valores de oro y plata de un concentrado, utilizando soluciones ácidas de tioúrea.* 1987.
39. AGENCIA DE COOPERACIÓN ALEMANA, GIZ. *Buenas prácticas de gestión ambiental para plantas hidrometalúrgicas de la pequeña minería y minería artesanal que utilizan cianuro.* 2014. Ministerio del Ambiente del Perú.
40. LABORDA, E. and LABORDA, P. Toxicología Ambiental. *Boletín del Instituto de Estudios Almerienses*. 1988. Vol. 6, p. 321–341.
41. CALLISTER, William. La estructura de los sólidos cristalinos. In : *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Barcelona, España : Editorial Reverté, 2007. p. 31–63.
42. SMITH, J.M. H., VAN NESS, H. C. and ABBOTT, M. M. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química.* 2007. ISBN 978-070-10-6147-3.
43. GARRITZ RUIZ, Andoni. *Manifestaciones de la materia.* México, 2005.
44. MARON, S. PRUTTON, C. *Fundamentos de fisicoquímica.* 2001. ISBN 8521604890.

45. ATKINS, Peter and DE PAULA, Julio. *Química Física 8va edición*. Oxford, USA : Editorial medica panamericana, 2006.
46. MCMURRY, John and FAY, Robert. *Química general, 5ta. edición*. 2009. ISBN 978-607320622-8.
47. VEGA CARRILLO, Héctor René. *Ecuación de Schrödinger*. 2011. México.
48. IRA N. LEVINE. *Química Cuántica*. Madrid, 2001. ISBN 84-205-3096-4.
49. GUNN LEE, June. *Computational materials science*. New York, USA : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012.
50. ALEMÁN, Carlos and MUÑOZ-GUERRA, Sebastián. Aplicaciones de los métodos computacionales al estudio de la estructura y propiedades de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2003. Vol. 13, no. 4, p. 250–264. DOI 10.1590/S0104-14282003000400010.
51. DE BARROS MENDES TEIXEIRA, Osvaldo. Superficies de energía potencial y dinámica reactiva y no reactiva en el sistema ClO₂. . 2015.
52. GONZÁLEZ OLAYA, Walther Leonardo. Uso de la teoría del funcional densidad (DFT) en la caracterización estructural y electrónica de la perovskita triple Sr₃CoSb₂O₉ sintetizada en el laboratorio. . 2013.
53. MORALES MEDINA, Giovanni and MARTÍNEZ REY, Ramiro. Molecular and multiscale modeling: review on the theories and applications in chemical engineering. *Redalyc*. 2009.
54. FRISCH, M. J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., SCALMANI, G., BARONE, V., MENNUCCI, B., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., CARICATO, M., LI, X., HRATCHIAN, H. P., IZMAYLOV, A. F., BLOINO, J., ZHENG, G., SONNENBERG, J.L., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., VREVEN, T., MONTGOMERY, J.A., JR., PERALTA, J.E., OGLIARO, F., BEARPARK, M., HEYD, J.J., BROTHERS, E., KUDIN, K.N., STAROVEROV, V.N., KOBAYASHI, R., NORMAND, J., RAGHAVACHARI, K., RENDELL, A., BURANT, J.C., IYENGAR, S.S., TOMASI, J., COSSI, M., REGA, N., MILLAM, J.M., KLENE, M., KNOX, J.E., CROSS, J.B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERS, R., STRATMANN, R.E., YAZYEV, O., AUSTIN, A.J., CAMMI, R.,

