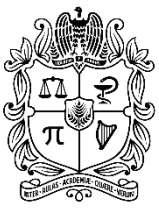

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación de una metodología alternativa a la cianuración para la disolución de oro utilizando solventes orgánicos

Carlos Guillermo Perea Solano

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2016

Evaluación de una metodología alternativa a la cianuración para la disolución de oro utilizando solventes orgánicos

Carlos Guillermo Perea Solano

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería – Recursos Minerales

Director:

Ph.D., Oscar Jaime Restrepo Baena

Línea de Investigación:

Metalurgia extractiva

Grupo de Investigación:

Instituto de minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2016

A Sofía mi madre, a Gustavo mi padre y a mi abuela Elizabeth por su apoyo incondicional y por hacer posible mi formación académica.

A Olga por siempre creer en mí, por su apoyo y motivarme a luchar por mis metas.

El premio reside en mis actos, no en sus efectos. La recompensa está encerrada en lo hondo de mi respuesta en esa parte central de mí ser de la que arranca toda acción, gracias a que los resultados son impredecibles ningún esfuerzo de mi parte está condenado al fracaso. Incluso un fracaso no tomará la forma que imagino de antemano. Ante el futuro sólo puedo decir: "será interesante ver qué ocurre."

Hugh Prather.

Agradecimientos

Agradezco al profesor Oscar Jaime Restrepo por su orientación y apoyo en todo mi proceso de formación académica. Doy gracias al Instituto de Minerales CIMEX de la Facultad de Minas en la Universidad Nacional de Colombia por permitirme un espacio para desarrollar mi proyecto y crecer como investigador.

Un agradecimiento especial a la profesora Gretchen Lapidus Lavine y todo su grupo de trabajo, por permitirme trabajar en su laboratorio en la Universidad Autónoma Metropolitana y apoyar en todo mi trabajo de grado.

Un agradecimiento a Yoki, Oliver y Dionicio por recibirme en su casa durante mi estancia en Ciudad de México, por hacerme sentir como en casa y adoptarme como parte de su familia.

Gracias a todos aquellos que de alguna u otra manera influyeron en el desarrollo de mi trabajo de grado.

Resumen

En este trabajo de investigación se evaluó la lixiviación de oro con solventes orgánicos. Para esto se utilizó como solventes orgánicos la glicina y el glutamato monósodico en presencia de peróxido de hidrógeno y permanganato de potasio a pH alcalino. Con el fin de analizar la cinética y el mecanismo de lixiviación.

Las pruebas se realizaron utilizando pines de contactos eléctricos y láminas de oro puro, con el fin de evitar los efectos de la difusión en los poros del mineral. Se evaluaron el efecto del agente oxidante a concentraciones de 0.03, 0.01, 0,004 M, en pH 9.4 y 11, en un tiempo máximo de 25 horas. En cada una de las condiciones evaluadas se tomaron muestras de la solución para determinar la concentración de oro. Al final de las pruebas el material sólido fue analizado para determinar el porcentaje de extracción del metal de interés respecto a cada concentración del agente oxidante y cada pH.

Los resultados experimentales indicaron que el porcentaje de extracción de oro es afectado por la concentración del agente oxidante, el pH y aumenta con la presencia de iones de Cu^{2+}, logrando en presencia de estos iones valores de extracción 2 veces mayor para glicina y aproximadamente 6 veces mayor para glutamato en comparación con soluciones de glicina.

Al evaluar el porcentaje de extracción de oro en las diferentes condiciones a temperatura a 25 y 40°C, se observó que la cinética de extracción es muy sensible al cambio de temperatura, lo cual permitió proponer que el mecanismo de la lixiviación es controlado químicamente.

Palabras clave: oro, disolución, hidrometalurgia, solvente orgánico, métodos alternativos**.**

Abstract

In this work the gold leaching with organic solvents was evaluated. For this it was used glycine and monosodium glutamate as organic solvents in presence of hydrogen peroxide and potassium permanganate whit alkaline pH. In order to analyze the kinetics and mechanism of leaching.

The tests were performed using electrical contacts pins and sheets of pure gold in order to avoid the effects of pore diffusion ore. The effect of the oxidizing agent at concentrations of 0.03, 0.01, 0.004 M, pH 9.4 and at 11, in a maximum time of 25 hours were evaluated. In each of the evaluated conditions solution samples they were taken to determine the concentration of gold. At the end of the tests the solid material was analyzed to determine the percentage metal extraction of interest for each concentration of the oxidizing agent and pH.

The experimental results indicated that the percentage of gold extraction is affected by the concentration of the oxidizing agent, the pH and increases with the presence of Cu2 + ions, obtaining in the presence of these ions extraction values 2 times higher for glycine and about 6 times higher for glutamate compared to glycine solutions.

In assessing the percentage of gold extraction in the different conditions at temperature 25 and 40 ° C, it was observed that the kinetics of extraction is very sensitive to temperature change, which allowed us to propose that the mechanism of leaching is chemically controlled.

Keywords: gold, dissolution, hydrometallurgy, organic solvent, alternative methods.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **V**

Abstract ..... **VI**

Lista de figuras ..... **IX**

Lista de tablas ..... **XII**

Introducción **1**

1. Estado del Arte **3**

1.1 Reacción química del oro 4

1.1.1 Complejos de oro 4

1.1.2 Formación de complejos y constantes de estabilidad 5

1.1.3 Equilibrio químico y termodinámico en la hidrometalurgia del oro 8

1.2 Lixiviación 10

1.2.1 Método tradicional: Cianuración 10

1.2.1.1 Cinética de lixiviación 14

1.2.2 Métodos alternativos 20

1.2.2.1 Tiosulfato 20

1.2.2.2 Tiourea 23

1.2.2.3 Tiocianato 25

1.2.2.4 Amoníaco 28

1.2.2.5 Cloración 29

1.2.2.6 Iodo y Bromo 31

1.2.2.7 Fito disolución y biolixiviación 32

1.2.2.8 Solventes orgánicos 36

2. Desarrollo Experimental 41
2.1 Materiales 42
2.1.1 Pines 42
2.1.2 Lámina de oro 42
2.1.3 Reactivos Químicos 43
2.2 Caracterización del material de trabajo 44
2.3 Pruebas de lixiviación 45
2.3.1 Preparación del material de trabajo 45
2.3.2 Lixiviación 46

3. Análisis Termodinámico 49
3.1 Sistema oro-glicina 49
3.2 Sistema cobre-glicina 52

4. Resultados y Discusión 55
4.1 Caracterización del material de trabajo 55
4.2 Pruebas de lixiviación 59
4.2.1 Preparación del material de trabajo 59
4.2.2 Lixiviación 60
4.3 Mecanismo propuesto 67

5. Conclusiones y recomendaciones 71
5.1 Conclusiones 71
5.2 Recomendaciones 72

6. Bibliografía 73

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Relación electronegatividad vs estabilidad del complejo (Nicol et al, 1992)…….. 6
Figura 1-2: Métodos de disolución de oro. 10
Figura 1-3: Representación esquemática de la disolución de oro en soluciones cianuradas por corrosión electroquímica (Gaviria et al., 2007). 13
Figura 1-4: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-CN-H_2O a 25ºC, [Au]= 10^{-4} M, [CN]=10^{-3} M y PO_2 = PH_2 = 1atm (Marsden & House, 2006). 13
Figura 1-5: El efecto de la concentración de cianuro sobre la velocidad de disolución de oro (Marsden & House, 2006). 16
Figura 1-6: Efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución de oro con 0.25% de KCN en solución (Marsden & House, 2006). 17
Figura 1-7: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-NH_3-$S_2O_3^{2-}$-H_2O a 25°C, [Au^+]=10^{-5} M, [$Na_2S_2O_3$]=0.1 M, [NH_3 + NH_4^+]=1M (Marsden & House, 2006). 23
Figura 1-8: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-SCN-H_2O a 25°C, [Au]=10^{-4} M, [SCN]=10^{-3} M. (Marsden & House, 2006). 26
Figura 1-9: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-Cl-H_2O a 25°C, [Au^{3+}]=10^{-2} M, [Cl-]=2 M, pCl_2=0.1 atm, [$HClO^-$] = [Cl^-] = 6 x10^{-3} M, pO_2 = pH_2 = 1 atm. (Marsden & House, 2006). 30
Figura 1-10: Mecanismo de disolución y captación de oro (Sheoran et al., 2013)..... 34
Figura 2-1: Diagrama de flujo de la metodología desarrollada. 41
Figura 2-2: Pines utilizado como material de trabajo en las pruebas de lixiviación... 42
Figura 2-3: Lámina de oro utilizada en algunas pruebas de lixiviación (Sigma-Aldrich) …… 43
Figura 2-4: Solventes orgánicos utilizados en las pruebas de lixiviación..... 43
Figura 2-5: Microscopio electrónico de barrido utilizado en la caracterización. 44
Figura 2-6: Espectrofotómetro de absorción atómica utilizado en la caracterización.45

Figura 3-1: Diagrama de distribución de especies para el sistema glicina-H_2O a 25°C, [gly]=0.5 M, Eh=0.63 V. 50
Figura 3-2: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-gly-H_2O a 25°C, [Au]=10^{-5} M, [gly]=0.5 M. 50
Figura 3-3: Diagrama de distribución de especies para el sistema Au-gly- H_2O a 25°C, [Au]=10^{-5} M, [gly]=0.5 M, Eh=0.63 V. 51
Figura 3-4: Diagrama de distribución de especies para el sistema Au-gly- H_2O a 25°C, [Au]=10^{-5} M, [gly]=0.5 M, pH=10. 52
Figura 3-5: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Cu-gly-H_2O a 25°C, [Cu]=10^{-5} M, [gly]=0.5 M. 53
Figura 3-6: Diagrama de distribución de especies para el sistema Au-gly-H_2O a 25°C, [Cu]=10^{-5} M, [Gly]=0.5 M, Eh=0.63 V. 53
Figura 4-1: Micrografía SEM y EDX del núcleo del pin. 55
Figura 4-2: Micrografía SEM del espesor promedio del recubrimiento del núcleo. 56
Figura 4-3: Micrografía SEM y EDX del recubrimiento de núcleo. 56
Figura 4-4: Micrografía SEM y EDX de la superficie del pin. 57
Figura 4-5: Disolución de muestra de pines en agua regia. 58
Figura 4-6: Material obtenido del pre-tratamiento de los pines. 59
Figura 4-7: Porcentaje de extracción de oro en la prueba I, [Glut]=0.5 M, [$KMnO_4$]=0.03 M, pH=9.4. 61
Figura 4-8: Porcentaje de extracción de oro en la prueba II, [Glut]=0.5 M, [Gly]=0.5 M [H_2O_2]=0.03 M, pH=9.4. 62
Figura 4-9: Porcentaje de extracción de oro en la prueba III, [Glut]=0.5 M, [Gly]=0.5 M [$KMnO_4$]=0.01 M, pH=9.4. 63
Figura 4-10: Porcentaje de extracción de oro en la prueba IV, [Glut]=0.5 M, [Gly]=0.5 M [$KMnO_4$]=0.01 M, pH=11. 64
Figura 4-11: Porcentaje de extracción de oro en la prueba V, [Glut]=0.5 M a pH=11, [Gly]=0.5 M a pH=10.1 y [$KMnO_4$]=0.01 M. 65
Figura 4-12: Porcentaje de extracción de oro en la prueba VI, [Glut]=0.5 M, [Cu^{2+}/Cu^{+}]=100 ppm a pH=11, [Gly]=0.5 M, [Cu^{2+}/Cu^{+}]=50 ppm a pH=10.1 y [$KMnO_4$]=0.01 M. 66
Figura 4-13: Efecto de la temperatura en el porcentaje de extracción de oro, [Gly]=0.5 M, [$KMnO_4$]=0.01 M, pH=11. 67

Figura 4-14: Diagrama de Arrhenius para la velocidad de disolución de oro en función de la temperatura. 68

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1: Constantes de estabilidad y potencial de reducción estándar para complejos de oro a 25°C (Aylmore, 2005).....5
Tabla 1-2: Datos termodinámicos para algunas especies de oro (Marsden & House, 2006). 9
Tabla 1-3: Efecto del oxígeno sobre la velocidad de disolución de oro (Misari, 2010).16
Tabla 2-1: Condiciones de las pruebas de lixiviación realizadas a los pines.....47
Tabla 4-1: Porcentaje de composición elemental de los pines.....58

Introducción

Desde el principio del siglo XX la casi completa aceptación de la cianuración por los productores de oro es un homenaje a la eficacia fundamental del proceso inicialmente ideada por MacArthur y los hermanos Forrest. Investigaciones y desarrollos se han llevado a cabo durante años desde que se ha visto la aplicación exitosa de la cianuración para la lixiviación de oro a partir de una amplia variedad de minerales y concentrados. La cianuración ha resistido las dificultades económicas impuestas por la caída de los precios del oro, y la introducción de la tecnología CIP (Carbono in pulp) ha tendido a, que sea aún más atractivo como un sistema de lixiviación. La principal desventaja de la cianuración es su toxicidad, en particular en las zonas donde la lixiviación en pilas se practicó o donde las soluciones de procesos en los que ya se ha extraído el oro se almacenan para su posterior disposición. Los problemas ambientales asociados con la fuga de cianuro son afectaciones a los sistemas de aguas subterráneas y los riesgos de salud inherentes en el uso de cianuro en cualquier escala (Avraamides, 1982).

Colombia se ha caracterizado por ser un país con depósitos extraíbles de oro, donde el tipo predominante de explotación ha sido a pequeña escala y de manera artesanal, lo cual ha traído como consecuencia impactos ambientales considerables, productos en su mayoría de malos procesos de beneficio, en parte debido a la manipulación de forma inadecuada del cianuro, el cual cuando se maneja mal es un elemento de alta toxicidad que puede ocasionar graves daños a la salud y al medio ambiente. Se evidencia la necesidad de optimizar los procesos de beneficio, a partir de tecnologías limpias que permitan obtener mayor productividad evitando la generación de residuos contaminantes (Del Corral, 2003).

La extracción de oro y sus minerales se realiza por medio de procesos hidrometalúrgicos donde industrialmente ha dominado el proceso tradicional de cianuración. El contenido de oro de fácil extracción ha disminuido y es normal encontrar minerales refractarios los

cuales no permiten que el cianuro disuelva el oro, ya que éste se encuentra dentro de la estructura de dicho mineral afectando drásticamente la recuperación (Poisot Díaz, 2010).

Las menas de oro comúnmente se encuentran asociadas a minerales sulfurados como pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS) y en algunos casos a sulfosales de antimonio. Estos sulfuros y sulfosales pueden encapsular partículas muy finas de oro que podrían llegar a tener tamaño nanométrico, lo cual dificulta la recuperación por medio de métodos convencionales de disolución de oro como lo es la cianuración, debido al tamaño de partícula muy fina y a la presencia de sulfuros cianicidas como la Arsenopirita, que consume el cianuro utilizado en el proceso impidiendo que éste disuelva el oro (Meléndez Reyes, 2012).

Debido a la mala percepción social que posee el cianuro utilizado en procesos de disolución de metales preciosos como el oro y la plata, y en presencia en algunos casos de minerales que dificultan el proceso de beneficio de oro, se ha llegado en la actualidad a que la comunidad científica investigue y desarrolle procesos hidrometalúrgicos alternativos para la disolución de estos metales preciosos como la utilización de tiosulfato, tiourea, cloro, tiocianato, entre otros. Una alternativa emergente es la implementación de solventes orgánicos, entre otras alternativas que puedan competir con la cianuración en aspectos como costos, rendimiento y efectividad para disolver y así recuperar el oro (Guzmán Arrieta, 2013) (Galindo M., 2013).

