

Análisis de la cianuración convencional y asistida con glicina de un residuo procedente de la lixiviación directa de esfalerita

N. G. Picazo Rodríguez^{1*}, F. R. Carrillo Pedroza², Ma de J. Soria Aguilar², I. Almaguer Guzmán³, A. Martínez Luévanos⁴.

¹Instituto Tecnológico Superior de Monclova, Tecnológico Nacional de México, Carretera 57 km 4.5, Los 90's/n, Monclova, Coahuila., 25733, México.

²Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera 57 km 5, Los Bosques, Monclova, Coahuila., 25710, México.

³CIDT-SEPSA, Peñoles, Comonfort 60, Zona industrial, Torreón, Coahuila., 27220, México.

⁴Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza 935, República, 25280 Saltillo, Coah.

* nallely.pr@monclova.tecnm.mx

RESUMEN

La recuperación de metales valiosos como el oro y la plata de residuos de jarosítricos es un tema ampliamente estudiado, debido a que se les da un valor agregado a materiales que normalmente no tienen ninguna aplicación. Actualmente la cianuración es el proceso más utilizado para disolver estos metales, no obstante, se ha estado investigando sobre el uso de solventes orgánicos para disminuir el consumo de cianuro. Por otro lado, es importante conocer además de los metales de valor que otros elementos se disuelven en este proceso, ya que las jarositas tienden a encapsular metales como plomo y arsénico, los cuales son metales tóxicos para el medio ambiente y la salud. En el presente trabajo se estudió la concentración de estos metales en las soluciones procedentes de la cianuración convencional y la asistida con glicina de un residuo jarosítico.

PALBRAS CLAVE: *Cianuración, Glicina, Esfalerita*

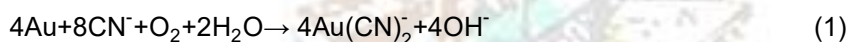
ANTECEDENTES

Según (Wang et al., 2020), las jarositas, las cuales son un residuo del proceso hidrometalúrgico para la obtención de zinc, contienen valores como el oro y la plata que pueden ser recuperados. El método más utilizado para la recuperación de estos metales es la cianuración.

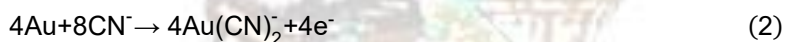
La acción de la solución de cianuro alcalino sobre el metal dorado se describió por primera vez en una patente de Elkington en 1840, aunque esto se realizó en un contexto de galvanoplastia y no se refería al tratamiento del mineral primario. Pasaron más de 40 años antes de que Forrests y MacArthur concibieran la idea de aplicar esta reacción a la disolución de oro y plata de minerales de baja ley, y se les concedió una patente británica (No. 13174) sobre la lixiviación con cianuro en 1887, y otra sobre el uso de polvo de zinc para la precipitación, en 1888 (Fleming, 1992).

El primer uso comercial de cianuro para la extracción de oro fue en la Mina Crown en Nueva Zelanda en 1889, y las aplicaciones en Sudáfrica y los Estados Unidos siguieron poco después. La química de la disolución de oro y plata en soluciones de cianuro alcalino ha sido objeto de una considerable investigación desde estas primeras aplicaciones prácticas (Fleming, 1992) y está basada en el hecho, que, bajo condiciones oxidantes, el Au y la Ag pueden ser complejados y disueltos en soluciones alcalinas de cianuro. La Ag habitualmente se encuentra junto al Au en cantidades significativas, por lo tanto, el comportamiento de las soluciones de cianuro es muy importante. La Ag metálica se comporta de manera similar al Au en soluciones acuosas (Calla et al., 2016).

Kudryk & Kellogg (1954) después de llevar a cabo diversos experimentos encontraron que la disolución del oro en soluciones de cianuro es esencialmente un proceso electroquímico que se lleva a cabo de acuerdo con las siguientes reacciones:



Esta reacción consiste en semi-reacciones catódicas y anódicas. La reacción anódica implica la oxidación de oro (0) a oro (I):



y se acompaña de la reducción catódica de oxígeno en la superficie de la partícula de oro:



En solución acuosa la plata (I) forma una serie de complejos con el cianuro: $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$. Sin embargo, la especie $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ es la predominante, a continuación, se muestran las principales reacciones:





A pesar de que el cianuro es un método con una alta eficiencia y económico presenta algunas desventajas, principalmente su alta toxicidad. Derivado a lo anterior durante las últimas tres décadas, una cantidad significativa de literatura ha examinado procesos de extracción alternativos al cianuro para recuperar oro de diferentes minerales (Alymore, 2005), como el de tiourea (Brent & Alturi, 1988), tiosulfato, halógenos (Hilson & Monhemius, 2006) y solventes orgánicos (Perea, 2016).