- POMELLI, C., OCHTERSKI, J.W., MARTIN, R.L., MOROKUMA, K., ZAKRZEWSKI, V.G., VOTH, G.A.; SALVADOR, P., DANNENBERG, J.J., DAPPRICH, S., DANIELS, A.D., FARKAS, Ö., FORESMAN, J.B., ORTIZ, J.V., CIOSLOWSKI, J. and FOX, D.J. *Gaussian 09*. Wallingford CT, 2009. ISBN 9781935522010.
55. FRISCH, Eileen, FRISCH, Michael, CLEMENTE, Fernando and TRUCKS, Gary. *Gaussian09 User's reference*. USA : Gaussian, Inc., 2013.
 56. BECKE, Axel D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1993. Vol. 98, no. 7, p. 5648–5652. DOI 10.1063/1.464913. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.464913>
 57. PERDEW, John P., BURKE, Kieron and WANG, Yue. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B* [online]. 1996. Vol. 54, no. 23, p. 16533–16539. DOI 10.1103/PhysRevB.54.16533. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.16533>
 58. FORESMAN, James B. and FRISCH, Eileen. *Exploring Chemistry with electronic structure methods. Third edition*. USA : Gaussian, Inc., 2015. ISBN 978-1-935522-03-4.
 59. AUSTIN, Amy, PETERSSON, George A., FRISCH, Michael J., DOBEK, Frank J., SCALMANI, Giovanni and THROSELL, Kyle. A density functional with spherical atom dispersion terms. In : *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2012. p. 4989–5007. ISBN 1549-9618.
 60. GRIMME, Stefan. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*. 2006. Vol. 27, no. 15, p. 1787–1799. DOI 10.1002/jcc.20495.
 61. GRIMME, Stefan, ANTONY, Jens, EHRLICH, Stephan and KRIEG, Helge. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *Journal of Chemical Physics*. 2010. Vol. 132, no. 15. DOI 10.1063/1.3382344.
 62. GRIMME, Stefan, EHRLICH, Stephan and GOERIGK, Lars. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*. 2011. Vol. 32, no. 7, p. 1456–1465.

DOI 10.1002/jcc.21759.

63. TOMASI, Jacopo, MENNUCCI, Benedetta and CAMMI, Roberto. *Quantum mechanical continuum solvation models*. 2005. ISBN 0009-2665.
64. FORESMAN, James B., KEITH, Todd A., WIBERG, Kenneth B., SNOONIAN, John and FRISCH, Michael J. Solvent Effects. 5. Influence of Cavity Shape, Truncation of Electrostatics, and Electron Correlation on ab Initio Reaction Field Calculations. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1996. Vol. 100, no. 40, p. 16098–16104. DOI 10.1021/jp960488j. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp960488j>
65. KIRKWOOD, J G. Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions. *Journal of Chemical Physics*. 1934. Vol. 2, no. 7, p. 351–361. DOI 10.1063/1.1749489.
66. ZHURKO, G. A. and ZHURKO, D. A. *Chemcraft program, Academic Version 1.8*. 2016.
67. MORENO CHAPARRO, Nicolás. *Simulación molecular del comportamiento mucoadhesivo de biopolímeros farmacéuticos en contacto con mucinas*. Universidad Nacional de Colombia, 2011.
68. CHIGO, Ernesto. La simulación computacional en química y física. *e-Gnosis*. 2004. Vol. 2, p. 1–7.
69. LEACH, A. R. Useful concepts in molecular modelling. In : *Molecular modelling: principles and applications*. 2001. p. 744. ISBN 0582382106.
70. ORGANISMO DE EVALUACIÓN Y FISCALIZACIÓN AMBIENTAL. *La vinculación y retroalimentación entre la certificación ambiental y la fiscalización ambiental*. 2016.
71. CONGRESO DE LA REPUBLICA DE PERÚ. Ley N° 28611, Ley General del Ambiente. *Norma Legal*. 2008. P. 168.
72. MINISTERIO DEL AMBIENTE. *Decreto Supremo N° 010-2010-MINAM Límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero metalúrgicas*. 2010. El Peruano.
73. ORGANISMO DE EVALUACIÓN Y FISCALIZACIÓN AMBIENTAL. *Guía para la fiscalización ambiental a la pequeña minería y minería artesanal*. . 2016. P. 1–80.