El propósito de esta investigación es mostrar los beneficios de los distintos métodos de disolución de oro alternativos al método tradicional de cianuración. En este trabajo se evaluó un método para la recuperación de oro con solventes orgánicos, el cual se realizó utilizando técnicas químicas, cinética de reacción y como muestras de estudio pines de contactos de computadores y lamina pura de oro para cada uno de los solventes. Planteando una alternativa a la cianuración para la recuperación de oro utilizando solventes orgánicos, lo cual abre las puertas a una minería sostenible, que puede disminuir de manera drástica los impactos ambientales generados por el manejo inadecuado de los compuestos utilizados para el beneficio de oro.

1. Estado del Arte

La hidrometalurgia remonta su origen desde la época de los alquimistas donde su principal ocupación era la transformación de metales bases con contenidos de oro (Habashi, 1993). Los procesos hidrometalúrgicos se utilizan para extraer, purificar y recuperar minerales y metales en medios acuosos. Gran parte de los diagramas de flujos de extracción de oro utiliza técnicas hidrometalúrgicas, donde las más importantes son la lixiviación, concentración, purificación de la solución y la recuperación de oro (Marsden & House, 2006).

En los procesos hidrometalúrgicos las dos consideraciones más importantes son el grado en el que procederá la reacción y la velocidad de la misma. La primera depende de las propiedades termodinámicas del sistema químico, la cual es determinada por la energía total de la reacción. Mientras tanto, la cinética o velocidad de reacción, obedece a una combinación de factores de transporte de masa física y química, que en cierta medida puede ser controlada por la selección adecuada del proceso (Marsden & House, 2006).

Las técnicas hidrometalúrgicas son relativamente recientes, en comparación con los métodos pirometalúrgicos que son más antiguos. La vía hidrometalúrgica es más competitiva, ya que esta es a menudo más económica y además permite mitigar la generación de impactos ambientales en comparación con los procesos pirometalúrgicos (Habashi, 1970).

1.1 Reacción química del oro

El oro es el más noble de todos los metales y esta es la clave tanto para ser considerado como un metal precioso como para tener múltiples aplicaciones en la industria (Nicol et al, 1992), dado a que es muy estable y muy poco reactivo con el oxígeno presente en el aire o en el agua y con ácidos fuertes. La disolución de oro en una solución acuosa, requiere de un agente acomplejante y un agente oxidante para lograr tasas de lixiviación aceptables, donde la estabilidad del oro es reducida sólo en presencia de un número limitado de ligandos, tales como cianuro, cloruro, haluros, tiourea, tiocianato, tiosulfato y algunos ácidos orgánicos, para formar complejos estables (Marsden & House, 2006).

1.1.1 Complejos de oro

El oro puede presentarse principalmente en dos estados de oxidación cuando se encuentra en solución acuosa, el auroso (Au^{+1}) y el áurico (Au^{+3}), los cuales tienen la capacidad de formar complejos estables y que son de mayor interés hidrometalúrgico. Se han preparado e identificado estados de oxidación -1, +2, +4 y +5, pero son investigados más con interés académico que por su aplicación en la industria (Nicol et al, 1992).

Las constantes de estabilidad (β_2 o β_3) para varios complejos de oro Au^{+1} y Au^{3+}, junto con sus potenciales de reducción estándar, se muestran en la Tabla 1-1. Sus constantes de estabilidad muestran que algunos ligandos forman complejos más estables con Au^{+1} y otros con Au^{3}. Este estado de oxidación preferido está relacionado con la configuración electrónica del ligando. Los llamados ligandos donadores de electrones suaves, tales como cianuro, tiourea, tiocianato, y tiosulfato, prefieren iones metálicos de baja valencia por ejemplo, Au^{+1}, mientras que los ligandos donadores de electrones duros, tales como el cloro, amoníaco, yodo, bromo y los otros haluros, prefieren iones metálicos de alta valencia, por ejemplo, Au^{3} (Marsden & House, 2006).

Tabla 1-1: Constantes de estabilidad y potencial de reducción estándar para complejos de oro a 25°C (Aylmore, 2005).

Ligando	Complejo Au^{+1} o Au^{3+}	Log β_2 o β_3	E° Au(+1 o +3)/ Au(V vs SHE)	Rango de pH
CN^-	$AuCN)_2^-$	38.3	-0.57	>9
SCN^-	$Au(SCN)_2^-$ $Au(SCN)_4^-$	17.1 43.9	0.66 0.66	<3
$S_2O_3^{2-}$	$Au(S2O3)_2^{3-}$	28.7	0.17	8 - 10
Cl^-	$AuCl_2^-$ $AuCl_4^-$	9.1 25.3	1.11 1.00	<3
Br^-	$AuBr_2^-$ $AuBr_4^-$	12.0 32.8	0.98 0.97	5 – 8
I^-	AuI_2^- AuI_4^-	18.6 47.7	0.58 0.69	5 – 9
$CS(NH_2)_2$	$Au(NH_2CSNH_2)_2^+$	23.3	0.38	<3
HS^-	$Au(HS)_2^-$	29.9	-0.25	<9
NH_3	$Au(NH_3)_2^+$	26.5	0.57	>9
Glicinato	$Au(NH_2CH_2COO)_2^-$	18.0	0.63	9
SO_3^{2-}	$Au(SO_3)_2^{3-}$	15.4	0.77	>4

1.1.2 Formación de complejos y constantes de estabilidad

Los complejos se forman debido a la asociación de dos o más especies simples y los cuales pueden ser catiónicos, aniónicos o de carga neutra, esto depende de la cantidad y las cargas de los componentes, en el caso del oro como se puede observar en la Tabla 1-1, forma complejos aniónicos con mayor parte de los ligandos a excepción del amoniaco ($Au(NH_3)^{2+}$) y tiourea ($Au(NH_2CSNH_2)^{2+}$) con los que forma complejos catiónicos. Debido a la interacción ion-dipolo entre el metal y el agua los iones metálicos presentes en la solución acuosa son solvatados. La complejación de iones metálicos es resultado de la sustitución de moléculas de agua de iones metálicos con iones complejos o ligandos, que se enlazan químicamente a las especies metálicas (Marsden & House, 2006).

En la actualidad hay un variado número de complejos de oro con una amplia gama de estabilidades, la cual depende de la naturaleza del átomo donador del ligando, es decir, el átomo en el ligando que está unido directamente al oro. Los estados de oxidación (+1) y (+3) son iones metálicos de tipo B, lo que quiere decir que la estabilidad de sus

complejos tiende a disminuir a medida que aumenta la electronegatividad de los átomos donantes del ligando, en pocas palabras, como se incrementa la tendencia del átomo para atraer electrones. Por lo tanto, se puede clasificar la estabilidad de la siguiente forma I^->Br^->Cl^->F^-, mientras que el orden de electronegatividades es F^->Cl^->Br^->I^-. Para los elementos que posiblemente pueden formar complejos con el oro, existe el siguiente esquema de la Figura 1-1, (Nicol et al, 1992):

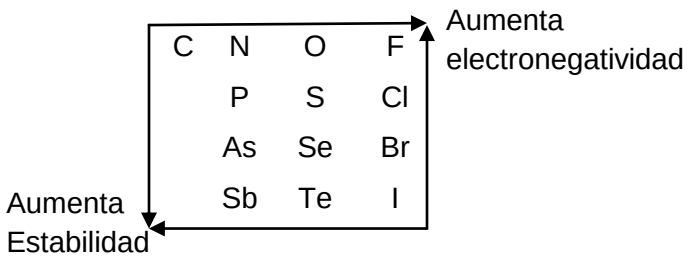

Figura 1-1: Relación electronegatividad Vs. estabilidad del complejo (Nicol et al, 1992).

La figura 1.1 representa el orden de estabilidad para los complejos de halógenos anteriormente mencionados, pero también incluye la orden de estabilidad de otros complejos el cual es <u>Se</u>CN^->S<u>C</u>N>O<u>C</u>N o <u>C</u>N>N<u>H</u>$_3$>H_2<u>O</u> (el elemento subrayado es el átomo unido al oro en el complejo formado en cada caso), además muestra por qué los teluros de oro y estibina son bastante estables como para ser encontrados en la naturaleza (Nicol et al, 1992).

Para un metal Me con valencia Z+ en una solución que contiene un anión L con valencia y-, L es un ligando y el producto de la interacción iónica es la formación de un complejo, lo cual puede ser expresado en forma general por la ecuación (1.1) (Nicol et al, 1992):

$$Me^{z+} + nL^{y-} \leftrightarrow MeL_n^{z-ny} \qquad (1.1)$$

El número máximo de iones de L que puede formar complejos con Me^{z+} y el número de coordinación de Me^{z+} es n. Los complejos se forman gradualmente y cada paso es controlado por la constante de equilibrio o estabilidad K, definido en la siguiente ecuación (Burkin, 2001):

$$K = \frac{[MeL_n]^{z-ny}}{[Me^{z+}][L^{y-}]^n} \quad (1.2)$$

Los cationes metálicos polivalentes pueden reaccionar con ligandos, para formar una serie de complejos metálicos, donde para cada uno de éstos se puede definir la constante de estabilidad, dando como resultado una serie de constantes para una especie metal-ligando en particular, con éstas se puede calcular una constante acumulativa de estabilidad β, la cual es comúnmente nombrada para complejos de coordinación superiores, como se observa en la siguiente Ecuación 1.3 (Marsden & House, 2006):

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 \ldots . K_n \quad (1.3)$$

Si el ligando es una partícula no cargada, como por ejemplo el amoniaco, los equilibrios se explican de la misma manera pero la cara de cada complejo es Z+. Los factores que controlan las cantidades absolutas y relativas de cada especie, que contienen un metal y ligando libre en la solución son (Burkin, 2001):

- Los valores de cada constante de equilibrio
- La concentración total del metal en cualquier forma [Me_t]
- La concentración total de ligando [L_t]
- La relación de estas dos concentraciones
- Los coeficientes de actividad de cada especie presente en la solución.

Dependiendo de la concentración total del metal en la solución, el complejo MeL es el primero es formarse a medida que aumenta la concentración del ligando. Este aumenta la concentración y luego disminuye a medida que se forma el complejo MeL_2 luego aumenta de nuevo y disminuye mientras que se forma los complejos más altos. El grado de formación del complejo MeL_n se define por la ecuación (1.4) (Havlík, 2008):

$$\alpha_{MeL_n} = \frac{[MeL_n]}{[Me_t]} \quad (1.4)$$

La concentración de los complejos que contienen más de un átomo del metal en cada ion de la molécula debe ser multiplicada por el número de átomos del metal (Havlík, 2008).

1.1.3 Equilibrio químico y termodinámico en la hidrometalurgia del oro

El equilibrio químico es el punto en el cual en una reacción química no se presentan cambios fuertes en la concentración de especies iónicas y moleculares. Por ejemplo, el equilibrio establecido entre dos reactivos (A y B) y dos productos (C y D) en una solución acuosa puede ser descrito usando una constante de equilibrio (K) como se indica en la ecuación (1.6) (Echeverry, 2015):

$$wA + xB \leftrightarrow yC + zD \quad (1.5)$$

$$K = \frac{a_C^y a_D^z}{a_A^w a_B^x} \quad (1.6)$$

Donde x, y, w y z son las relaciones estequiométricas, $a_{A\text{-}D}$ son las actividades de las especies A, B, C y D respectivamente.

La dirección en la que procederá la reacción depende del cambio de energía de Gibbs de la reacción Δ*G*, expresada a través de la isoterma de Van't-Hoff (Havlík, 2008):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.7)$$

Donde ΔH es el cambio en la entalpia (KJ/mol), T corresponde a la temperatura (°K) y ΔS es el cambio en la entropía (KJ/mol*K).

La energía libre de Gibbs también se puede expresar a la siguiente expresión mostrada en la Ecuación (1.8) (Echeverry, 2015):

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ lnK$$

(1.8)

La constante de equilibrio depende del cambio de la energía de libre Gibbs estándar, dicho equilibrio se alcanza cuando ΔG = 0, por lo tanto la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\Delta G° = -RT\ lnK \quad (1.9)$$

Según esta ultima ecuación, para una reacción dada se puede deducir la constante de equilibrio a partir de cálculos de energía libre, empleando datos de actividad para las diferentes especies implicadas (Echeverry, 2015).

Según la ecuación (1.7), la energía libre de Gibbs estándar (ΔG°) está controlada por el cambio de la entalpia estándar (ΔH°) y entropía (ΔS°). Donde la variación de la entalpía estándar se mide por el cambio del volumen térmico de los reactivos y productos en la formación del complejo y se determina por el tipo de enlace químico formado entre el ion metálico y el ligando. En el caso de ligandos de una sola valencia el valor △H° es por lo general entre 20 y -20 kJ/mol para cada paso, pero si forma enlaces covalentes fuertes, es aproximadamente -80 kJ/mol. Mientras el cambio de la entropía estándar en la formación de complejos se puede decir que es sensible a la naturaleza del medio en el que se encuentra el complejo. En soluciones acuosas, ΔS° suele ser positiva. Este valor está determinado por la estructura desordenada del agua alrededor del complejo (Havlík, 2008).

En la hidrometalurgia del oro se dispone para algunas especies datos termodinámicos en condiciones estándar a 25° C como se puede observar en la Tabla 1-2 (Marsden & House, 2006).

Tabla 1-2: Datos termodinámicos para algunas especies de oro (Marsden & House, 2006).

Formula	Estado	ΔH°(kJ/mol)	ΔG°(kJ/mol)	S°(J mol-1 K-1)
Au	Sólido	0	0	47.40
Au^{+}	Acuoso	-	176	-
Au^{3+}	Acuoso	-	440	-
$Au(CN)_2^-$	Acuoso	242	286	1.7x102
$Au(SCN)_2^-$	Acuoso	-	252	-
$Au(SCN)_4^-$	Acuoso	-	561.5	-
$AuCl_2^-$	Acuoso	-	-151	-
$AuCl_4^-$	Acuoso	-322	-234.6	267
$AuBr_2^-$	Acuoso	-128	-115	220
$AuBr_4^-$	Acuoso	-192	-167	336
AuI_2^-	Acuoso	-	-47.6	-
AuI_4^-	Acuoso	-	45	-

1.2 Lixiviación

La lixiviación es la disolución de un metal en este caso oro, en un líquido. La reacción principal es la disolución de oro en una solución acuosa, que requiere tanto un acomplejante y como un oxidante para lograr tasas de lixiviación aceptables. La estabilidad del oro es reducida sólo en presencia de un número limitado de ligandos, tales como cianuro, cloruro, tiourea e iones tiosulfato, para formar complejos estables como se mencionó anteriormente (Marsden & House, 2006).

Dentro de los métodos de disolución de oro se conoce el tradicional y los alternativos, los cuales se presentan de manera esquemática en la Figura 1-2.

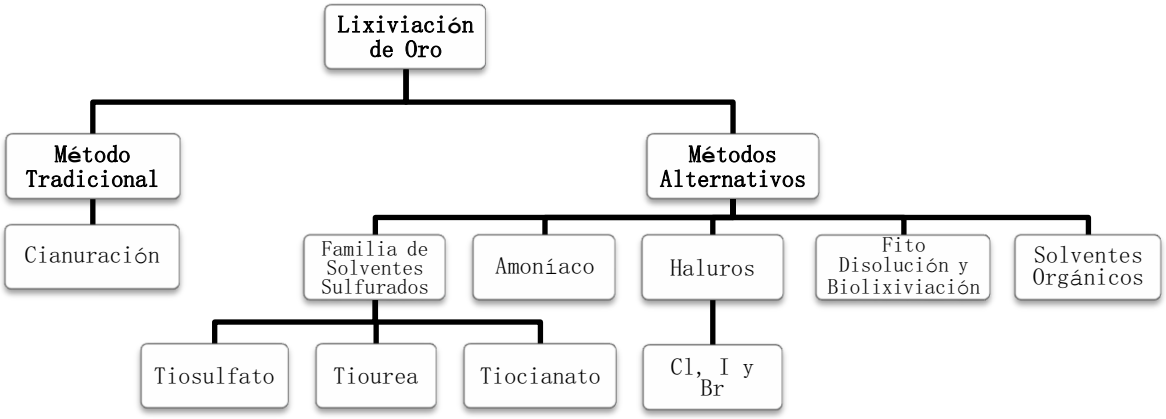

Figura 1-2: Métodos de disolución de oro.

