

Efecto de la glicina en el consumo de cianuro durante la cianuración de un residuo procedente de la lixiviación directa de zinc

Montserrat de Jesús Díaz Velazquez¹, Francisco Raúl Carrillo Pedroza¹, Ma. de Jesús Soria Aguilar¹,
Nallely Guadalupe Picazo Rodríguez²

¹Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera 57 km 5, Los Bosques, Monclova, Coahuila.,
25710, México.

² Instituto Tecnológico Superior de Monclova, Tecnológico Nacional de México, Carretera 57 km 4.5, Los 90's/n,
Monclova, Coahuila., 25733, México.

*nallely.pr@monclova.tecnm.mx

RESUMEN

En los últimos años, la cianuración es el método más utilizado para la disolución del oro y la plata debido a que es un proceso económico, eficiente y fácil de implementar, no obstante, debido a su toxicidad se han estudiado alternativas que sustituyan o disminuyan su uso. En los últimos años se ha promovido el uso de reactivos complementarios o alternos al cianuro con la finalidad de disminuir su uso, tal como la glicina, la cual es un reactivo orgánico cuyo uso en extracción de oro y plata ha sido investigado debido a que son amigables con el medio ambiente y pueden formar complejos con iones metálicos como la plata y el oro.

En el presente trabajo se estudió el efecto de la glicina en la disminución del consumo de cianuro durante la cianuración de un residuo procedente de la lixiviación directa de zinc, para esto se lixivió un residuo procedente de un proceso de lixiviación de zinc empleando el método de botellas. Para la cianuración convencional se empleó una concentración de cianuro de 0.06 M y una relación sólido/líquido del 10%. Para la cianuración asistida con glicina se emplearon las mismas condiciones, agregando glicina para tener una concentración de 0.06 M, encontrando que el uso de la glicina disminuye el uso del cianuro en un 40%.

PALABRAS CLAVE: cianuro; glicina; oro; plata

ANTECEDENTES

El cianuro es el lixiviante predominante para la extracción de oro debido a su alta eficiencia, no obstante, es tóxico y es un peligro potencial para el medio ambiente. En este sentido se ha intentado la sustitución de este con otro tipo de reactivos, de acuerdo don Zhanh et al. (2022), hasta la fecha se han encontrado más de 25 posibles sustitutos para el cianuro, los cuales se dividen en tres categorías; bajo condiciones acidas (tiourea, tiocianato, agua regia, cloruro) bajo condiciones de ácido débil/alcalinas (bromuro, yoduro, bisulfito) y bajo condiciones básicas a pH mayor de 9 (cianuro, tiosulfato, glicina) (Zhang et al., 2022).

Algunos investigadores se han centrado en la búsqueda de reactivos alternativos al cianuro amigables con el medio ambiente, uno de estos reactivos son los aminoácidos, los cuales contienen grupos funcionales como los grupos amino y carboxilo. Los átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno contienen pares de electrones que pueden formar compuestos de coordinación solubles con el oro (J. Li et al., 2023). De acuerdo con algunos investigadores los aminoácidos son lixiviantes no tóxicos y el oro presente en la solución de lixiviación puede ser recuperado con carbón activado o resina, otras ventajas es que son amigables con el medio ambiente, de fácil uso, altamente estables y reciclables (Azadi et al., 2019; Tauetsile et al., 2019)

El sistema de lixiviación consiste en glicina, un oxidante, un modificador de pH y otros catalizadores o modificadores, ha demostrada ser eficaz en la extracción selectiva de algunos metales básicos y preciosos, por lo cual algunos investigadores estiman que en el futuro podría ser un sustituto de los métodos tradicionales en la industria hidrometalúrgica (Li et al., 2023). Oraby et al. (2017) usaron glicina como un reactivo adicional en el proceso de cianuración de oro y plata y encontraron que su principal efecto fue la disminución en el consumo de cianuro, incremento la recuperación del oro y disminuyo el contenido de cianuro libre en los efluentes. Lo anterior debido a que la glicina forma complejos con el cobre y iones cuprosos, además de que disuelve complejos de cobre y cianuro, lo cual permite regenerar iones cianuro de efluentes para reintegrar de nuevo al proceso de disolución de oro (Oraby et al., 2017).