74. GRAULIS, Saulius, CHATEIGNER, Daniel, DOWNS, Robert T., YOKOCHI, A. F.T., QUIRÓS, Miguel, LUTTEROTTI, Luca, MANAKOVA, Elena, BUTKUS, Justas, MOECK, Peter and LE BAIL, Armel. Crystallography Open Database - An open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* [online]. 2009. Vol. 42, no. 4, p. 726–729. DOI 10.1107/S0021889809016690. Available from: <http://www.crystallography.net/cod/>
75. MOMMA, Koichi and IZUMI, Fujio. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography* [online]. 2008. Vol. 41, no. 3, p. 653–658. DOI 10.1107/S0021889808012016. Available from: <http://jp-minerals.org/vesta/en/>
76. LIANG, Guangchao, DEYONKER, Nathan J, ZHAO, Xuan and WEBSTER, Charles Edwin. Prediction of the Reduction Potential in Transition-Metal Containing Complexes: How Expensive? For What Accuracy? *Journal of computational chemistry*. 2017. DOI 10.1002/jcc.24894.
77. KUSALIK, P. G. and SVISHCHEV, I. M. The spatial structure in liquid water. *Science*. 1994. Vol. 265, no. 5176, p. 1219–1221. DOI 10.1126/science.265.5176.1219.
78. DAUB, G. William and SEESE, William S. Agua. In : *Química. Octava edición*. México : Pearson Educación, 2005. p. 768. ISBN 970-2-60694-2.
79. UUDSEMAA, Merle and TAMM, Toomas. Density-functional theory calculations of aqueous redox potentials of fourth-period transition metals. *Journal of Physical Chemistry A*. 2003. Vol. 107, no. 46, p. 9997–10003. DOI 10.1021/jp0362741.
80. BHATTACHARYYA, Debnath, SINGH, Shashank, SATNALIKA, Niraj, KHANDELWAL, Ankesh and JEON, Seung-Hwan. Nanotechnology, big things from a Tiny World: a review. *International Journal of U- and E- Service, Science and Technology*. 2009. Vol. 2, no. 3, p. 29–38.
81. MARTHA CARRILLO, JESÚS DELGADO, Elcy Córdoba. Lixiviación con tiourea de dos minerales auroargentíferos santandereanos. *Revista Colombiana de Materiales*. 2013. P. 319–324.
82. SNMPE. *Informe quincenal de la SNMPE - Setiembre 2015*. 2015.
83. *Norma Oficial Mexicana NOM-052-Semarnat-2005*. 2005.

84. IARC. *Agentes clasificados por las monografías IARC, volúmenes 1-120*. 2012. ISBN 9780874216561.
85. OEFA. Fiscalización ambiental en aguas residuales. *OEFA* [online]. 2014. Available from: https://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=7827
86. SPEIGHT, J. G. Thermodynamic functions (change of state). In : *Lange's Handbook Of Chemistry, 16th ed.* New York, USA : McGraw-Hill Education, 2005. p. 1000. ISBN 978-1-60119-261-5.