1.2.1 Método tradicional: Cianuración

Durante más de un siglo se ha venido implementando el cianuro para la disolución de oro, debido a su alta eficiencia y costo relativamente bajo, por estas razones es que aproximadamente un 18% de la producción mundial de cianuro se utiliza en operaciones mineras para la recuperación de oro (Syed, 2012). Experimentos realizados permitieron avanzar en la comprensión de la cianuración, demostrando que la disolución de oro en soluciones de cianuro es esencialmente un proceso electroquímico (Kudryk & Kellogg, 1954).

Las sales de cianuro simple, como cianuro de sodio, potasio y calcio se disuelven en el agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre. En el caso del cianuro de sodio se tiene (Marsden & House, 2006):

$$\mathrm{NaCN} \leftrightarrow \mathrm{Na^{+}} + \mathrm{CN^{-}} \tag{1.10}$$

Las tres sales son eficientes a escala comercial como fuentes de cianuro para la lixiviación. Sin embargo, el cianuro de sodio y de potasio son más solubles que el cianuro de calcio y generalmente están disponibles en forma más pura, lo cual tiene ventajas para el manejo y distribución del reactivo en los sistemas de lixiviación. Por lo tanto la elección del tipo de cianuro depende del método de aplicación, el costo y la disponibilidad (Marsden & House, 2006).

El cianuro es el compuesto más utilizado en la industria para la extracción de oro. Debido principalmente a los siguientes factores (Marsden & House, 2006):

- Su relativo bajo costo.
- Efectividad en la disolución de oro y plata.
- Selectividad para oro y plata por encima de otros metales.
- A pesar su toxicidad, se puede aplicar con poco riesgo para la salud y el medio ambiente.
- El oxidante más comúnmente utilizado en la lixiviación con cianuro es oxígeno.

Pero a pesar de sus virtudes, ha sido necesario buscar alternativas a éste debido a los siguientes factores:

- Impactos ambientales generados su uso inadecuado.
- Problemas de recuperación de oro asociado a minerales refractarios.
- Afectaciones a la salud debido al mal manejo de éste.
- Restricciones a su uso en algunos países debido a su mala percepción.

Mecanismo electroquímico

La lixiviación puede llevarse a cabo mediante diversos mecanismos, tanto físicos como químicos y electroquímicos, en el caso de la cianuración la disolución está regida por los principios electroquímicos de la corrosión (Misari, 2010). Representado por las siguientes reacciones:

Reacción anódica: En la reacción anódica se da la oxidación de Au a Au^{+} formando así un complejo estable con el cianuro conocido como el complejo aurocianida en el mineral; estando así el oro en solución es transportado al seno de la solución (Marsden & House, 2006).

$$\mathrm{Au} + 2\mathrm{CN}^{-} \leftrightarrow \mathrm{Au(CN)}_2^{-} + \mathrm{e}^{-} \quad (1.11)$$

Reacción Catódica: En la reacción catódica el oxígeno obtenido del aire y el agua presente en la solución forma peróxido de hidrógeno e iones OH^{-} que son transportados al seno de la solución (Marsden & House, 2006).

$$\mathrm{O}_2 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 2\mathrm{e}^{-} \leftrightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 + 2(\mathrm{OH})^{-} \quad (1.12)$$

La oxidación de oro en la zona anódica va acompañada de la reducción de oxígeno sobre la superficie metálica en la zona catódica, dado que hay un flujo de electrones entre la fase líquida en la que se encuentra el oxígeno disuelto y el cianuro, y la fase sólida constituida por el oro. La capa límite de Nernst situada entre ambas fases, posee un espesor variable que depende del método de lixiviación y la velocidad de agitación. Esto se puede ver representado en la Figura 1-3 (Misari, 2010).

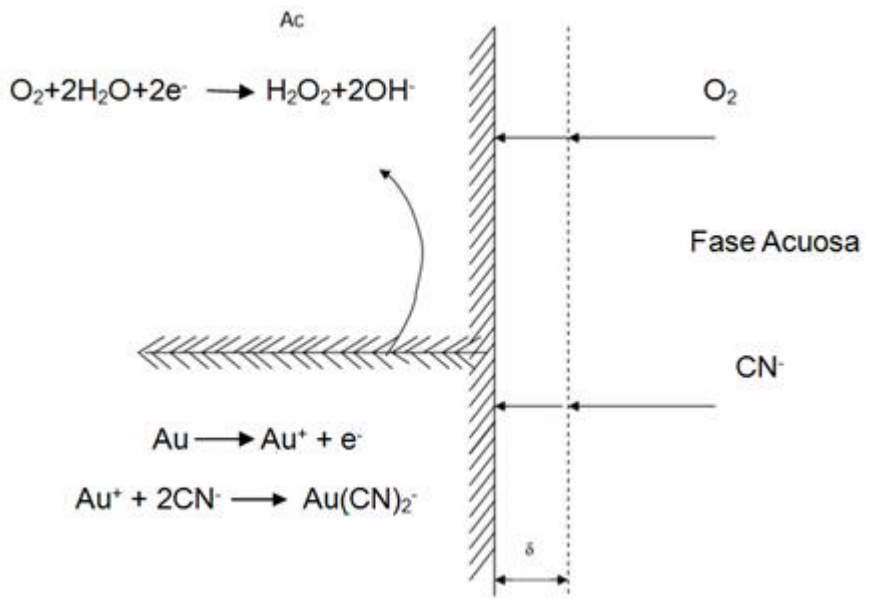

Figura 1-3: Representación esquemática de la disolución de oro en soluciones cianuradas por corrosión electroquímica (Gaviria et al., 2007).

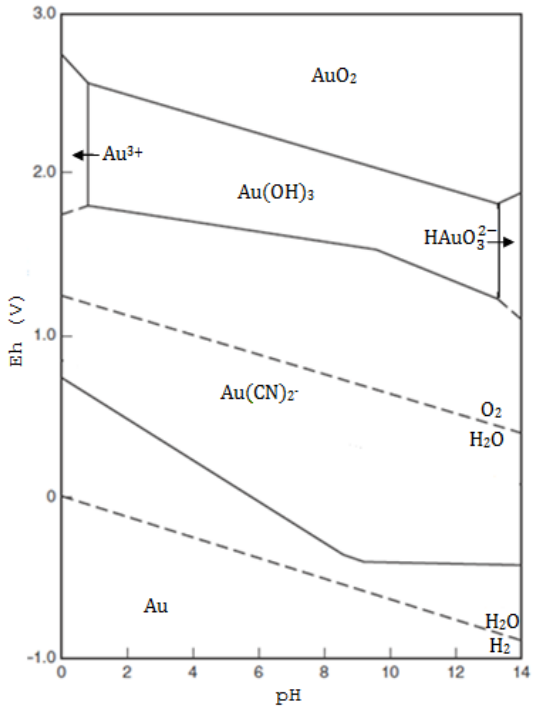

Figura 1-4: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-CN-H_2O a 25ºC, [Au]= 10^{-4} M, [CN]=10^{-3} M y PO_2 = PH_2 = 1atm (Marsden & House, 2006).

La disolución total de oro en soluciones alcalinas de cianuro, teniendo en cuenta tanto la semirreacción anódica y catódica, se describe con mayor precisión por las siguientes ecuaciones de reacción que proceden paralelamente (Marsden & House, 2006):

$$2\mathrm{Au} + 4\mathrm{CN}^- + \mathrm{O}_2 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightarrow 2\mathrm{Au}(\mathrm{CN})_2^- + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 + 2(\mathrm{OH})^- \quad (1.13)$$

$$2\mathrm{Au} + 4\mathrm{CN}^- + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \leftrightarrow 2\mathrm{Au}(\mathrm{CN})_2^- + 2(\mathrm{OH})^- \quad (1.14)$$

La ecuación (1.15) propuesta por Elsner es estequiométricamente correcta pero no describe completamente las reacciones catódicas asociadas a la disolución (Marsden & House, 2006).

$$4\mathrm{Au} + 8\mathrm{CN}^- + \mathrm{O}_2 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightarrow 4\mathrm{Au}(\mathrm{CN})_2^- + 4(\mathrm{OH})^- \quad (1.15)$$

1.2.1.1 Cinética de lixiviación

La cinética de reacción en el diseño de un proceso hidrometalúrgico es un factor muy importante, ya que el tiempo en el cual se lleva a cabo la reacción es en gran parte, el de la etapa de menor velocidad denominada etapa controlante, es importante identificar a esta para poder maximizar la cinética de un proceso. Una reacción fisicoquímica en la cual se hallan involucradas una fase sólida y otra líquida, se da en las cinco etapas siguientes (Misari, 2010):

1. Difusión de los reactantes desde la solución hasta la interfase sólido-líquido.
2. Absorción de los reactantes en la superficie del sólido.
3. Reacción en la superficie.
4. Desorción de los productos de la reacción de la superficie del sólido.
5. Difusión de estos productos de la interfase sólido-líquido a la solución.

En las etapas 1 y 5 el tiempo que se emplea es controlado por las velocidades de difusión, mientras que el de las etapas 2, 3 y 4 está en función de la rapidez de los procesos químicos. En el caso de que la difusión es muy lenta, es necesaria una mayor agitación para acelerar la reacción, en caso de que esta última es retardada por los procesos químicos, es necesario elevar la temperatura (Misari, 2010).

Los principales factores que afectan la velocidad de disolución de oro en la cianuración son:

Concentración de cianuro y oxígeno

En la ecuación (1.13) es evidente que una mol de oro requiere de media mol de oxígeno y dos moles de cianuro para que haya disolución, esto en función de la eficacia de la reducción de peróxido de hidrógeno y de una mayor reacción del proceso de transferencia de dos electrones (Figura 1-3). La condición limitante de la velocidad de reacción se produce cuando las velocidades de difusión de cianuro y el oxígeno son iguales, por lo tanto cualquier especie que tenga la tasa de difusión más lenta proporcionará el factor limitante de la velocidad (Marsden & House, 2006).

Investigaciones realizadas utilizando electrodos de disco rotativo de oro han arrojado como resultado que la relación óptima molar de CN^- - O_2 son de aproximadamente 4:1 a más de 7:1. En la práctica, se emplean típicamente relaciones CN^- - O_2 mayores que 6:1 con el fin de asegurar que la concentración de cianuro no sea el factor limitante de la velocidad de la reacción. En solución alcalina de cianuro, la velocidad de disolución es normalmente el transporte de masa controlado, con valores de energía de activación de 8 a 20 kJ/mol y depende de la velocidad de difusión del cianuro, oxígeno o una combinación de ambos hacía la superficie de oro (Marsden & House, 2006).

La concentración de cianuro es fácil de controlar, bien sea adicionando solución de cianuro concentrada o un compuesto de cianuro sólido, mientras que controlar la concentración de oxígeno disuelto no es tan fácil debido a la baja solubilidad del oxígeno en el agua a condiciones atmosféricas. A nivel del mar y a 25°C, la concentración de oxígeno disuelto en la solución es de 8.2 mg/L. Sin embargo, este valor disminuye con la altitud y el aumento de la temperatura. La disolución máxima de oro a la concentración de oxígeno en condición estándar se logra con una concentración de cianuro aproximada de 0.005% o 0.002 M CN^-, lo cual equivale a 0.01% o 0.05 g/L NaCN. En la Figura 1-5 se puede observar que la velocidad máxima de disolución de oro (3 mg/pulg^2/h) se logra a 0.02% o 0.10 g/L NaCN (Marsden & House, 2006).

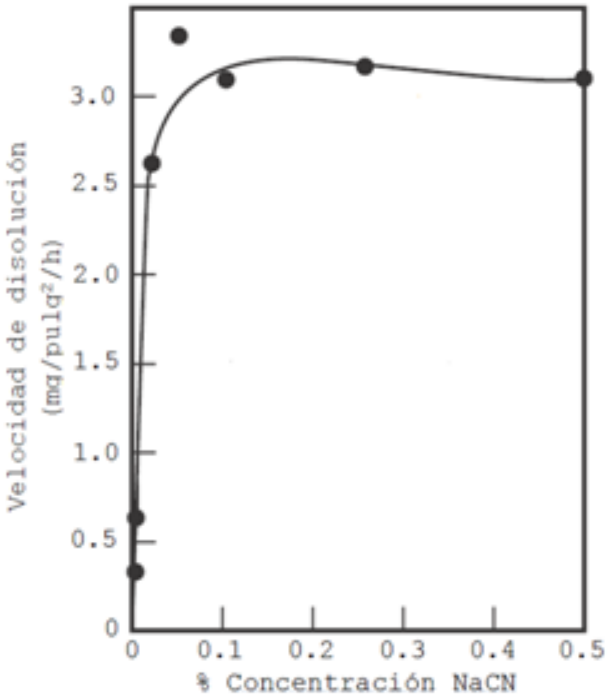

Figura 1-5: El efecto de la concentración de cianuro sobre la velocidad de disolución de oro (Marsden & House, 2006).

Barsky, Swainson y Hedley en 1934 determinaron la velocidad de disolución de oro en 0.1% de NaCN, en un volumen de 100 ml de solución a 25°C y variando el volumen de oxígeno, durante 30 minutos, lo cual arrojó como resultado que la velocidad de disolución de oro es directamente proporcional al contenido de oxígeno, tal como se puede observar en la Tabla 1-3 (Misari, 2010).

Tabla 1-3: Efecto del oxígeno sobre la velocidad de disolución de oro (Misari, 2010).

Oxígeno	Velocidad de disolución mg/cm^2/h
0	0.04
9.0	1.03
20.9	2.36
60.1	7.62
99.5	12.62

Temperatura

La velocidad de disolución de oro aumenta con la temperatura, debido al aumento de las actividades y las tasas de difusión de las especies que reaccionan, hasta un máximo de aproximadamente 85°C, dado que por encima de esta temperatura, la disminución de la solubilidad del oxígeno es mayor que los beneficios del aumento de las tasas de actividad y de difusión iónicos. Un aumento de la velocidad de disolución entre 20% a 25% se logra mediante la elevación de la temperatura desde 25°C a 85°C como se puede observar en la Figura 1-6 (Marsden & House, 2006).

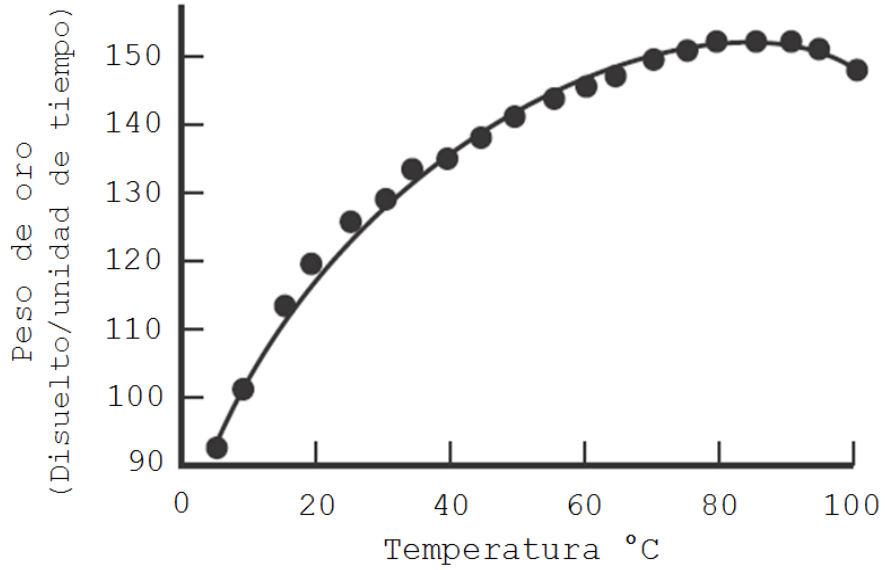

Figura 1-6: Efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución de oro con 0.25% de KCN en solución (Marsden & House, 2006).