Barani et al. (2022) llevaron a cabo la lixiviación de oro empleando cianuro y glicina, encontraron que cuando la glicina se agregaba al sistema de lixiviación la disolución de oro se volvía lenta, no obstante, encontraron que cuando se empleó glicina en el sistema de lixiviación, el consumo de cianuro disminuyó en un 55% . De acuerdo con Wu et al. (2019) estudiaron el rol de la glicina en la lixiviación con tiocianato de amonio y encontraron que esta reducía la descomposición del tiocianato debido a la combinación de la glicina con iones de hierro, formando un complejo de glicina-hierro, lo cual reducía la oxidación del tiocianato de amonio por iones de hierro, por lo cual la disminución del consumo de cianuro es debido a que la glicina forma complejos con especies consumidoras del cianuro (Wu et al., 2019). En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio de la lixiviación de un residuo procedente de la lixiviación directa del zinc empleando un sistema de lixiviación que incluye cianuro y glicina.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se emplearon residuos de lixiviación procedente de la lixiviación directa de zinc con a la precipitación de hierro (RLD) como jarosita en una sola etapa durante la lixiviación con cianuro, cianuro con glicina y glicina con el objetivo de determinar la extracción de oro y plata y el consumo de cianuro. Este residuo fue caracterizado por fluorescencia de rayos X y difracción de rayos x para determinar el análisis químico y las fases presentes en el material. El estudio de la asociación y composición química de las partículas se analizó mediante el sistema MLA (mineral liberation analyzer) adaptado a un MEB (microscopio electrónico de barrido).

Con base en los resultados del análisis mineralógico del RLD, este fue sometido a un tratamiento alcalino oxidante y a una desulfuración con la finalidad de mejorar las condiciones del proceso de lixiviación.

El tratamiento alcalino se llevó a cabo en un reactor de 2 L calentado por una parrilla eléctrica marca Thermolyne modelo Cimarec 2, el reactor se acondicionó con una tapa de acrílico para evitar las pérdidas de volumen por evaporación y baffles para evitar vórtices durante la agitación que se realizó utilizando un agitador mecánico marca Arrow Engineering modelo Agitator. Las pruebas se realizaron durante tres horas, se empleó una relación sólido- líquido del 10% y una temperatura de 50 °C.

El RLD previamente tratado se lixivió a escala laboratorio en diferentes medios lixiviantes (cianuro y cianuro con glicina) para encontrar la ruta óptima para la recuperación de valores. Todas las pruebas se llevaron a cabo pesando una cantidad de residuo de tal manera que se mantuviera una relación sólido-líquido del 10%, las pruebas de cianuración se realizaron en botellas color ámbar de 3.8 L de capacidad las cuales fueron colocadas en un banco de rodillos paralelos de 14 cm de diámetro x 63 cm de largo, impulsados por un motor de ½ HP. Las pruebas de lixiviación con tiosulfato y glicina se llevaron a cabo en un vaso de precipitado de 1 L de capacidad que se acondicionó con una tapa de acrílico para evitar las pérdidas de volumen por evaporación y baffles para evitar vórtices durante la agitación, la temperatura se aplicó mediante una parrilla eléctrica marca Thermolyne modelo Cimarec 2, para la agitación se usó un agitador mecánico marca Arrow Engineering modelo Agitator.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del RLD

En la Figura 1 se muestra el patrón de difracción de rayos X del RLD sin ningún tratamiento y en la Tabla 1 se muestra la composición química y las fases presentes.

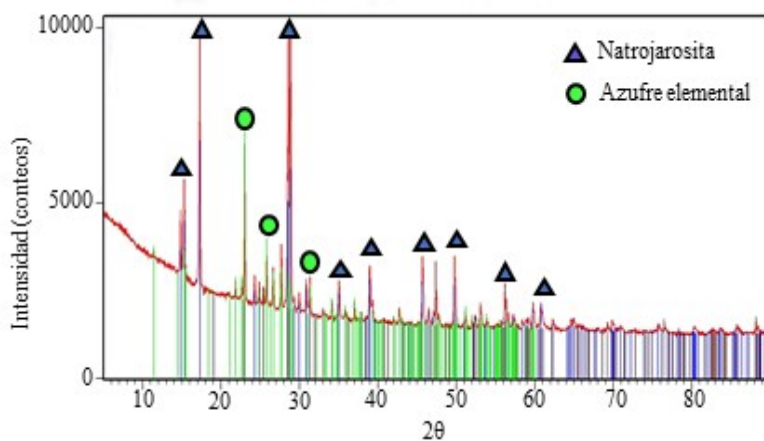


Figura 1. Patrón de difracción del RLD.