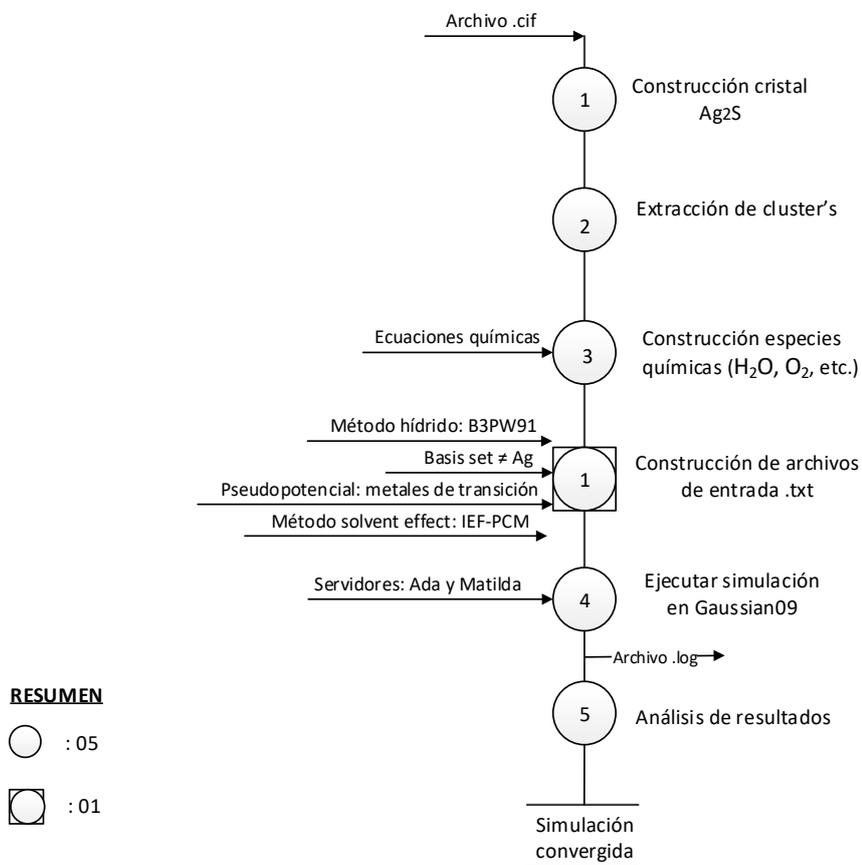
ANEXOS

Anexo A: DOP – Modelamiento y simulación computacional

DIAGRAMA DE OPERACIÓN DE PROCESOS: MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN MOLECULAR

Elaborado por: Bernaola Flores Roxana

Fecha: 24/05/2017



Anexo B: Condiciones experimentales de lixiviación

A continuación se muestran las condiciones experimentales de lixiviación aplicadas a dos diferentes escalas.

Tabla B1

Condiciones de lixiviación (preliminar) de acantita sintética con tioúrea

Condiciones	Masa de acantita	0.1 g
	Concentración de CS(NH ₂) ₂	1, 3 y 5 g/L
	Vol. de solución	100 mL
	Relación másica Fe ₂ (SO ₄) ₃ /CS(NH ₂) ₂	1/2
	Tiempo	4 horas
	Agitación	300 RPM
Variables controladas	pH	1.0 y 1.5
	Temperatura	Ambiente

Tabla B2

Condiciones de lixiviación (a mayor escala) de acantita sintética con tioúrea

Condiciones	Masa de acantita	0.2 g
	% de sólidos	10% (será completado con arena)
	Concentración de CS(NH ₂) ₂	5 y 7 g/L
	Vol. de solución	540 mL
	Relación másica Fe ₂ (SO ₄) ₃ /CS(NH ₂) ₂	1/2
	Tiempo	4 horas
Variables controladas	Agitación	185 RPM
	pH	1.0
	Temperatura	Ambiente

Tabla B3

Lixiviación de acantita sintética con cianuro

Condiciones	Masa de acantita	0.1 g
	Vol. de solución	100 mL
	Concentración de NaCN	1, 3 y 5 g/L
	Tiempo	4 horas
	Agitación	300 RPM
Variables controladas	pH	10.5-11
	Temperatura	Ambiente

Nota. Datos otorgados por el equipo de investigación de UTEC.

Anexo C: Reactivos utilizados

Tabla C1

Reactivos utilizados en la lixiviación

Nro. CAS	Pureza	Compuesto	PROVEEDOR
7732-18-5	99.99%	Agua desionizada	ADESCO PERÚ S.A.C.
21548-73-2	99.90%	Acantita	Sigma Aldrich
62-56-6	99.00%	Tiourea	Sigma Aldrich
15244-10-7	97.00%	Sulfato férrico hidratado	Sigma Aldrich
7664-93-9	97.00%	Ácido sulfúrico	MERCK
7761-88-8	99.80%	Nitrato de plata	J.A. Elmer
7758-05-6	99.99%	Yodato de potasio	
9005-84-9	99.00%	Almidón	