Efecto del Eh y el pH

El pH es muy importante para mantener el equilibrio de la reacción de disolución de cianuro, entre el cianuro libre y el ácido cianhídrico. Este equilibrio se logra en un rango de pH entre 10.5 – 11.5, debido a que en pH ácidos se forma acido cianhídrico el cual posee una elevada presión de vapor a temperatura ambiente, permitiendo que se volatilice con facilidad en la superficie de las soluciones, lo que ocasiona pérdidas considerables de cianuro en solución y genera problemas ambientales y de salud debido a su alta toxicidad (Gaviria et al., 2007).

La figura 1-4, representa el diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-CN^--H_2O, el cual indica que la fuerza de conducción electroquímica para la disolución, es decir, el potencial que representa la formación del complejo $Au(CN)_2^-$ se disminuye a valores de pH aproximadamente entre 9 y 12. Como se mencionó anteriormente la cianuración se lleva a cabo en pH alcalino con el fin de evitar la pérdida excesiva de cianuro por hidrólisis, aunque en algunos casos es usado un pH bajo ya sea con el fin de reducir las concentraciones de cianuro en los efluentes del sistema de disolución o para reducir la velocidad de otras reacciones secundarias indeseables, como la disolución de antimonio y arsénico asociados a la mena (Marsden & House, 2006).

Área superficial

Es un parámetro que depende del tamaño de partícula, ya que al ser ésta más pequeña se tiene mayor área superficial expuesta al cianuro, lo cual permite que la reacción de disolución de oro sea más efectiva e incremente su velocidad, ya que hay mayor liberación de oro y/o superficie de partículas de oro presente en el mineral debido a la física de rotura durante la molienda (Marsden & House, 2006). Las partículas de oro libre con granulometrías cercanas a la malla 325 o 45 µm, requieren alrededor de 13 horas para disolverse, mientras que partículas de malla 100 o 150 µm, requieren de un tiempo aproximado de 44 horas, esto de acuerdo los datos reportados por Barsky, donde demostró que la velocidad máxima de disolución es aproximadamente 3.36 µm/h, asumiendo el grano de oro como una partícula similar tridimensionalmente (Gaviria et al., 2007).

Agitación

En la lixiviación de oro con cianuro en condiciones normalmente aplicadas la disolución es por lo general transporte de masa controlado, donde la velocidad de esta depende del espesor de la capa de difusión y las características de mezcla de la solución. La velocidad de disolución es directamente proporcional a la agitación hasta un máximo, donde por encima de éste la agitación tiene poco o ningún beneficio adicional. Se logra disminuir al mínimo el espesor de la capa de difusión maximizando la velocidad de flujo de las partículas sólidas en la solución. En los sistemas de lixiviación en suspensión esto

se consigue mediante la mezcla de sólidos y la solución con aire o por agitación mecánica (Marsden & House, 2006).

Presencia de otros iones metálicos

El oro puro se disuelve mucho más lentamente que el oro aleado con plata u oro que contiene cantidades menores de otros metales. La velocidad de disolución puede ser mejorada significativamente por la presencia de ciertos cationes divalentes, como por ejemplo la presencia de trazas de plomo, mercurio, talio y bismuto, los cuales son usados para despolarizar superficies de oro y prevenir o reducir el efecto de la pasivación, acelerando así la velocidad de lixiviación de oro (Marsden & House, 2006).

Aunque la presencia de iones metálicos no siempre es benéfica, en algunos casos estos pueden intervenir en la selectividad del cianuro, aumentar el consumo de éste y disminuir la velocidad de disolución de oro, debido a que este reactivo también presenta alta afinidad por iones de cobre, hierro, arsénico, plata, antimonio y cinc (Marsden & House, 2006).

Efecto de la alcalinidad sobre la disolución de oro

Las funciones del hidróxido de calcio en la cianuración son las siguientes (Misari, 2010):

- Evita pérdidas de cianuro por hidrólisis.
- Evita pérdidas de cianuro por acción del dióxido de carbono en el aire.
- Descompone los bicarbonatos en el agua antes de ser usados en cianuración.
- Neutraliza los compuestos ácidos tales como sales ferrosas, férricas y sulfato de magnesio en el agua.
- Neutraliza los constituyentes ácidos en el mineral.
- Neutraliza los compuestos ácidos que resultan a partir de la descomposición de varios minerales en soluciones de cianuro.
- Ayuda a la sedimentación de partículas finas de mineral.
- Mejora la extracción cuando se trata de minerales conteniendo, por ejemplo, telururos, los cuales se descomponen más rápidamente a mayores alcalinidades.

1.2.2 Métodos alternativos

La cianuración durante más de un siglo se ha aplicado de forma exitosa en la lixiviación de oro a partir de una amplia variedad de minerales y concentrados, además ha resultado ser un método eficiente y económico. Sin embargo, su principal desventaja es su alta toxicidad y la generación de impactos ambientales asociados con la fuga de compuestos de cianuro en sistemas de aguas subterráneas particularmente cuando en algunas zonas se practica la lixiviación en pilas o la solución usada en un proceso se almacena para posteriormente ser neutralizada. Lo anterior ha llevado que algunos países debido a las preocupaciones medioambientales hayan expedido normas que prohíban la realización de estas prácticas y el uso del cianuro, además existe también la dificultad de recuperar oro a partir de menas refractarias utilizando cianuro. Todo esto ha llevado a que la comunidad científica investigue y desarrolle procesos hidrometalúrgicos alternativos para la disolución de metales preciosos, algunos ejemplos son tiosulfato, tiourea, tiocianato, cloración, entre otras alternativas que puedan competir con la cianuración en aspectos como costos, rendimiento y efectividad para disolver (Avraamides, 1982).

1.2.2.1 Tiosulfato

Desde hace más de 100 años se conoce la capacidad de las especies de tiosulfato para formar complejos estables con el oro, pero sólo hasta finales de 1970 se empezó a investigar seriamente en su uso como una alternativa al cianuro. En la década de 1990 como resultado de un aumento de las preocupaciones sobre el uso del cianuro y su impacto en el medioambiente se intensificó la investigación en todo el mundo en el desarrollo de procesos de lixiviación de oro a base de tiosulfato (Marsden & House, 2006).

El tiosulfato ha sido considerado la alternativa más atractiva al cianuro para lixiviar oro, esto es debido principalmente a su baja toxicidad y su uso potencial en menas con alto contenido de cobre, materiales carbonosos que generan preg-robbing, sulfuros refractarios y los productos de pre tratamiento oxidativo (Aylmore, 2005).

Reacción química y cinética

Las especies de tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) forman complejos estables con oro en soluciones acuosas (Marsden & House, 2006):

$$\mathrm{Au} + 2\mathrm{S_2O_3^{2-}} \leftrightarrow \mathrm{Au(S_2O_3)_2^{3-}} + \mathrm{e^-} \quad (1.16)$$

El oro se disuelve en una solución alcalina de tiosulfato, utilizando como agente oxidante el oxígeno disuelto para formal el complejo con Au^+ (Marsden & House, 2006):

$$4\mathrm{Au} + 8\mathrm{S_2O_3^{2-}} + \mathrm{O_2} + 2\mathrm{H_2O} \leftrightarrow 4\mathrm{Au(S_2O_3)_2^{3-}} + 4\mathrm{OH^-} \quad (1.17)$$

La velocidad de disolución de oro del tiosulfato utilizando como agente oxidante el oxígeno es muy lenta lo cual no justifica su uso comercial. Pero usando como catalizador una combinación de Cu^{2+} con amoniaco se incrementa considerablemente la velocidad de disolución de oro a una tasa comparable con la obtenida por la cianuración (Galindo M., 2013). Como se puede observar en la ecuación (1.18) el amoniaco estabiliza los iones de Cu^{2+} en solución como tetramina de cobre ($Cu(NH_3)_4^{2+}$) (Marsden & House, 2006).

$$\mathrm{Cu^{2+}} + 4\mathrm{NH_3} \leftrightarrow \mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}} \quad (1.18)$$

El oro también forma complejos estables en soluciones con contenido de amoniaco. Por lo tanto en una solución tiosulfato amoniacal, las especies de tiosulfato y amoniaco compiten por la formación de complejos con el oro, como se puede observar en la siguiente ecuación (Marsden & House, 2006):

$$4\mathrm{Au(S_2O_3)_2^{3-}} + 2\mathrm{NH_3} \leftrightarrow \mathrm{Au(NH_3)_2^{+}} + 2\mathrm{S_2O_3^{2-}} \quad (1.19)$$

Los valores de las constantes de estabilidad para la formación de complejos de tiosulfato y amoniaco con el oro son relativamente cercanos, por lo que no se tiene certeza sobre que especie predomina en las condiciones aplicadas para la lixiviación con tiosulfato. En la figura 1-7 se presenta el diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-NH_3-$S_2O_3^{2-}$

-H_2O, donde se puede observar que la disolución ocurre en un amplio rango de valores de pH (Marsden & House, 2006).

Por lo general, la lixiviación con tiosulfato se realiza en valores de pH entre 9 y 11, ya que por debajo de estos valores el complejo que prevalece es la triamina ($Cu(NH_3)_3^+$), la cual como catalizador es una de las especies de cobre menos eficaces. Normalmente, las pruebas de disolución con tiosulfato se llevan a cabo usando una solución con un pH inicial entre 10.5 a 11, debido a que durante la reacción disminuye el pH (Marsden & House, 2006).

El oro es oxidado a Au^+ por efecto del complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$; lo cual permite posteriormente que el tiosulfato se una con los iones de Au+ para formar el complejo $Au(S_2O_3)_2^{3-}$. Dada la oxidación del oro el complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ recibe el electrón liberado y se reduce a $Cu(NH_3)_2^+$, el cual en presencia de $S_2O_3^{2-}$ forma el complejo $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ según la reacción (1.20) (Galindo M., 2013).

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + e^- \leftrightarrow Cu(S_2O_3)_3^{5-} + 4NH_3 \quad (1.20)$$

El sistema de tiosulfato requiere la adición de oxígeno para regenerar las especies oxidantes convirtiendo el $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ a $Cu(N_3H_4)^{2+}$, esto con el fin de asegurar la continuidad del proceso. Sin embargo, no hay una correlación directa entre la cantidad de oxigeno suministrado a la solución de lixiviación y la velocidad de disolución de oro, esto probablemente puede ser atribuido a reacciones de competencia, entre ellas la oxidación de azufre y la oxidación de tiosulfato, además de la oxidación de Cu^+ (Galindo M., 2013).

La lixiviación de oro se produce de acuerdo a la reacción (1.21), el cual es el sistema más reconocido por diversos autores como el más eficiente (Marsden & House, 2006).

$$Au + 5S_2O_3^{2-} + Cu(NH_3)_4^{2+} \leftrightarrow Au(S_2O_3)_2^{3-} + 4NH_3 + Cu(S_2O_3)_3^{5-} \quad (1.21)$$

A pesar de que éste método cuenta con una velocidad de disolución relativamente alta y unos efectos de contaminación muy bajos con respecto a la cianuración, su aplicación en

la industria sigue siendo difícil debido a que el tiosulfato se oxida muy fácil, genera un alto consumo de reactivo y por ende elevados costos de operación.

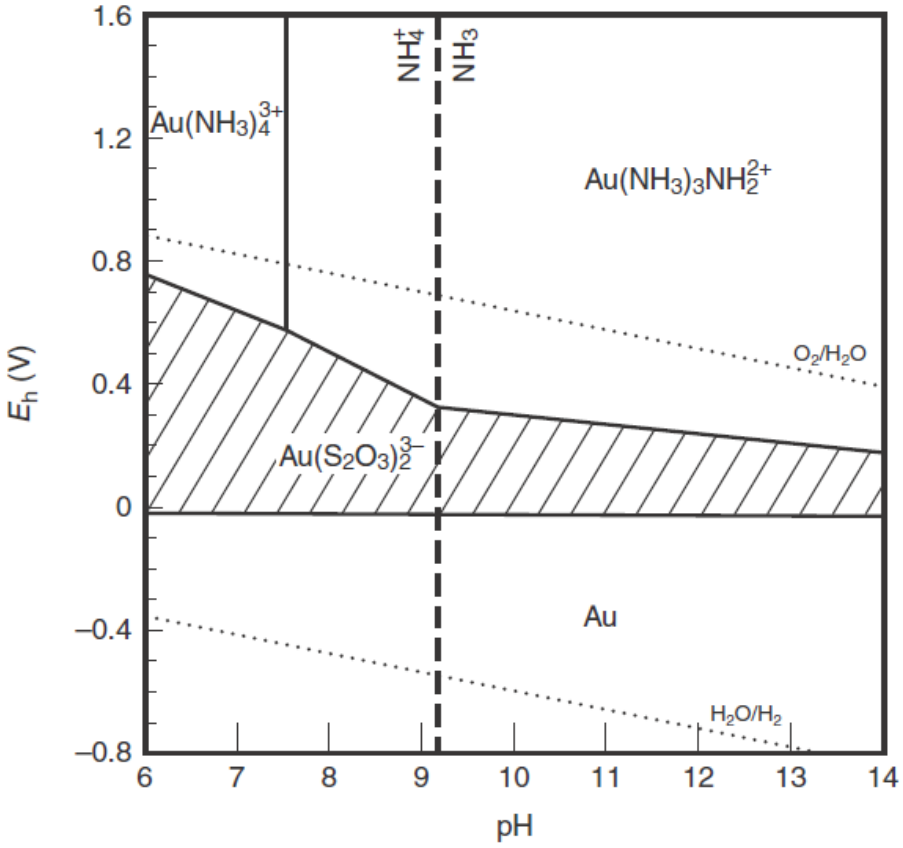

Figura 1-7: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-NH_3-$S_2O_3^{2-}$-H_2O a 25°C, $[Au^+]=10^{-5}$ M, $[Na_2S_2O_3]=0.1$ M, $[NH_3 + NH_4^+]=1$M (Marsden & House, 2006).

1.2.2.2 Tiourea

La tiourea ha sido propuesta como una alternativa para la lixiviación de oro asociado a minerales sulfurosos, cuya fórmula química es $CS(NH_2)_2$. Es considerado un reactivo relativamente no tóxico y más aceptable para el medio ambiente, el cual podría ser una alternativa en lugares donde es restringido el uso de cianuro. Por otro lado, se sospecha que el reactivo es carcinógeno y además de oro y plata, es capaz de disolver metales pesados. La lixiviación se lleva a cabo en medio ácido, por lo cual presenta muchos problemas ambientales similares a la cianuración para la manipulación y eliminación de efluentes (Marsden & House, 2006).