Tabla 1. Composición química y fases presentes en el RLD.

Análisis químico				Especies, Composición (% peso)			
Muestra	Au (g/t)	Ag (g/t)	Fe (%)	S°	Natrojarosita NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	ZnS	Material no identificado
RLD	0.78	192	17.94	24	58	7	6

Los resultados del MLA, se muestran en la Tabla 2:

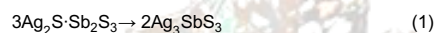
Tabla 2. Especies minerales identificadas por microscopía electrónica de barrido en el residuo.

Grupo	Mineral	Fórmula	Peso (%)	
			Prueba 17	Prueba 18
Sulfuros	Galena	PbS	0.74	0.74
	Esfalerita	ZnS	8.68	0.72
	Calcopirita	CuFeS ₂	0.75	0.10
	Pirita	FeS ₂	1.12	3.52
	Arsenopirita	FeAsS	0.52	-
	Pirrotita	FeS	0.53	0.50
Especies de plata	Pirargirita	Ag ₃ SbS ₃	0.05	-
	Freibergita	(Ag _{0.3} Cu _{0.6} Fe _{0.1}) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	0.01	-
Otros Zn	Franklinita	Fe ₂ ZnO ₄	0.01	0.18
	Gunningita	ZnSO ₄ *H ₂ O	7.54	-
	Willemita	Zn ₂ SiO ₄	-	0.01
	Natrojarosita	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	51.82	58.76

Gangas y otras especies de óxidos	Azufre	S°	16.12	24.40
	Calcita	CaCO ₃	0.04	0.04
	Cuarzo	SiO ₂	2.32	2.30
	Anhidrita	CaSO ₄	4.20	0.184
	Dióxido	CaMgSi ₂ O ₆	-	0.80
	Grosularita	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	0.35	0.19
	Actinolita	Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	0.38	0.48
	Andradita	Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂	0.45	0.45
	Ortoclasa	K(AlSi ₃ O ₈)	-	0.98
	Magnetita	Fe ₃ O ₄	-	0.89
	Epidota	Ca ₂ FeAl ₂ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)	-	0.27
	Labradorita	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	-	0.15
	Celestita	SrSO ₄	-	0.10
	Otros	/	4.37	

De acuerdo con los datos mostrados en la caracterización del RLD, se observa que el material está conformado principalmente por las fases de natrojarosita (NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆) y azufre elemental (S°), además es importante considerar que la plata está presente como pirargirita.

La fórmula química de la pirargirita puede expresarse de la siguiente manera:



Pruebas de lixiviación del RLD

El RLD fue desulfurado con percloroetileno y posteriormente fue sometido a una descomposición hidrotérmica alcalina oxidante (utilizando Na₂S₂O₈). En la Figura 2 se muestra la extracción de Au, Ag y Fe del RLD en ambos medios lixiviantes y en la Tabla 3 se muestran las fases presentes y la composición química del RLD tratado antes y después de la lixiviación con cianuro y cianuro con glicina.

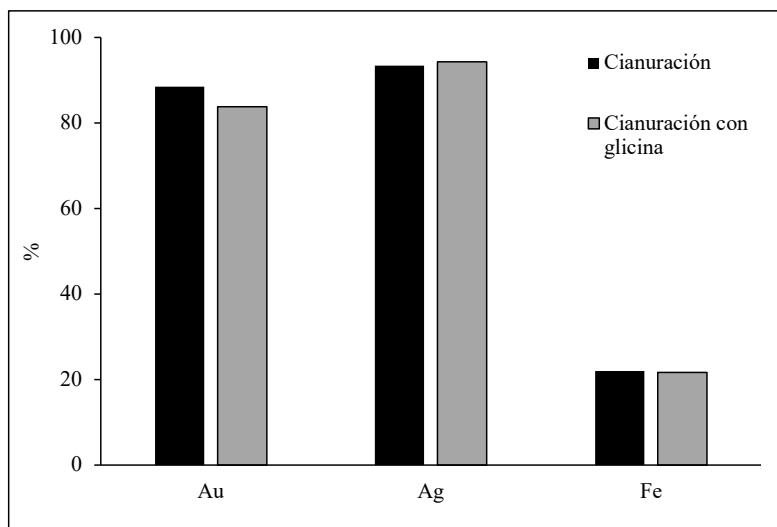


Figura 2. Extracción de Au, Ag y Fe de RLD desulfurado sometido a tratamiento alcalino oxidante.