Anexo D: Equipos utilizados

Tabla D1

Equipos utilizados en la lixiviación y medición de parámetros ambientales

EQUIPO	MODELO	MARCA
Flocculation tester	JLT4	VELP SCIENTIFICA
Agitador múltiple	B9DSC-172	BELLCO BIOTECHNOLOGY
Balanza analítica	B437032793	OHAUS
pHmetro	G02558	THERMO SCIENTIFIC/ORION
Electrodo pH	8172BNWP	THERMO SCIENTIFIC
Equipo de A.A.	AA7000XYZ	SHIMADZU
Estufa		EFISA

Anexo E: Cálculo de ΔG° de la tioureación y cianuración según bibliografía

Dada la reacción de tioureación (Ecuación 5), se tomaron los valores de la G_f° tabulados por Gaspar, 1994(30) de cada una de las especies que intervienen, excepto para el ión férrico y ferroso cuyos datos fueron tomados de Lange, 2005(86). El cálculo de ΔG° se muestra en la Tabla E1.

Tabla E1
Cálculo de ΔG° de la tioureación

REACTANTES		PRODUCTOS	
Compuesto	G_f° (kJ/mol)	Compuesto	G_f° (kJ/mol)
$Ag_2S_{(c)}$	-40.46	$Ag(CS(NH_2)_2)_3_{(aq)}$	-112.55
$Fe^{+3}_{(aq)}$	-4.7	$Fe^{+2}_{(aq)}$	-78.87
$CS(NH_2)_2_{(aq)}$	-38.242	$S^0_{(s)}$	0
ΔG° tioureación = -103.528 kJ/mol			

Dada la reacción de cianuración (Ecuación 3), se tomaron los valores tabulados de la G_f° de Lange, 2005(86) de cada una de las especies que intervienen. El cálculo de ΔG° se muestra en la Tabla E2.

Tabla E2
Cálculo de ΔG° de la cianuración

REACTANTES		PRODUCTOS	
Compuesto	G_f° (kJ/mol)	Compuesto	G_f° (kJ/mol)
$Ag_2S_{(c)}$	-40.67	$Ag(CN)_2^{-2}_{(aq)}$	305.4
$CN^{-}_{(aq)}$	172.4	$SCN^{-}_{(aq)}$	92.7
$H_2O_{(lq)}$	-237.15	$OH^{-}_{(aq)}$	-157.28
$O_{2(g)}$	0		
ΔG° cianuración = -195.24 kJ/mol			

Anexo F: Cálculo de ΔG° de la tioureación y cianuración

Para obtener ΔG_r de la ΔG° obtenido de los cálculos DFT, se utilizaron las siguientes relaciones: (Ecuación A2: Ecuación de Nernst)

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (\text{Ecuación A1})$$

$$E_r = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{Ecuación A2})$$

$$E_r = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log Q$$

$$E_r = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log Q$$

Con n siendo el número de electrones transferidos en la reacción redox, la sustitución de la ecuación A1 en A2:

$$E_r = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{0.0591}{n} \log Q \quad (\text{Ecuación A3})$$

$$\Delta G_r = -nFE_r \quad (\text{Ecuación A4})$$

Reemplazando A3 en A4:

$$\Delta G_r = -nF \left(\frac{-\Delta G^\circ}{nF} - \frac{0.0591}{n} \right) \log Q$$

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ + 0.0591 \times F \times \log Q \quad (\text{Ecuación A5})$$

De acuerdo con la estequiometría de las reacciones de lixiviación estudiadas, se calcularon las ppm de plata medidas en muestras y el volúmen de la solución utilizada en los experimentos (0.1 L), de modo que, log Q:

$$\log Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{Ecuación A6})$$

Donde A y B representan productos de reacción, C y D, los reactivos y a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos de las especies de reacción (solubles).

Para la cianuración, el registro logQ es el siguiente:

$$\log Q = \frac{[Ag(CN)_2^-]^2 [SCN^-] [OH^-]^2}{[CN^-]^5 [pO_2]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Ecuación A7})$$

Mientras que para la tioureación, logQ es:

$$\log Q = \frac{[(Ag(CS(NH_2)_2)_3]^+]^2 [Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2 [CS(NH_2)_2]^6} \quad (\text{Ecuación A8})$$