Reacción química y cinética

La tiourea es un compuesto orgánico que se disuelve fácilmente en una solución ácida en una forma molecular estable. La cual tiene la capacidad de disolver oro para formar un complejo estable, como se observa en la siguiente ecuación (Marsden & House, 2006):

$$\mathrm{Au} + 2\mathrm{CS(NH_2)_2} \leftrightarrow \mathrm{Au(CS(NH_2)_2)_2^+} + \mathrm{e^-} \quad (1.22)$$

Pero en estas condiciones la reacción procede con una velocidad muy lenta, por lo que es necesario utilizar oxidantes fuertes, tales como Fe^{3+}, peróxido de hidrogeno o el ozono, con el fin de que la reacción proceda a una velocidad suficiente para lograr la extracción de oro dentro una escala de tiempo adecuada (Marsden & House, 2006). En la práctica, la lixiviación de oro con tiourea se realiza generalmente a concentraciones de tiourea de 0.13 M (10 g/L), la concentración de iones férricos de 0.09 M (5 g/L), con valores de pH entre 1-3 y potenciales entre 0.4 y 0.5 V. La reacción global que describe la disolución de oro en una solución de tiourea e iones férricos es (Aylmore, 2005):

$$\mathrm{Au} + 2\mathrm{CS(NH_2)_2} + \mathrm{Fe^{3+}} \leftrightarrow \mathrm{Au(CS(NH_2)_2)_2^+} + \mathrm{Fe^{2+}} \quad (1.23)$$

Debido al uso de agentes oxidantes fuertes durante la lixiviación se puede dar la degradación de la tiourea a disulfuro de formamidina, esta oxidación es reversible y se puede dominar controlando el potencial de la solución. Esto es muy importante porque éste al no ser estabilizado se descompone de manera irreversible en tiourea, cianamida y azufre. La hidrólisis ácida también forma urea y sulfuro de hidrógeno como se puede observar en las siguientes ecuaciones (Aylmore, 2005):

$$\mathrm{NH_2(NH)CSSC(NH)NH_2} \leftrightarrow \mathrm{CS(NH_2)_2} + \mathrm{S} + \mathrm{CN(NH_2)} \quad (1.24)$$

$$\mathrm{CS(NH_2)_2} + \mathrm{H_2O} \leftrightarrow \mathrm{CO(NH_2)_2} + \mathrm{H_2S} \quad (1.25)$$

Tanto el azufre elemental como el sulfuro de hidrógeno son especies no deseadas durante la lixiviación de oro, ya que se cree que estas dos especies causan una disminución en la velocidad de lixiviación debido a una pasivación de la superficie y a que

el sulfuro de hidrógeno puede provocar una re-precipitación del oro (Aylmore, 2005). La descomposición de la tiourea se puede de cierta manera estabilizar por la introducción de dióxido de azufre a la solución, el cual se añade en forma de bisulfito de sodio. Esto logra parcialmente invertir la reacción de oxidación de tiourea antes de que el disulfuro de formamidina se oxide más a azufre elemental (Marsden & House, 2006).

En la lixiviación de tiourea se encuentra limitado el pH al que se puede llevar a cabo en el extremo superior debido a (Marsden & House, 2006):

- Por encima de pH 3 se da la precipitación de Fe^{3+}.
- En pH superior de 3.5 a 4 se da un fuerte aumento en la cinética de oxidación de tiourea.

En soluciones de tiourea la tasa de lixiviación es mucho más rápida que la disolución con cianuro. En soluciones ácidas de tiourea la velocidad de disolución de oro es controlada normalmente por la difusión de los reactivos sobre la superficie de oro, lo cual se relaciona con las concentraciones de Fe^{3+}, disulfuro de formamidina y especies de tiourea. El disulfuro de formamidina juega un papel importante en la cinética de lixiviación con tiourea, debido a que se logra una cinética óptima cuando aproximadamente la mitad de la tiourea presente en la solución se convierte a esta especie (Marsden & House, 2006).

Entre algunas desventajas que presenta la tiourea están el alto costo del reactivo respecto al cianuro, además se requiere de un control preciso para evitar la descomposición del reactivo, y no existe tecnología integral asociada para la recuperación del oro. Todo lo anterior hace que en un futuro cercano sea difícil ver la como un reemplazo para el cianuro (Galindo M., 2013).

1.2.2.3 Tiocianato

El oro se disuelve en soluciones acidificadas de tiocianato (SCN^-) para formar complejos tanto con Au^+ como con Au^{3+}, esto en función del potencial de disolución (Marsden & House, 2006):

$$Au + 2SCN^- \leftrightarrow Au(SCN)_2^- + e^-; \qquad E°= +0.662\ (V) \qquad (1.26)$$

$$Au + 4SCN^- \leftrightarrow Au(SCN)_4^- + 3e^-; \qquad E°= +0.662\ (V) \qquad (1.27)$$

Las constantes de estabilidad para los dos complejos, $Au(SCN)_2^-$ y $Au(SCN)_4^-$, son aproximadamente 10^{17} y 10^{42} respectivamente, siendo el complejo $Au(SCN)_4^-$ el más estable (Marsden & House, 2006).

El Fe^{3+} es el oxidante más adecuado para la reacción ya que la cinética de disolución es muy lenta si se utiliza como oxidante el oxígeno y no se puede utilizar peróxido de hidrógeno debido a que este oxida muy rápido a el tiocianato (Marsden & House, 2006).

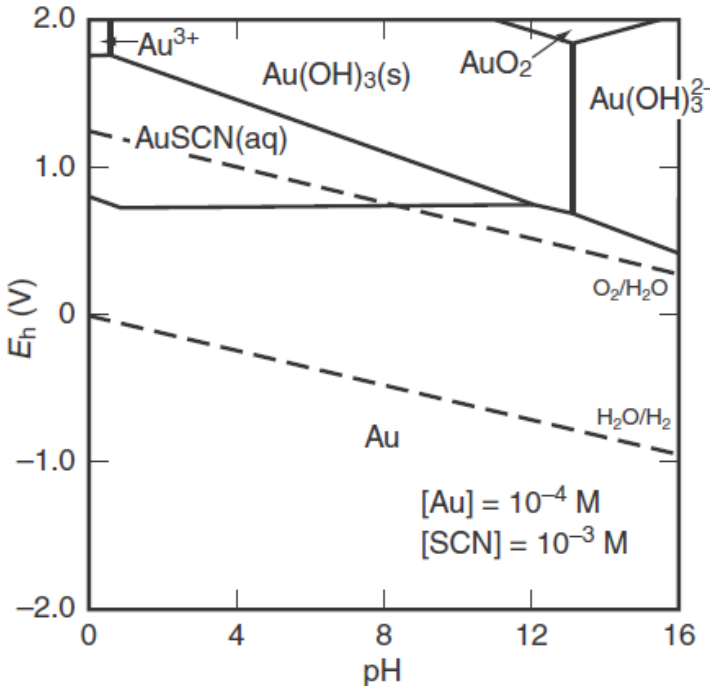

Figura 1-8: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-SCN-H_2O a 25°C, [Au]=10^{-4} M, [SCN]=10^{-3} M. (Marsden & House, 2006).

En un pH por encima de 3 el Fe^{3+} por hidrólisis se precipita. Por lo tanto, el pH óptimo para la lixiviación de oro con tiocianato es un rango de 1.5 a 2.5 (Marsden & House, 2006).

El tiocianato además de ser destruido por la oxidación durante la lixiviación, también se conoce que puede formar complejos con varios cationes metálicos, entre ellos el cobre con quien forma un precipitado en la solución y los complejos férricos. Aunque es posible recircular el tiocianato en los complejos de hierro, el tiocianato en los precipitados de los complejos formados con cobre se perdería del circuito. Por lo que se puede esperar que los consumos de reactivos en menas con contenido de cobre fueran significativos (Aylmore, 2005).

La tasa de disolución de oro se incrementa con el aumento de concentración de tiocianato y, en menor medida, con el aumento de concentración de Fe^{3+}. Concentraciones de tiocianato de 0,5 a 5 g/L (0.01 a 0.10 M) y Fe^{3+} en concentraciones de 6 a 12 g/L (0.1 a 0.2 M) se han utilizado en las pruebas de lixiviación en columna a escala laboratorio y trabajo piloto a pequeña escala. Debido a que el consumo de tiocianato aumenta con la concentración de tiocianato, es importante mantener una concentración suficiente de tiocianato para la eficaz disolución de oro, pero no en exceso. El oxidante Fe^{3+}, debe ser regenerado, y esto se puede lograr usando aire y / o oxígeno o por otros medios (Marsden & House, 2006).

El aumento de la temperatura incrementa la velocidad de disolución de oro, pero también aumenta significativamente la tasa de consumo de tiocianato, y, en vista de los altos consumos de reactivos incluso a temperaturas ambiente, elevando la temperatura de lixiviación, no es probable que sea una opción viable. Ha sido reportada una caída significativa en la extracción de oro cuando se utiliza tiocianato a temperaturas mayores a 40 ° C, probablemente debido al aumento de la oxidación de tiocianato (Marsden & House, 2006).

La solución ácida de tiocianato se muestra como una posible alternativa al cianuro para la lixiviación de oro, es necesario más trabajo para optimizar las condiciones de operación y minimizar el consumo de reactivo (Marsden & House, 2006).

1.2.2.4 Amoníaco

El oro es disuelto en presencia de una solución acuosa amoniacal y de un agente oxidante adecuado, tal como oxígeno, hipoclorito, peróxido de hidrógeno o bromo. La disolución procede a través de la formación de complejos con especies de Au^{+}, ($Au(NH3)_2^{+}$), a una forma potencialmente estable de complejo amina Au^{3+}, esto depende del potencial con el que procede la solución, como se observa en la ecuación (Marsden & House, 2006):

$$\mathrm{Au} + 2\mathrm{NH_3} \leftrightarrow \mathrm{Au(NH_3)_4^+} + \mathrm{e^-} \tag{1.28}$$

En el caso en que se utiliza oxígeno como oxidante, es necesario utilizar altas concentraciones de amoníaco de 2 a 8 M y aplicar temperaturas mayor a 100 ° C, para que la reacción proceda a una cinética aceptable (Marsden & House, 2006). A temperatura ambiente se pasiva el oro y sólo se observa disolución de oro en soluciones de amoniaco por encima de 80 °C. El Cu^{2+} es el oxidante más eficaz para la disolución de oro en soluciones amoniacales como se presenta en la siguiente reacción (Aylmore, 2005):

$$\mathrm{Au} + \mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}} \leftrightarrow \mathrm{Au(NH_3)_2^+} + \mathrm{Cu(NH_3)_2^+} \tag{1.29}$$

Aumentando las concentraciones de amoníaco y cobre se aumenta la velocidad de disolución de oro, bajo la condición de que haya suficiente amoniaco para formar complejo con el cobre. Alrededor de 9.5 serían las condiciones óptimas de pH para generar una cinética de disolución eficiente (Marsden & House, 2006).

Para menas con contenido de cobre y oro se ha propuesto para la lixiviación de oro el uso de mezclas acuosas de amoníaco-cianuro, con Cu^{2+} y oxígeno como oxidante. Se ha planteado que el amoníaco interrumpe la pasivación en la superficie de oro, así como la catálisis de oxidación de las especies de Cu^{+} a Cu^{2+}. En este proceso la eficacia de la lixiviación de oro es muy sensible a las condiciones de la solución, ya que tanto las concentraciones de cianuro, amoníaco y cobre, así como el pH de la solución tienen un impacto sobre la velocidad de disolución de oro y la recuperación, por lo que es

necesario optimizar las concentraciones de cada uno para maximizar la extracción de oro (Marsden & House, 2006).

Los costos son el factor limitante en la implementación de la lixiviación de oro con amoníaco, debido a que se requieren altas concentraciones de reactivo, altas presiones y temperatura. Lo cual solo lo hace viable en algunos casos como catalizadores o concentrados de grado muy alto (Aylmore, 2005).

1.2.2.5 Cloración

A mediados del siglo XIX la cloración era el sistema estándar de lixiviación de oro, antes de la implementación del cianuro. El cual era utilizado para el tratamiento de minerales que contenían oro fino y oro asociado a sulfuros, que no era posible recuperar por métodos gravimétricos o por fundición. Este método ha sido generalmente sustituido por la cianuración, aunque se ha propuesto como alternativa para el tratamiento de menas refractarias y carbonosas. (Marsden & House, 2006). En minerales completamente oxidados los procesos de lixiviación con cloruro tienen una gran ventaja en aplicaciones donde se requiere una alta cinética de disolución de oro (Aylmore, 2005).

Las principales desventajas de la cloración que dieron lugar a su sustitución por la cianuración son (Avraamides, 1982):

- La disolución preferencial de metales base asociado a sulfuros.
- La incapacidad de lidiar con el contenido de plata asociado a menas de oro.

Sus principales ventajas son (Avraamides, 1982):

- Una mayor tasa de lixiviación de oro que el cianuro.
- Menas con material carbonáceo son más susceptibles a la cloración.
- Menas de oro lavadas con ácido no necesitan ser neutralizadas antes de lixiviar.
- El precio actual del cloro es menor que el de cianuro.

Reacción química y cinética

El oro se disuelve en soluciones de cloruro (Cl^-) para formar complejos tanto con Au^+ como con Au^{3+}, esto en función del potencial de disolución (Marsden & House, 2006):

$$Au + 2Cl^- \leftrightarrow AuCl_2^- + e^-; \qquad E°= +1.113\ (V) \qquad (1.30)$$

$$Au + 4Cl^- \leftrightarrow AuCl_4^- + 3e^-; \qquad E°= +0.994\ (V) \qquad (1.31)$$

El complejo de Au^{3+} es más estable que la especie de Au^+. La oxidación sólo se producirá por encima de aproximadamente 1.2 V, por lo que es necesario un agente oxidante fuerte, como por ejemplo cloro, ozono o iones clorato, para disolver el oro a una cinética razonable. Los equilibrios de soluciones correspondientes se muestran en el diagrama Eh-pH para el sistema de Au-Cl-H_2O representado en la figura 1-9 (Marsden & House, 2006).

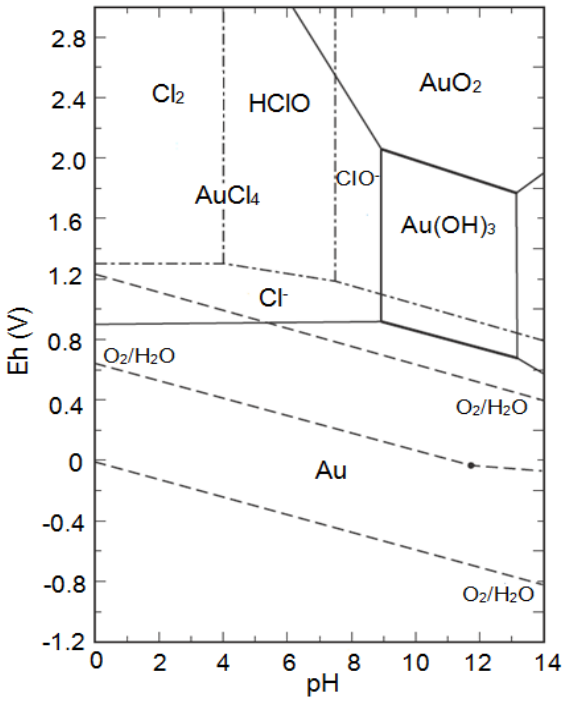

Figura 1-9: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-Cl-H_2O a 25°C, $[Au^{3+}]=10^{-2}$ M, [Cl-]=2 M, pCl_2=0.1 atm, $[HClO^-] = [Cl^-] = 6 \times 10^{-3}$ M, $pO_2 = pH_2 = 1$ atm. (Marsden & House, 2006).

En este método el cloro es el oxidante más adecuado, puesto que también permite suministrar los iones de cloruro para la disolución de oro, además de las especies hipocloroso que son fuertemente oxidantes. El ácido nítrico también es un oxidante fuerte para disolver el oro en medios clorurados, esta combinación se aplica en una técnica establecida para el análisis de oro, a la cual se le conoce como agua regia (Marsden & House, 2006).