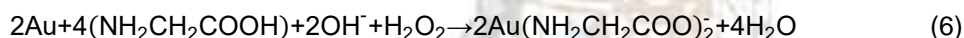
Algunos investigadores han estado evaluado el uso de los solventes orgánicos para la lixiviación de oro y plata, Perea (2016) menciona que estos compuestos tienen la capacidad de formar compuestos estables con el oro, por lo cual se han convertido en una alternativa del proceso de cianuración.

Oraby & Eksteen (2015), llevaron a cabo pruebas de lixiviación de oro y plata empleando un solvente orgánico, estos investigadores basaron su investigación en los resultados obtenidos por otros investigadores que han empleado aminoácidos para solubilizar el oro y en lo escrito por Finar (1963) donde expone que los aminoácidos se clasifican de acuerdo con la afinidad y el número de grupos amino y carboxilo en tres grupos: (1) neutro (un amino y un carboxilo) como la glicina, alanina, valina, leucina (2) ácido (un amino y dos grupos carboxilo) como el ácido particulado, ácido glutámico; (3) básico (dos grupos amino y uno carboxilo), como lisina e histidina.

En base a lo investigado ellos realizaron pruebas de lixiviación en un medio de glicina-peróxido de hidrógeno empleando laminillas de oro y encontraron que en condiciones alcalinas y temperaturas moderadamente elevadas (23-60 °C) el sistema lixivante podía disolver oro y/o plata. La glicina es el α -aminoácido más simple con un grupo carboxílico y un grupo amina y se fabrica a granel (en cantidades similares al cianuro) del ácido acético vía ácido cloro-acético.

La glicina puede existir en soluciones acuosas en tres formas diferentes; $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ (catión), $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ (ion dipolar), y $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ (anión). La constante de estabilidad del oro con la glicina a pH 9 es 18.0 lo cual es más alto que AuCl_2^- (9.1), AuBr_2^- (12.0) y $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ (15.4) (Oraby & Eksteen, 2015).

La estequiometría del oro en soluciones alcalinas de glicina se describe en base a la siguiente ecuación (Oraby & Eksteen, 2015; Alymore, 2005):



Por otro lado, las jarositas además de contener metales de valor también inmovilizan dentro de su estructura cristalina algunos metales pesados tales como el arsénico y el plomo, los cuales podrían ser liberados en los procesos empleados para recuperar los metales valiosos, la Organización mundial de la Salud o la Agencia de Protección Ambiental han determinado las concentraciones máximas permisibles del As y el Pb en el agua potable son de 0.01 y 0.05 mg/L respectivamente Shamsollahni & Partovinia (2019).

Por tal motivo, el comportamiento de trazas de elementos durante el procesamiento de minerales es un área de creciente preocupación para la industria minera debido a que los procesos de extracción del metal tienden a concentrar trazas de elementos a niveles que pueden representar riesgos tanto para la salud humana como para el medio ambiente (Kyle et al., 2011).

En el presente trabajo, se llevó a cabo un estudio de la disolución de arsénico y plomo durante la cianuración convencional y con glicina de un residuo jarosítico procedente de la lixiviación directa de esfalerita (RJL).

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En primer lugar, se llevó a cabo la caracterización del residuo, se realizó el análisis químico por espectroscopía de absorción atómica para determinar la composición química y se determinaron las especies presentes en el residuo mediante un software de análisis del mineral acoplado a un microscopio electrónico de barrido.

Para las pruebas de lixiviación del residuo se llevaron a cabo por el método de botellas, para la cianuración convencional se empleó una concentración de cianuro de 0.06 M y una relación solido/líquido del 10%. Para la cianuración asistida con glicina se emplearon las mismas condiciones, agregando glicina para tener una concentración de 0.06 M.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización del RJL. En la Tabla 1 se muestra el análisis químico del RJL:

Tabla 1.- Análisis químico del RJL.

Muestra	As (%)	Pb (%)	Fe (%)	S (%) *
RJL	0.22	0.67	17.94	35

En la Tabla 2 se muestra el análisis MLA, en donde se puede observar que el arsénico y el plomo se encuentran en el residuo como arsenopirita y galena respectivamente.

Tabla 2. Resultados del análisis de la asociación y composición química del R.JL.