Tabla 3. Composición química del residuo y fases del RLD desulfurado sometido a tratamiento hidrotérmico alcalino con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ antes y después de la lixiviación con cianuro y cianuro con glicina.

Análisis químico				Especies, Composición (% peso)			
Muestra	Au (g/t)	Ag (g/t)	Fe (%)	S°	Natrojarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	ZnS	Material no identificado
RLD	0.78	192	17.94	24	58	7	6
RLD desulfurado sometido a tratamiento alcalino oxidante	1.18	309.12	28.12				100
Cianuración	0.22	28.92	30.17				100
Cianuración con glicina	0.25	62.5	18.96				100

Como se observa en la Tabla 3, el azufre fue eliminado del residuo y la natrojarosita fue descompuesta, por lo tanto, el material no identificado corresponde a la descomposición de la natrojarosita.

Como se puede observar la extracción de oro y plata incrementó sustancialmente en ambos medios lixiviantes. La eliminación del azufre inhibió las reacciones de formación de tiocianato y re-precipitación de plata y el uso de persulfato permitió disminuir el consumo de hierro al inhibir su disolución en los medios lixiviantes.

Este hecho confirma que al ser removido el azufre y al descomponer la natrojarosita el oro y la plata son liberados y susceptibles a la cianuración. Se puede deducir que el tratamiento hidrotérmico alcalino remueve la jarosita, pero los valores son entonces "adsorbidos o atrapados" por el azufre elemental, hecho que explica el incremento de la extracción de oro y plata cuando hay desulfuración previa.

En el medio de cianuro con glicina, se observa un incremento en la extracción de oro y plata, como se puede notar también hubo un incremento en la extracción de hierro en comparación con la obtenida en la cianuración convencional, posiblemente porque la glicina disuelve los hidróxidos de hierro depositados sobre las partículas como Fe^{2+} y forma un complejo, como se explicó previamente. En el siguiente diagrama se muestra la distribución de especies del sistema Fe^{2+} y glicina, como se puede observar en este diagrama, la glicina en medio alcalino consume radicales OH^- y forma el ion glicinato (gly^-), el cual reacciona con el Fe^{2+} para formar el complejo de hierro y glicina.

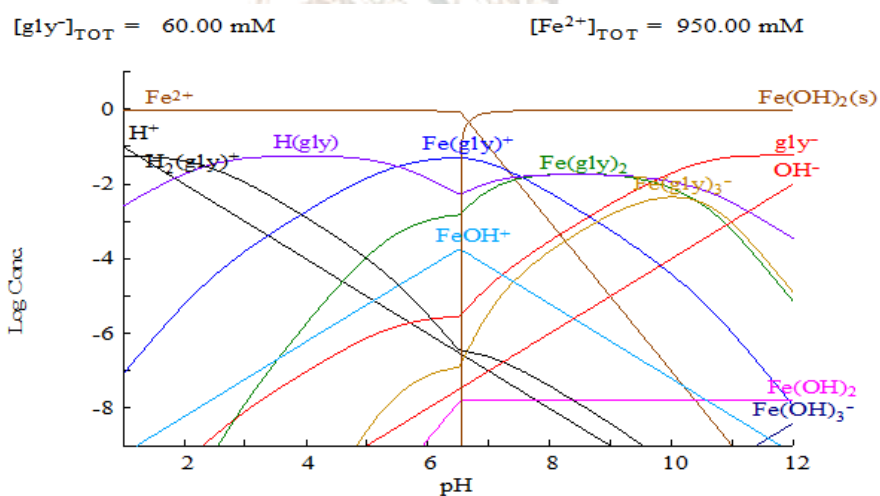


Figura 3. Diagrama de distribución de especies del sistema glicina- Fe^{2+} .

Se infiere que el complejo permanece estable en la solución de la lixiviación, lo cual permite una mayor disponibilidad de cianuro y una mejor disolución de oro y plata, no obstante, al eliminar la capa de hidróxidos de hierro, incrementa la disolución de azufre elemental, el cual es un consumidor del cianuro, por lo cual no se obtienen los valores de recuperación de oro y plata deseados.