Se ha demostrado que la cinética de disolución de oro en soluciones de cloruro es proporcional a la concentración de iones de cloruro. Experimentalmente, el transporte de masa de los iones de cloruro a la superficie de oro es el paso determinante de la velocidad. Las altas concentraciones de cloro-cloruro y el aumento de la temperatura maximizan la velocidad de transporte de masa de iones cloruro (Marsden & House, 2006). Yen (Yen et al, 1990) y Tran (Tran et al, 1992) evaluaron la disolución de oro en medios clorurados, usando como oxidante hipoclorito. La tasa de disolución de oro en diferentes mezclas de cloruro-hipoclorito fue alrededor de 20 mg/cm^2/h, la cual fue mucho más rápida que la velocidad alcanzada por ensayos de cianuración en condiciones similares, la cual fue aproximadamente 2.5 mg/cm^2/h (Aylmore, 2005).

En presencia de materiales sulfurosos o metales, el complejo de oro disuelto es inestable y re-precipita, lo cual limita la aplicación de los sistemas de cloro-cloruro a la extracción de oro a partir de materiales oxidados. En minerales con alto contenido de plata, la disolución se da lentamente en soluciones cloruro, debido a la pasivación que se genera por la formación de una película insoluble de cloruro de plata. Por lo tanto, es necesario concentraciones de cloruro más altas para solubilizar el cloruro de plata (Aylmore, 2005).

1.2.2.6 Iodo y Bromo

Además de cloro-cloruro, otros sistemas de haluros, como son el caso de bromo-bromuro, Iodo-Ioduro, y bromo-cloruro, son capaces de disolver el oro a tasas muy rápidas y formar complejos estables, como se observa en las siguientes ecuaciones (Marsden & House, 2006):

$$\mathrm{Au} + 2\mathrm{Br}^- + \mathrm{Br}_2 \leftrightarrow \mathrm{AuBr}_4^- + \mathrm{e}^-; \quad (1.32)$$

$$Au + 2I^- + I_2 \leftrightarrow AuI_4^- + e^-; \quad (1.33)$$

Para bromo-bromuro se demostró que la disolución de oro está en función de la relación de éste sistema y los minerales asociados al oro. La presencia de sulfatos de cobre, cinc y aluminio no generan ningún efecto en la disolución, en cambio el Fe^{2+} y Mn^{2+} se oxidan y consumen bromo. Debido a esto y a problemas asociados con la alta presión de vapor y las reacciones corrosivas del bromo ha sido necesario evaluar oxidantes alternativos, tales como ion férrico, peróxido de hidrógeno y el hipoclorito de sodio (Aylmore, 2005).

Los sistemas de haluros son fuertemente oxidantes, además poseen velocidades de disolución típicamente mayores que las logradas con cianuro y el oxígeno a condición estándar. Adicionalmente, tienen la capacidad de disolver muchos minerales de sulfuro, y se ha implementado comercialmente a pequeña escala solución de bromo-cloruro para la lixiviación de oro contenido en minerales refractarios. La velocidad de disolución de oro en los sistemas de haluros es fuertemente dependiente de la concentración del solvente y el oxidante, también se puede aumentar significativamente ésta velocidad a temperaturas entre 150 ° C a 180 ° C (Marsden & House, 2006).

La aplicación comercial de soluciones de bromo y Iodo para la lixiviación de oro es limitado, debido al alto costo de los reactivos, la alta inversión en la infraestructura necesaria para resistir las condiciones severas del proceso, la higiene industrial y los problemas de salud asociados a su manipulación y los gases generados durante la lixiviación (Marsden & House, 2006).

1.2.2.7 Fito disolución y biolixiviación

La capacidad de algunas plantas por absorber el oro ha sido estudiada por los científicos durante más de 100 años. Malte-Brun en 1824 reportó la presencia de oro en la ceniza de madera (Anderson et al, 1998). El mecanismo de absorción de oro por las plantas es un fenómeno bastante complejo y el cual contiene varios pasos, los cuales son (Sheoran et al., 2009):

1. Solubilización del metal contenido en la matriz del suelo: Las plantas por medio de la raíz segregan diversos ligandos, como son el caso de ácidos orgánicos, compuestos quelantes de metales y enzimas. Los cuales aumentan la biodisponibilidad de los metales en la solución.

2. Absorción en la raíz y transporte a través del tallo: Los metales solubles entrar a la raíz a través del espacio entre las células, los cuales ascienden por la planta a través del xilema, el cual el flujo de la savia transportará los metales a los brotes.

3. Desintoxicación y secuestro del oro: El metal podría ser convertido a una forma menos tóxica mediante la formación de complejos con el ácido orgánico. Una vez realizado este proceso los metales se almacenan en localizaciones celulares como trichone, la epidermis, mesófilo, pared celular, entre otros, donde el metal no pueda dañar los procesos celulares vitales. En la vacuola vegetal por lo general se produce el secuestro de metales mediante la unión a proteínas, las cuales juegan un papel importante en el secuestro, mejoran la tolerancia y acumulación de los metales.

Algunos metales como el oro, la plata y el plomo son relativamente inmóviles e insolubles en los suelos y no entran fácilmente a fase acuosa. El oro presente en minerales y suelos se puede solubilizar por medio de plantas cianogénicas y actividad microbiana. Plantas cianogénicas como el laurel cerezo (*Prunus laurocerasus*), el maíz (*Zea mays*), la cebada (*Hordeum* vulgare), menta acuática (Mentha acuático), pantano de cardo (*Cirsium palustre*) y ranúnculo de agua (*aquatilis Ranunculus*) producen cianuro libre por hidrólisis de los glucósidos cianogénicos dentro de sus tejidos y este es liberado por medio de las raíz o por la descomposición de hojarasca, el cual solubiliza el oro presente en el suelo. También algunas plantas tienen la capacidad exudar ácido a través de la raíz que pueden tener un efecto sobre el pH del suelo adyacente a las raíces, y por lo tanto afectar la absorción de oro (Sheoran et al., 2013).

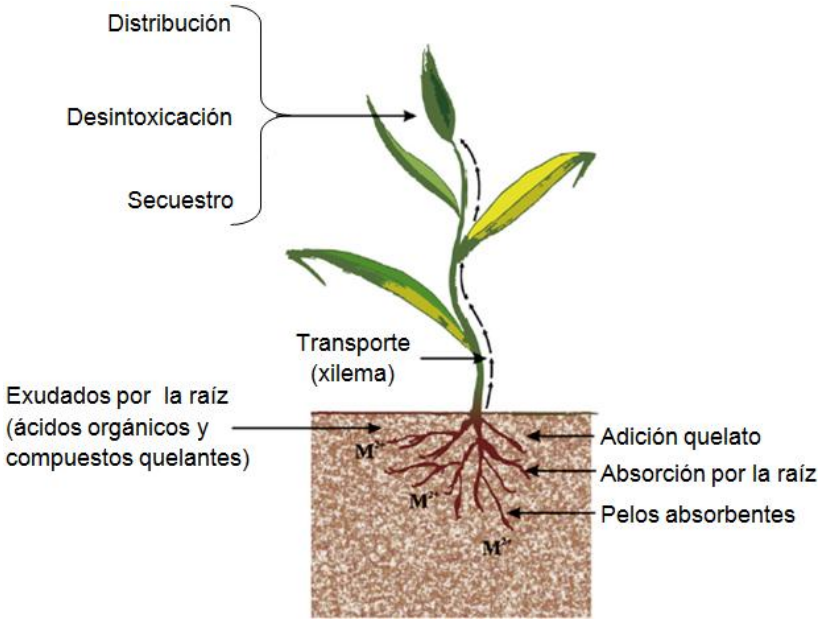

Figura 1-10: Mecanismo de disolución y captación de oro (Sheoran et al., 2013).

Desde que se descubrió que las plantas podrían ser inducidas a acumular oro del suelo irrigando reactivos como cianuro, tiosulfato, tiourea y tiocianato, se han reportado múltiples investigaciones sobre la recuperación de oro en depósitos de bajo tenor; algunas de ellas son: (Anderson et al, 1998), (Corral et al, 2012), (Anderson et al, 2005), (Anderson et al, 1999), (Ebbs et al, 2010), (Harris et al, 2009), (Corral et al, 2011), (Ebbs et al, 2011), (Brooks et al, 1998).

Algunas plantas no tienen la capacidad de generar cianuro, pero logran acumular oro. Esto es debido a la influencia de la actividad microbiana en la disolución de oro, la cual depende de la capacidad de los microorganismos para promover la oxidación mediante la producción de peróxidos y de generar ligandos capaces de estabilizar los iones de oro, tales como aminoácidos, péptidos, proteínas y ácidos orgánicos que son producidos y excretados por las bacterias durante su metabolismo (Groudev et al, 1993). Bacterias aisladas de los depósitos auríferos han demostrado poder liberar grandes cantidades de ácidos aspártico y glutámico en el medio ambiente. Además, también se ha investigado de otros metabolitos orgánicos tales como el ácido nucleico, pirúvico, láctico, oxálico, fórmico y acético que al ser liberado en el medio ambiente, pueden formar complejos estables con el oro (Sheoran, et al., 2013).

Aminoácidos producidos por microorganismos heterótrofos como *Bacillus, B. alvei, B. megaterium, B. mesentericus, Serratia marcescens, P. fluorescens y P. liquefaciens,* pueden formar complejos estables con el oro (Kaksonen et al, 2014). En medio alcalino aminoácidos como glicina, alanina, valina y fenilalanina forman complejos en los que la coordinación aminoácido-oro se efectúa a través del átomo de nitrógeno del grupo amino y el átomo de oxígeno en el grupo carboxilo. La capacidad de formar complejos aminoácido-Au^{+} y la estabilidad de estos varía con sus potenciales redox. De acuerdo a esto se puede clasificar de la siguiente manera: cisteína>histidina>asparagina>metionina>glicina, alanina y fenilalanina (Korobushkina et al, 1983).

Desde Korobushkina y otros (1974) que reportaron la disolución bacteriana de oro por fracciones de aminoácidos obteniendo soluciones con un contenido de hasta 14 a 15 mg/L en 20 días y una concentración máxima alcanzada de 35 mg/L, Se han realizado numerosas investigaciones sobre la disolución de oro por microorganismos y los productos de su metabolismo; algunas de ellas son: (Groudev et al, 1993), (Reith & McPhail, 2006), (Savvaidis et al, 1998), (Reith et al, 2007).

Otro posible mecanismo para la disolución de oro en suelos de bajos tenores está vinculado a la actividad de microbiana cianogénica tales como *Chromobacterium violaceum*. Plantas y hongos superiores se le han atribuido la producción de cianuro y exudación de éste en los suelos, pero también se han reportado generación por bacterias del suelo como son el caso de *P. fluorescens, P. aeruginosa, P. putida, P. syringae y B. megaterium*, que producen cianuro a través la síntesis de HCN. La glicina es un precursor metabólico común para la producción microbiana de cianuro (Sheoran, et al., 2013).

Bacterias quimiolitoautotróficas de hierro y bacterias oxidantes de azufre tales como *Acidithiobacillus ferrooxidans* y A*. thiooxidans*, en entornos áridos superficiales forman biopelículas sobre los sulfuros metálicos, proporcionando de este modo espacios de reacción para la oxidación de sulfuro, ácido sulfúrico durante un ataque de hidrólisis de protones, Fe^{3+} en estado reactivo y algunas excretan tiosulfato. Las altas concentraciones de Fe^{3+} y los protones entonces atacan a los enlaces de valencia de los

sulfuros, que se degradan por el tiosulfato. La oxidación de minerales de sulfuro también conduce a la liberación de metales asociados en el medio ambiente, generándose en presencia de oxígeno la oxidación del oro y posterior formación del complejo, como se puede observar en las siguientes ecuaciones (Sheoran, et al., 2013):

$$2\mathrm{FeAsS(Au)} + 7\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H_2O} + \mathrm{H_2SO_4} \leftrightarrow \mathrm{Fe_2(SO_4)_3} + 2\mathrm{H_3AsO_4} + \mathrm{Au} \quad (1.34)$$

$$\mathrm{Au} + 1/4\,\mathrm{O_2} + \mathrm{H^+} + 2\mathrm{S_2O_3^{2-}} \leftrightarrow [\mathrm{Au(S_2O_3)_2^{3-}}] + 1/2\,\mathrm{H_2O} \quad (1.35)$$

1.2.2.8 Solventes orgánicos

Se ha reportado que los solventes orgánicos tienen la capacidad de formar complejos estables con el oro, por lo cual estos reactivos se han convertido en una interesante alternativa a la cianuración. Avraamides (1982) planteó como método alternativo a la cianuración la disolución de oro con nitrilos orgánicos, donde afirma que en soluciones acuosas alcalinas los nitrilos orgánicos son capaces de disolver el oro en presencia de aire, con velocidad de disolución muy similar al proceso tradicional de cianuración, aunque argumenta que el mecanismo de cómo ocurre la reacción se desconoce. Sin embargo, Sandgren y Murphy (1993) evaluaron la eficacia en la lixiviación de oro de tres compuestos de nitrilos orgánicos. Los compuestos orgánicos examinados fueron malononitrilo ($CH_2(CN)_2$), acetonitrilo (CH_3CN) y cianoacetamida ($CNCH_2CONH_2$), los cuales fueron probados en menas de oro asociadas a óxidos, minerales carbonosos y sulfuros, obteniendo como resultados para los casos de acetonitrilo y cianoacetamida que estos fueron muy poco eficaces en la lixiviación de oro, mientras que el malononitrilo fue el más eficiente de los lixiviantes orgánicos, obteniendo para las tres menas extracciones muy similares a las del cianuro de sodio.

Vlassopouloss y otros (1990) evaluaron la solubilidad de Au a 25 °C en soluciones acuosas en presencia de varios ligandos orgánicos, los cuales fueron acetato, benzoato, oxalato, ftalato, salicilato y tiosalicilato. Estos como análogos simples de restos de ácidos húmicos fueron elegidos con el fin de modelar la formación de complejos de Au con ácidos húmicos y fúlvicos en aguas naturales. Con los primeros cinco ligandos con una concentración a 0.1 M se obtuvo solubilidades de oro por debajo de 25 µg/L, mientras en

las soluciones tiosalicilato a una concentración a 0.45 M se obtuvo una concentración máxima de oro de 680 mg/L.

Se han evaluado sistemas de extracción de Au^{3+} con disolventes en medio clorhídrico, aminas y derivados organofosforados neutros, en el cual implementaron una amina terciaria (Hostarex A-327), una amina secundaria (Amberlite LA-2) y una amina primaria (Primene 81R), siendo estas efectivas en la disolución de oro, donde dicha extracción se encuentra influenciada por la temperatura, la concentración inicial del metal y de ácido y la concentración de amina. También analizaron experimentalmente la extracción de Au^{+} con cianuro y la amina primaria (Primene 81R) donde emplearon óxidos de fosfina (Cyanex 923 y Cyanex 921) mostrando que este sistema de extracción está muy influenciado por el pH, la temperatura, la naturaleza del diluyente de la fase orgánica y la concentración del agente de extracción (Caravaca Moreno et al., 1993).

Kaluram y otros (2015) proponen un nuevo método para la extracción de Au^{3+} con concentración de nivel de microgramos, en medio ácido, utilizando ácido clorhídrico con 4-(4-amino metoxibencilideno)-5-metil-4H-1, 2,4-triazol-3-tiol (MBIMTT) disuelto en cloroformo como un extractante. Varias investigaciones han planteado sistemas para la extracción de Au^{3+} en medio clorhídrico con aminas, estudiando diferentes condiciones de reacción y evaluando como variable de respuesta el porcentaje de extracción de oro, el cual obtuvieron valores variables según las variables de operación y las aminas utilizadas, algunas de ellas son (Glisic et al, 2010), (Vidhate et al, 2015), (Bulgariu & Bulgariu, 2011), (Lu et al, 2011), (Narita et al, 2006).