Grupo	Mineral	Fórmula	Composición (% peso)
Sulfuros	Esfalerita	ZnS	8.68
	Galena	PbS	0.74
	Pirita	FeS ₂	1.12
	Arsenopirita	FeAsS	0.52
	Natrojarosita	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	51.82
Gangas y otras especies de óxidos	Azufre elemental	S°	22.2
	Otros	-	16.12

Se analizaron las soluciones de cianuración convencional y con glicina para determinar la concentración de As y Pb disueltos, en la Figura 1 se muestran los resultados.

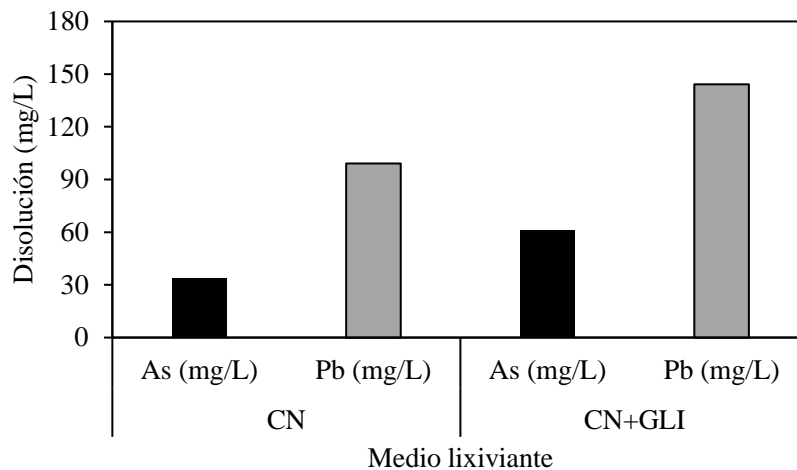


Figura 1. Disolución en mg/L de As y Pb en las soluciones de cianuración.

En la Figura 2 se muestra el porcentaje de disolución de As y Pb en ambos medios de lixiviación. Como se observa en las figuras anteriores, claramente el arsénico y el plomo pueden disolverse en el medio cianuro y cianuro con glicina, permaneciendo en las soluciones por encima de los límites permisibles establecidos.

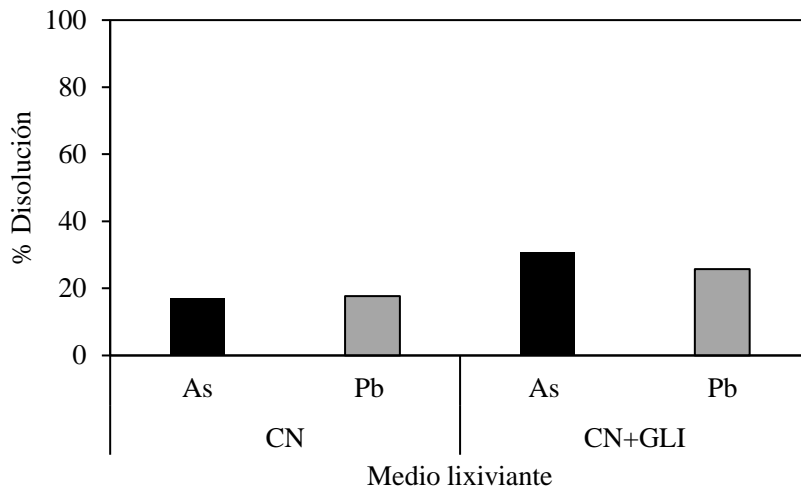


Figura 2. % Disolución de As y Pb en las soluciones de cianuración.

Hamberg et al. (2016), mencionan en su trabajo de investigación que el arsénico no forma complejos estables con cianuro como el oro y la plata, pero tiende a ser liberado cuando el pH del medio es alcalino, lo anterior se puede observar en la Figura 3, en donde a pH alcalino no se observan complejos de arsénico y cianuro, solamente especies de arsénico como HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} .