La Figura 4 muestra los resultados del consumo de la prueba en medio cianuro (1) y la realizada en medio cianuro con glicina (2), el consumo fue entre 15 y 9 kg/t respectivamente, un poco superior a los valores reportados por la industria, sin embargo es importante resaltar que los contenidos de metales en estos materiales es muy superior, y que además, existe un mayor consumo debido a la presencia de compuestos producto de los tratamientos, que son más susceptibles de reaccionar con el cianuro que las especies mineralógicas iniciales presentes en el residuo de lixiviación.

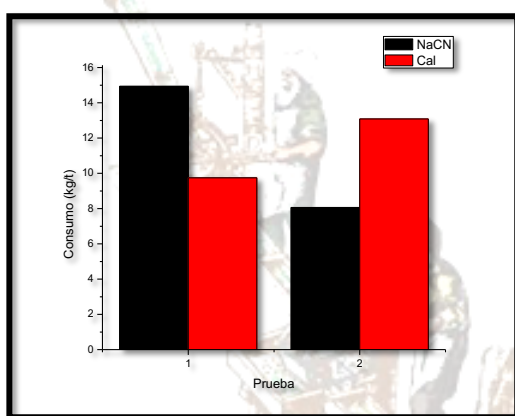


Figura 4. Consumo de NaCN y cal en pruebas 1 = (medio cianuro) y 2 = (medio cianuro con glicina).

Es de resaltar que se obtuvo un menor consumo de cianuro en la prueba piloto donde se empleó el cianuro asistido con la glicina. Posiblemente la formación de un complejo de la glicina y elementos como el hierro y el azufre elemental inhibe que este último reaccione con el cianuro, por lo tanto, el consumo de cianuro disminuye cuando se agrega glicina.

CONCLUSIONES

La adición de un oxidante en el tratamiento alcalino del RLD previo a la lixiviación estabiliza los hidróxidos de hierro amorfos, inhibiendo la disolución del hierro. La desulfuración del residuo previa al tratamiento hidrotérmico alcalino oxidante permitió incrementar sustancialmente la extracción de oro y plata, ya que este es consumidor de cianuro y re-precipita la plata. En el caso de la glicina, se observó que cuando está presente en el medio lixivante no hay un efecto en la extracción de oro y plata, no obstante se observó, una disminución en el consumo de cianuro de alrededor del 40%.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Facultad de Metalurgia de la UAdeC y al Instituto Tecnológico de Monclova por el apoyo brindado durante el trabajo de investigación.

REFERENCIAS

Azadi, M. R., Karrech, A., Attar, M., & Elchalakani, M. (2019). Data analysis and estimation of thermodynamic properties of aqueous monovalent metal-glycinate complexes. *Fluid Phase Equilibria*, 480, 25–40. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.10.002>

Barani, K., Kogani, Y., & Nazarian, F. (2022). Leaching of complex gold ore using a cyanide-glycine solution. *Minerals Engineering*, 180. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107475>

Li, H., Deng, Z., Oraby, E., & Eksteen, J. (2023). Amino acids as lixiviants for metals extraction from natural and secondary resources with emphasis on glycine: A literature review. In *Hydrometallurgy* (Vol. 216). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.106008>

Li, J., Kou, J., Sun, C., Zhang, N., & Zhang, H. (2023). A review of environmentally friendly gold lixiviants: Fundamentals, applications, and commonalities. In *Minerals Engineering* (Vol. 197). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108074>

Tauetsile, P. J., Oraby, E. A., & Eksteen, J. J. (2019). Activated carbon adsorption of gold from cyanide-starved glycine solutions containing copper. Part 2: Kinetics. *Separation and Purification Technology*, 211, 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.022>

Wu, H., Feng, Y., Huang, W., Li, H., & Liao, S. (2019). The role of glycine in the ammonium thiocyanate leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 185, 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.019>

Zhang, Y., Cui, M., Wang, J., Liu, X., & Lyu, X. (2022). A review of gold extraction using alternatives to cyanide: Focus on current status and future prospects of the novel eco-friendly synthetic gold lixiviants. In *Minerals Engineering* (Vol. 176). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107336>

Código de campo cambiado