Se ha demostrado que en soluciones alcalinas que contienen tiosulfato y aminoácidos se logra lixiviar el oro de manera eficiente a partir de minerales de óxido. En presencia de los aminoácidos la cinética de reacción y extracción final de oro son similares a los obtenidos por soluciones con sólo tiosulfato. Sin embargo, las concentraciones óptimas y el consumo global de tiosulfato son más bajos en soluciones con aminoácidos que en las que no los contienen (Groudev, Groudeva, & Spasova, 1994). En soluciones de tiosulfato amoniacal los aminoácidos forman complejos más estables con iones cúpricos que el amoniaco, lo cual disminuye el consumo de tiosulfato debido la reducción de la interacción entre el tiosulfato y los complejos de cobre (Feng & Deventer, 2014). Se ha planteado es el uso de tiosulfato y sales orgánicas como los politionatos, el cual es

propuesto como una posible alternativa a la cianuración, ya que la producción de los politianatos no es tóxica (Smolyaninov, Shekhvatova, & Vainshtein, 2014).

Se ha estudiado la lixiviación de oro usando soluciones alcalinas de peróxido de hidrógeno-aminoácidos a bajas concentraciones. Encontrando que el calentamiento de la solución de lixiviación entre 40° y 60°C, el aumento de la concentración de peróxido, los aminoácidos y el pH mejoran significativamente la disolución de oro. Se obtuvo con glicina la más alta disolución de oro en comparación que con histidina y alanina, evidenciando que la presencia de iones Cu^{2+} en soluciones de glicina-peróxido mejora la disolución de oro. La estequiometria de este proceso de disolución se describe en la siguiente ecuación (Eksteen & Oraby, 2015):

$$4Au + 8NH_2CH_2COOH + 4NaOH + O_2 \leftrightarrow 4Na[Au(NH_2CH_2COO)_2] + 6H_2O \qquad (1.36)$$

En una solución que contiene glicina a 0.5 M y 1% de peróxido de hidrógeno a un pH de 11 se encontró que después de 48 horas la tasa de lixiviación de oro era 0.322 mol/m^2s, la cual es comparable a la tasa de lixiviación de oro en tiosulfato-EDTA después de 6 días. También se evidenció que en este tipo de soluciones la velocidad de lixiviación de oro de una aleación oro y plata es aproximadamente 6 veces mayor que la tasa de oro puro (Eksteen & Oraby, 2015).

A pesar de que la glicina puede disolver el oro éste presenta mayor afinidad por el cobre, por lo que se ha evaluado la combinación cianuro-glicina con el fin de recuperar oro en menas con alto contenido de cobre, obteniendo como resultado que la presencia de éste mejora significativamente la velocidad de disolución de oro en soluciones que contienen especies de cobre. La tasa de disolución de oro en un sistema Cu-CN-glicina es aproximadamente 6.5 veces mayor que la velocidad de disolución de oro en la cianuración convencional, éste comportamiento se mantiene hasta una concentración de glicina de 1 g/L y pH 12, por encima de estos valores genera un efecto adverso (Eksteen & Oraby, 2015).

Como se ha mostrado en éste trabajo de investigación en la actualidad se han desarrollado distintos métodos alternativos a la cianuración con el fin de disminuir el

impacto ambiental causado por su manejo inadecuado y a su vez poder mejorar la recuperación de oro en menas refractarias, algunos de estos métodos cuentan con un mayor desarrollo e investigación como es el caso de la familia de los solventes sulfurados (tiosulfato, tiourea y tiocianato), la familia de los haluros (cloración, yodo y bromo) y amoníaco, obteniendo con estos recuperación y velocidades de disolución muy similares a la cianuración, a pesar de esto ninguno de ellos ha podido implementarse en la industria debido a la dificultad de controlar algunas condiciones a escala industrial y que algunos caso los costos de operación son relativamente altos. Otras alternativas son la disolución por medio de solventes orgánicos y la fito-disolución, las cuales se están convirtiendo en las propuestas más atractiva que permita recuperar oro refractario y de bajos tenores, y a su vez disminuya el impacto ambiental, mejore la percepción social y conlleve a que la industria minera de oro sea sostenible.

2. Desarrollo Experimental

Con base en la revisión de la literatura adelantada, se propuso desarrollar el proceso mostrado en el diagrama de flujo de la Figura 2-1. El proceso propuesto permitió evaluar la extracción de oro utilizando solventes orgánicos como un método alternativo a la cianuración convencional.

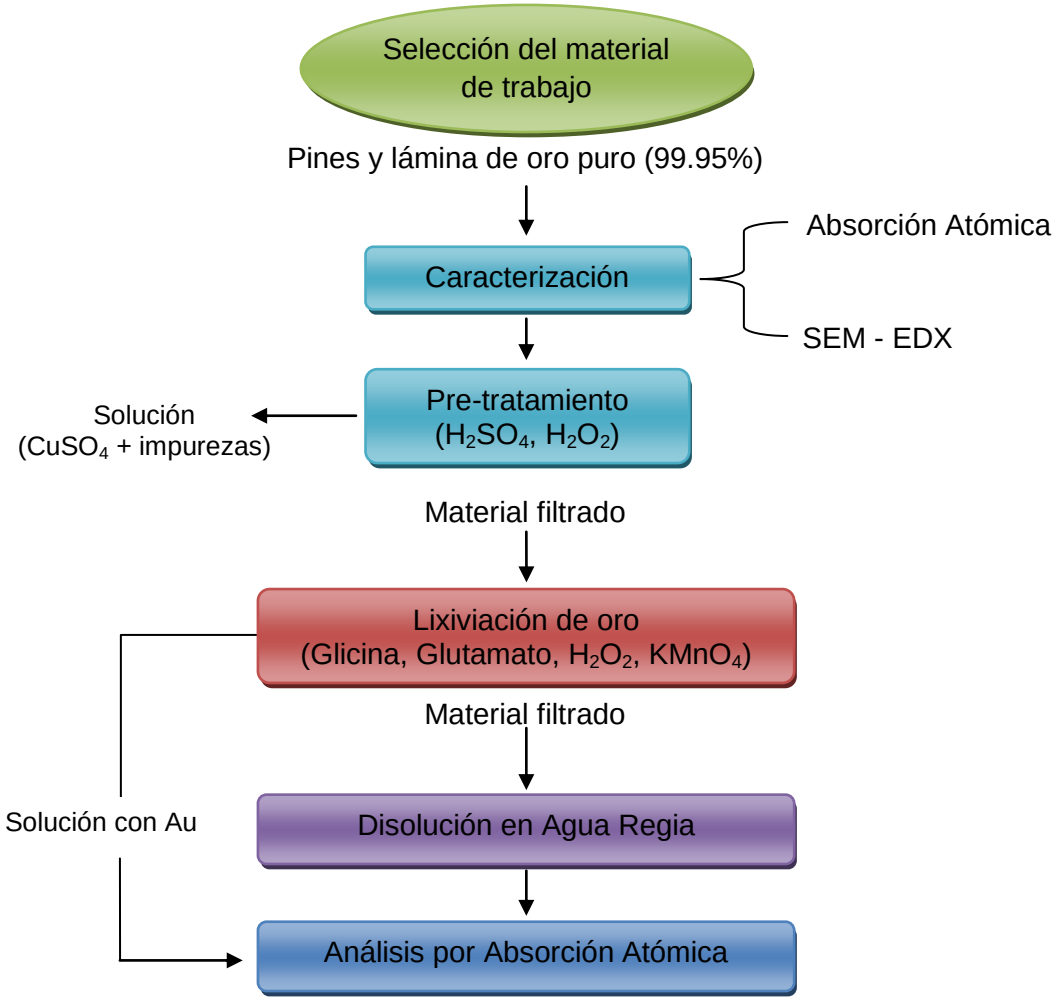

Figura 2-1: Diagrama de flujo de la metodología desarrollada.

2.1 Materiales

Con el fin de evitar los efectos de la difusión en los poros del mineral y poder evaluar la disolución de oro con solventes orgánicos se decidió trabajar con oro puro y en aleación, por lo que se utilizó pines de contactos eléctricos y láminas de oro para realizar los ensayos de lixiviación.

2.1.1 Pines

Con éste material se llevaron a cabo las pruebas de lixiviación con reactivos orgánicos, este material corresponde a contactos eléctricos que se caracterizan por estar compuestos por una aleación de metales con un recubrimiento o baño de oro. Por lo tanto, estos pines debido a sus características y a su relativo bajo costo se convirtieron en el material ideal para evaluar el mecanismo y las condiciones en las que se da la disolución de oro en una solución acuosa, utilizando reactivos orgánicos, como alternativa a la cianuración.

Figura 2-2: Pines utilizados como material de trabajo en las pruebas de lixiviación.

2.1.2 Lámina de oro

Con el fin de estudiar la lixiviación de oro y comparar el resultados con los obtenidos en las lixiviaciones usando los pines, se realizó una prueba usando dos muestras cortadas de una lámina de oro con 99.95% de pureza (Sigma-Aldrich).

Figura 2-3: Lámina de oro utilizada en algunas pruebas de lixiviación (Sigma-Aldrich) .

2.1.3 Reactivos Químicos

Los reactivos orgánicos y agentes oxidantes utilizados en el presente trabajo, fueron de grado reactivo. Se emplearon glicina y glutamato monosódico como solventes orgánicos, peróxido de hidrógeno (30% w/v) y permanganato de potasio como agentes oxidantes. La selección de estos reactivos se basó en la revisión bibliográfica (Aylmore, 2005) (Eksteen & Oraby, 2015), su fácil consecución, bajo costo económico y ensayos preliminares. Para el ajuste de pH se utilizó NaOH grado analítico.

Figura 2-4: Solventes orgánicos utilizados en las pruebas de lixiviación.

2.2 Caracterización del material de trabajo

Las principales técnicas de caracterización utilizadas para el material de trabajo fueron:

- **Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido:** esta técnica permitió la caracterización inicial de los pines seleccionados, con el fin de determinar los elementos químicos presentes y su distribución, esto se realizó basados en la norma ASTM E1508–98. Estos análisis fueron realizados en un microscopio electrónico de barrido ZEISS EVO MA10 del Laboratorio del grupo de Tribología y superficies de la Universidad Nacional – Sede Medellín, Facultad de Minas.

Figura 2-5: Microscopio electrónico de barrido utilizado en la caracterización.

- **Espectrofotometría de absorción atómica:** esta es una técnica de caracterización que permite determinar la concentración de uno o varios elementos particular en una muestra líquida; puede determinar más de 70 elementos diferentes. Con el fin de determinar la composición química de los pines, en este trabajo se disolvió una muestra de estos en una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico (Agua Regia) y posteriormente se analizó la composición elemental por éste método en un Varian SpectrAA 220fs.

Figura 2-6: Espectrofotómetro de absorción atómica utilizado en la caracterización.

2.3 Pruebas de lixiviación

Para desarrollar el proceso de lixiviación de los pines el procedimiento experimental se dividió en las siguientes etapas:

- Pre tratamiento de los pines y filtrado
- Lixiviación con solventes orgánicos

2.3.1 Preparación del material de trabajo

Luego de realizada la caracterización de los pines y de encontrar en la revisión bibliográfica la afinidad que tiene la glicina por el cobre (Eksteen & Oraby, 2015), los pines fueron sometidos a un pre tratamiento, donde cada una de las lixiviaciones se realizó utilizando 5 gramos de muestra con ácido sulfúrico (95-97%) al 1.8 M y peróxido de hidrógeno (30% w/v) al 7.8 M en un volumen de 200 ml, a 300 rpm durante 3 horas. Este procedimiento se realizó con el fin de eliminar la presencia de metales que puedan afectar el proceso de lixiviación de oro.

2.3.2 Lixiviación

Para desarrollar el proceso de lixiviación de oro se utilizó el material filtrado resultante del pre tratamiento con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, el cual contenía principalmente oro.

En la determinación de las condiciones óptimas de operación en las cuales se llevó a cabo cada prueba, se hizo una experimentación secuencial basada en la revisión bibliográfica (Eksteen & Oraby, 2015) y el análisis termodinámico con el software Hydra - Medusa, donde se estudió el efecto de la concentración del agente oxidante y el pH, fijando las condiciones de pH, concentración de los solventes orgánicos y del agente oxidante. Esta metodología permitió de forma preliminar analizar la cinética y el mecanismo de disolución de oro.

En esta investigación se estudió la lixiviación en solución acuosa de glicina y glutamato monosódico con permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes, por medio de agitación magnética a temperatura ambiente y presión atmosférica, manteniendo constante la concentración de los aminoácidos en 0.5 M (Eksteen & Oraby, 2015) durante un tiempo de 24 horas, en las cuales se tomaban muestras de 0.5 ml a 1, 2, 4, 6, 23 y 24 horas.

En la Tabla 3-1 se muestran las condiciones de las pruebas de lixiviación, donde el valor de pH 9.4 fue seleccionado con base al análisis termodinámico, mientras el pH 11 y la concentración inicial del agente oxidante al 0.03M se basó en trabajos previos (Eksteen & Oraby, 2015) (Aylmore, 2005).

Tabla 2-1: Condiciones de las pruebas de lixiviación realizadas a los pines.

REACTIVOS	AGENTES OXIDANTES (concentración)	pH
Glutamato	$KMNO_4$ (0.03M)	9.4
Glutamato	H_2O_2 (0.03M)	9.4
Glutamato	$KMNO_4$ (0.01M)	11
Glutamato	$KMNO_4$ (0.04M)	11
Glicina	H_2O_2 (0.03M)	9.4
Glicina	$KMNO_4$ (0.01M)	11
Glicina	$KMNO_4$ (0.04M)	11

Cada una de las muestras de licores tomadas a las diferentes condiciones fue filtrada y analizada para determinar el contenido de oro en solución por el espectrofotómetro de absorción atómica.

Una vez terminado el tiempo de lixiviación se realizó el filtrado de la solución, donde el material sólido obtenido una vez seco fue disuelto usando ácido nítrico y ácido clorhídrico (Agua Regia) a una temperatura de 80°C. Se analizó la solución resultante por espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de oro final en el sólido con el fin de realizar el balance de masa.

3. Análisis Termodinámico

En la revisión bibliográfica realizada para el presente trabajo se obtuvo la constante de estabilidad del complejo oro-glicina (Aylmore, 2005) y la concentración de los reactivos a evaluar (Eksteen & Oraby, 2015). Para el oro-glutamato monosódico; dada su similitud química se usó el glutamato el cual posee un grupo carboxílico adicional y de esta manera se puede suponer que tiene un comportamiento similar.

Para la glicina se utilizó la información obtenida en el programa Hydra-Medusa para realizar cálculos de equilibrio químico (distribución de especies) y construir diagramas de Pourbaix (Eh-pH). De esta manera, se obtuvo las predicciones termodinámicas del comportamiento de la reacción, con las cuales se pudo determinar condiciones de pH y potencial a evaluar en las pruebas de lixiviación.

Este análisis se realizó para los sistemas oro-glicina y cobre-glicina, ya que por estar en el mismo grupo en la tabla periódica poseen propiedades similares y por lo tanto en el proceso de lixiviación los elementos en mención presentan afinidad química con los solventes orgánicos utilizados.