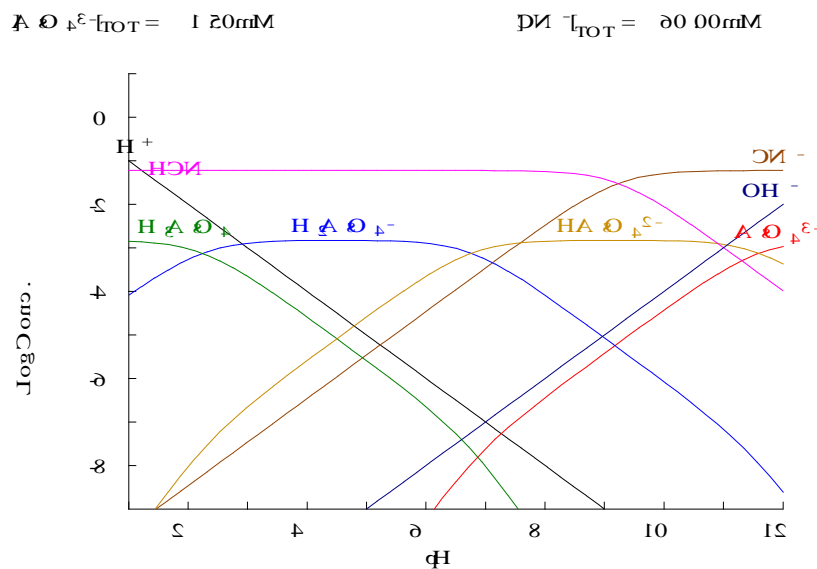


Figura 3. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{AsO}_4^{3-}\text{-CN}^-$.

En el caso del plomo, tal y como se muestra en la Figura 4, puede acomplejarse con el cianuro al formarse $PbCN_4^{2-}$.

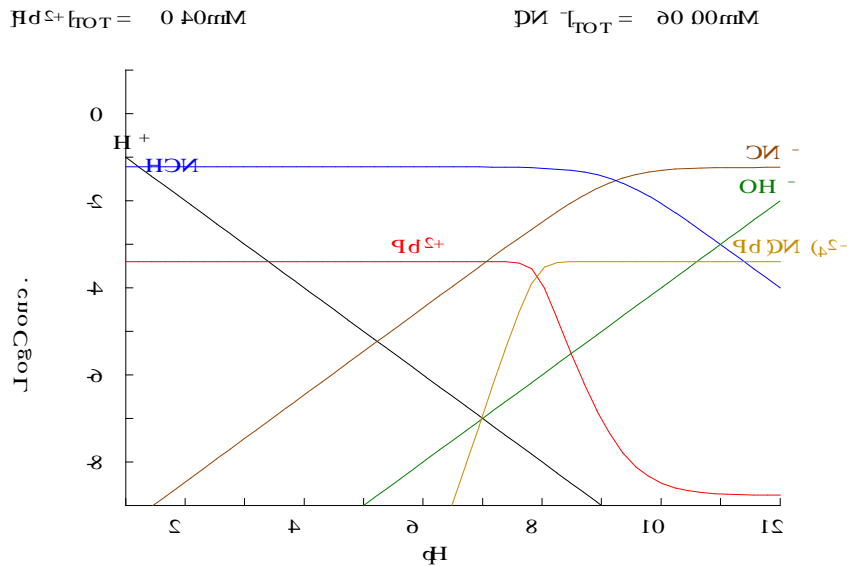
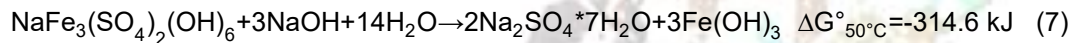


Figura 4. Diagrama de distribución de especies del sistema $Pb^{2+}-CN^{-}$.

Por otro lado, parte del hierro que se encuentra presente en la natrojarosita se disuelve durante la cianuración, debido a que esta se descompone cuando está presente en algún medio alcalino de acuerdo con la siguiente reacción:



En el caso del incremento del arsénico en el medio de lixiviación de cianuro con glicina, posiblemente sea un efecto de la disolución de hierro, que puede formar complejos con la glicina, y al ser disuelto en mayor medida, libera en mayor proporción al arsénico en la solución.

En la Figura 5 se muestra un diagrama de distribución de especies en donde se muestra la formación de complejos de la glicina y el hierro en base a las concentraciones presentes en el medio de lixiviación de cianuro con glicina.

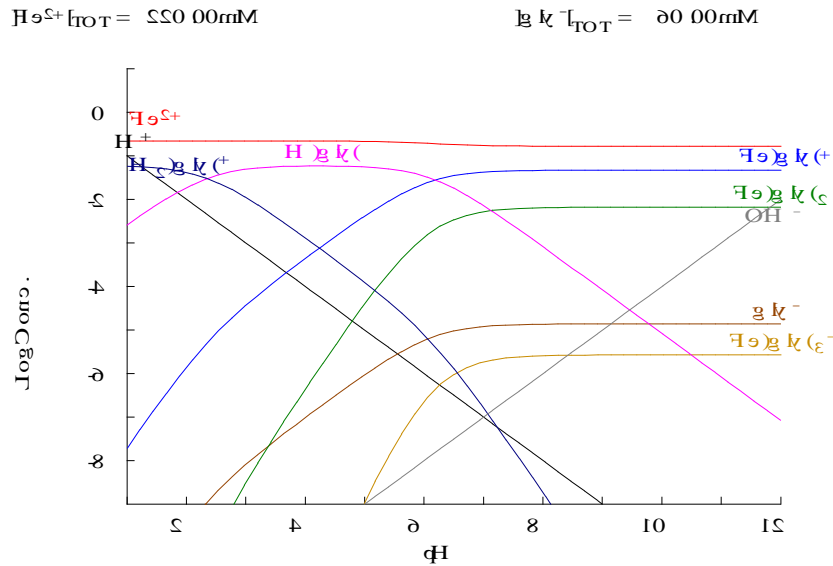


Figura 5. Diagrama de distribución de especies del sistema Fe^{2+} -glicina:

En el caso del incremento del arsénico en el medio de lixiviación de cianuro con glicina, posiblemente sea un efecto del incremento de la disolución de hierro el cual forma complejos con la glicina, el cual al ser disuelto liberan al arsénico en la solución.

En cuanto al plomo, tal y como se muestra en la Figura 6, el aumento de su concentración en el medio de cianuro con glicina puede explicarse por el hecho de que a pH alcalino tiende a formar complejos con la glicina, lo que incrementaría su disolución.

CONCLUSIONES

La recuperación de valores de a partir de jarositas es un tema de gran relevancia en lo que respecta a la búsqueda de la implementación de la economía circular, no obstante, estos materiales también contienen metales pesados como el arsénico y el plomo, los cuales son perjudiciales para la salud y el medio ambiente. Derivado de lo anterior, es importante dar seguimiento a estos metales en cada etapa de los tratamientos empleados para la recuperación de los valores.

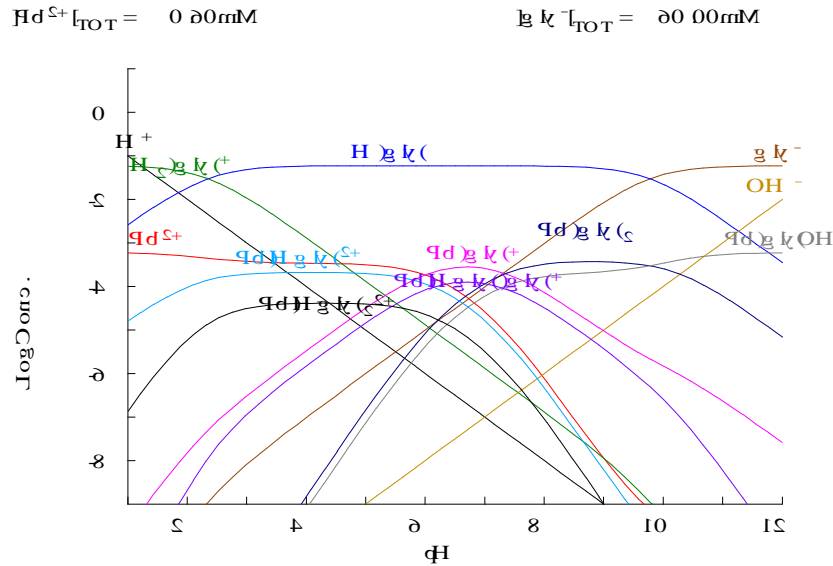


Figura 6. Diagrama de distribución de especies del sistema Pb^{2+} -glicina:

REFERENCIAS

- Alymore, M. Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. (2005). Gold Ore Processing. Chapter 27.
- Brent, J & Alturi, V. (1988). Dissolution Chemistry of gold and silver in different lixiviants. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 4:1-2, 95-134.
- Calla, D., Nava, F & Fuentes, J. (2016). Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system. Journal of Hazardous Materials, 317, 440-448, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.085>.
- Fleming, C. (1992). Hydrometallurgy of precious metals recovery. Hydrometallurgy. 30, 127-162.
- Hilson, G & Monhemius, A. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? Journal of Cleaner Production. 14, 1158-1167.
- Kudryk, V & Kellog, H. (1954). Mechanism and rate-controlling factors in the dissolution of gold in cyanide solution. Journal of Metals, 541-548.
- Oraby, E & Eksteen, J. (2015). The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine-peroxide and their adsorption on carbon. Hydrometallurgy, 152, 199-203.

Perea, C. (2016). Evaluación de una metodología alternativa a la cianuración para la disolución de oro utilizando solventes orgánicos. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales.

Kyle, J.H., Breuer, P.L., Bunney, K.G., Pleysier, R., May, P.M., 2011. Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their department in gold processing. Part 1: Mineralogy, aqueous chemistry, and toxicity. *Hydrometallurgy*. 107, 91-100. doi:10.1016/j.hydromet.2011.01.010.

Shamsollahi, Z., & Partovinia, A. (2019). Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 246, 314–323. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.05.145>.