3.1 Sistema oro-glicina

Aylmore (2005) reportó que la constante de estabilidad para el complejo oro-glicina ($Au(NH_2CH_2COO)_2^-$) es 18, en un potencial de 0.63 voltios y donde el ligando es el glicinato. En la figura 3-1 se puede observar el diagrama de distribución de especies químicas para la glicina a temperatura ambiente y la concentración de trabajo establecida en la presente investigación (0.5 M). Se puede deducir que a pH alcalinos aumenta la disociación de la glicina, logrando así la mayor fracción de concentración de glicinato disponible para formar complejos con el oro. A partir de pH 11 se logra una disociación total.

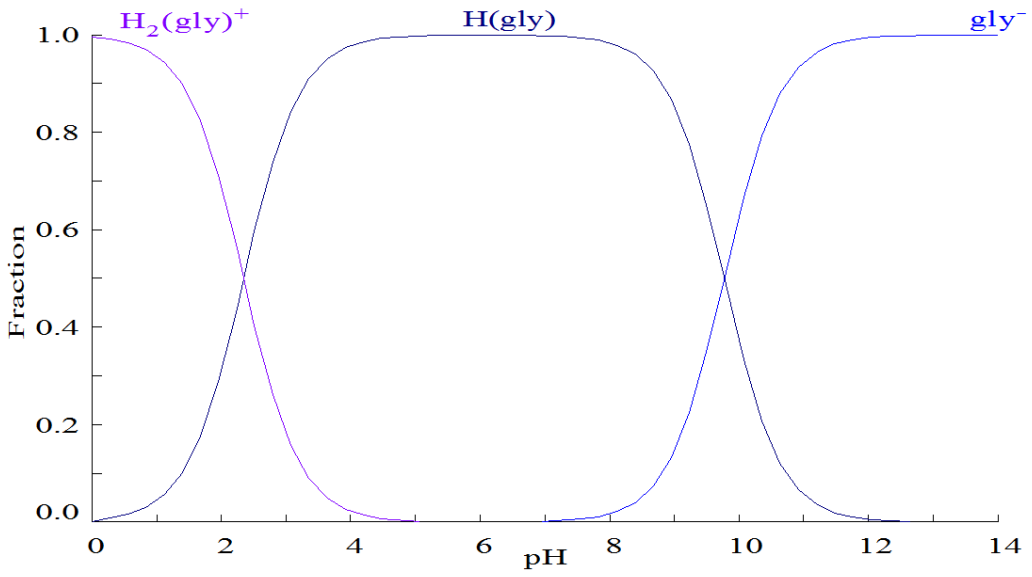

Figura 3-1: Diagrama de distribución de especies para el sistema glicina-H_2O a 25°C, [gly]=0.5 M, Eh=0.63 V.

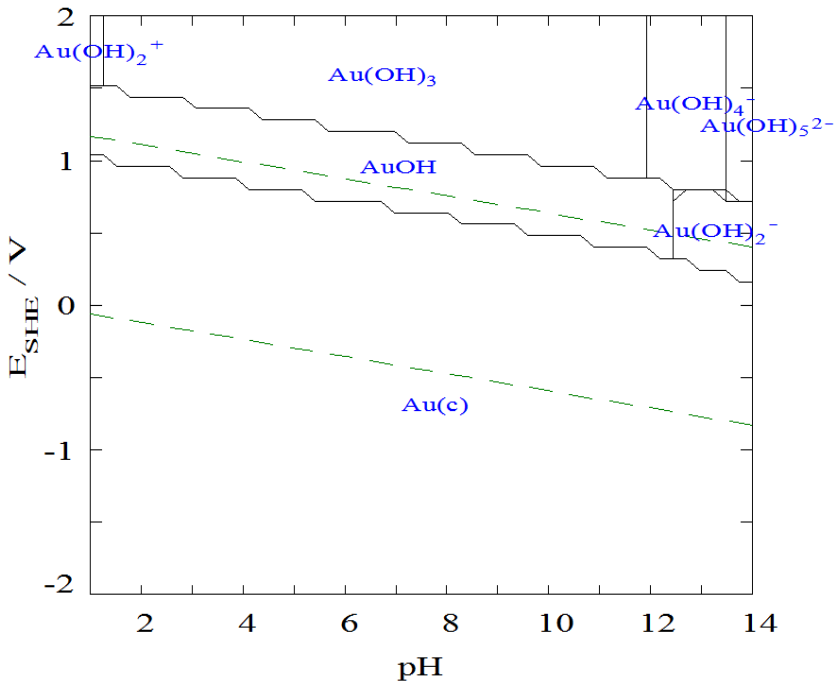

Figura 3-2: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Au-gly-H_2O a 25°C, [Au]=10^{-5} M, [gly]=0.5 M.

En la figura 3-2 se observa el diagrama de estabilidad termodinámica Eh-pH para el sistema oro-glicina a temperatura ambiente y la concentración de glicina establecida. Se puede ver que el oro elemental es la especie estable en todos los valores de pH y a potenciales menores a 1 voltios; para valores de potencial mayores a éste las especies predominantes en todo el rango de pH son los hidróxidos de oro en especial el hidróxido auroso (AuOH) e hidróxido áurico ($Au(OH)_3$) y no se observa una zona de estabilidad para la formación del complejo oro-glicina. Sin embargo, el diagrama de distribución de especies químicas muestra que entre pH 8 a 11 (Figura 3-3) y entre 0.5 a 0.9 voltios (Figura 3-4) se da la formación del complejo a una fracción de concentración bastante baja, dado que la especie que predomina a pH alcalino y en valores de potencial entre 0.5 y 1 voltios es el hidróxido auroso (AuOH).

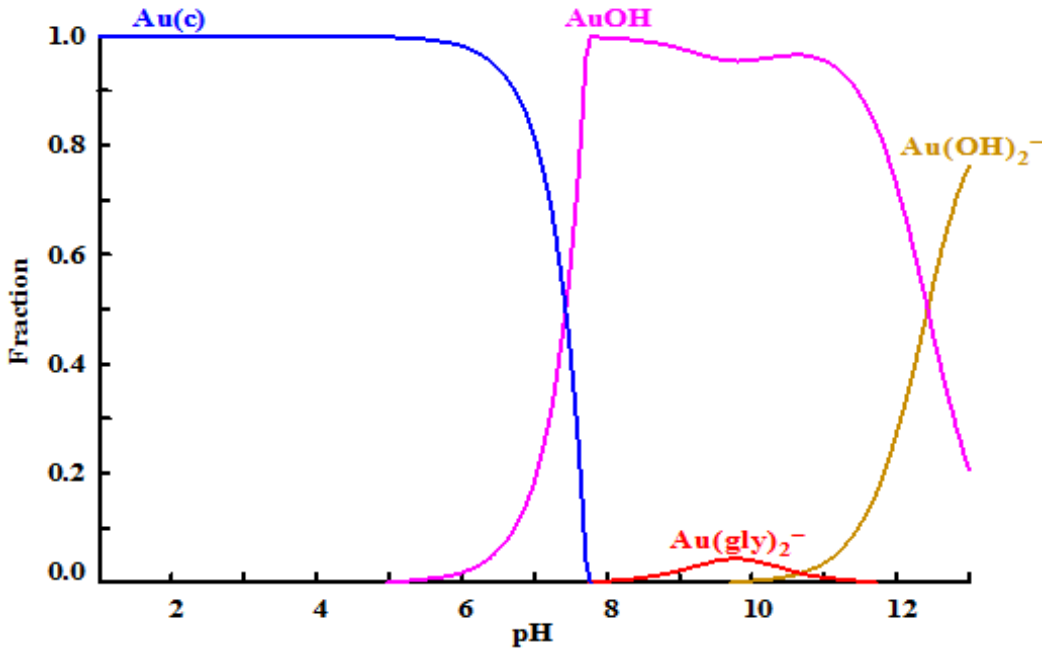

Figura 3-3: Diagrama de distribución de especies para el sistema Au-gly- H_2O a 25°C, [Au]=10^{-5} M, [gly]=0.5 M, Eh=0.63 V.

Basado en este análisis, una de las condiciones a evaluar sería realizar ensayos a pH 9.4 a 11 que se encuentra dentro del rango en el que es factible la reacción y se produce uno de los valores de fracción de concentración más altos del complejo utilizando una concentración de glicina al 0.5 M.

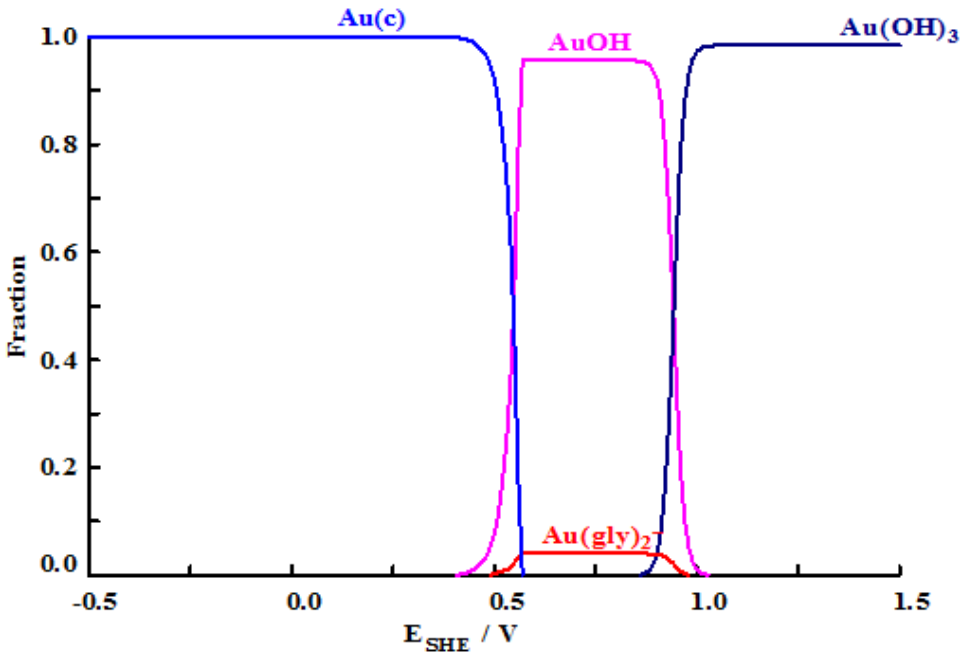

Figura 3-4: Diagrama de distribución de especies para el sistema Au-gly- H_2O a 25°C, [Au]=10^{-5} M, [gly]=0.5 M, pH=10.

3.2 Sistema cobre-glicina

El diagrama Eh-pH para éste sistema, muestra que en potenciales bajos y en todo el rango de pH el cobre elemental es estable como especie, aunque el complejo cobre-glicina es estable en la zona comprendida entre los valores de pH 3 a 13.5 y de valores de potencial 0 a 1 voltios aproximadamente (Figura 3-5). Al realizar el diagrama de distribución de especies éste también muestra que el complejo cobre-glicina es muy estable en un amplio rango de pH; se empieza a formar a un valor cercano de pH 2 alcanzando la fracción máxima de concentración en un intervalo de pH entre 5 y 13. A valores de pH más elevados se da origen a una nueva especie un hidróxido de cobre ($Cu(OH)_4^{2-}$) (Figura 3-6).

Este análisis muestra la gran afinidad que presenta la glicina con el cobre y que a las condiciones de trabajo seleccionas el complejo formado entre estos dos es muy estable. Con el fin de poder evaluar el proceso de lixiviación de oro es necesario eliminar el contenido de cobre presente en el material de trabajo, de otra forma se estarían compitiendo tanto por el oxidante como por el ligando.

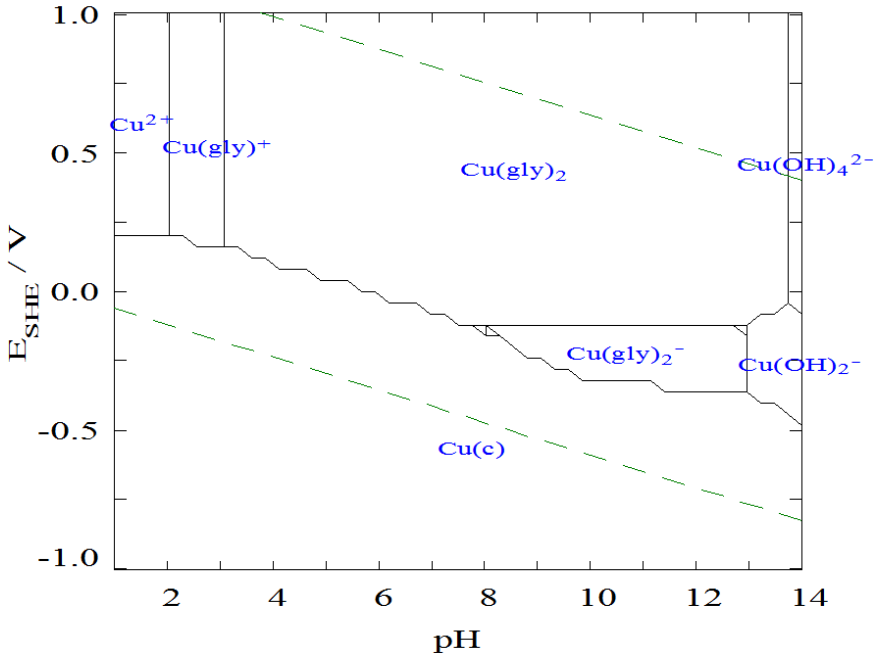

Figura 3-5: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Cu-gly-H_2O a 25°C, [Cu]=10^{-5} M, [gly]=0.5 M.

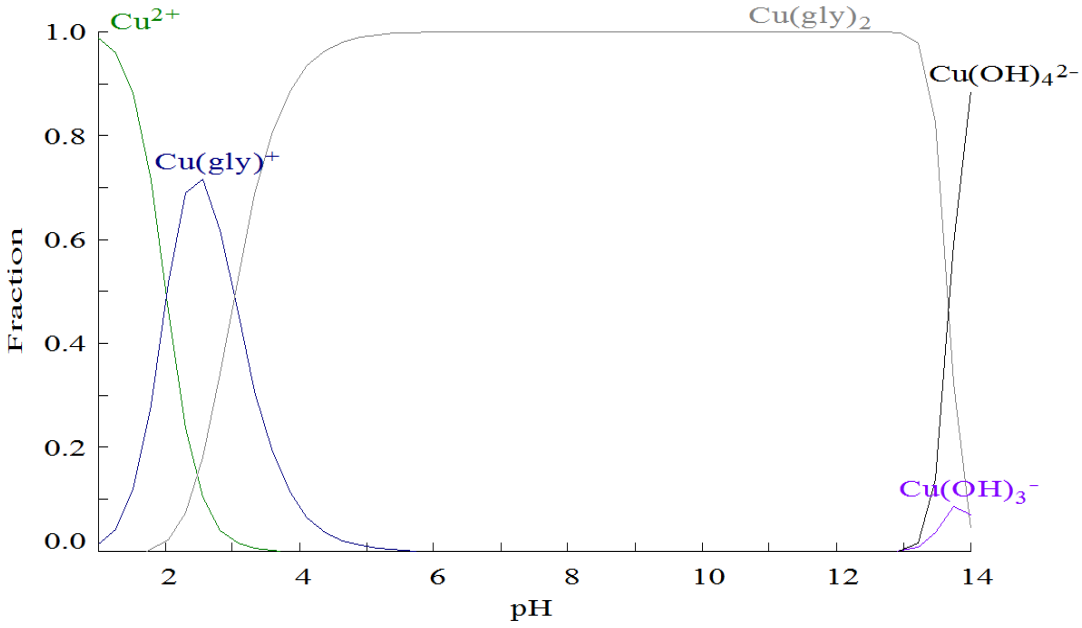

Figura 3-6: Diagrama de distribución de especies para el sistema Au-gly-H_2O a 25°C, [Cu]=10^{-5} M, [Gly]=0.5 M, Eh=0.63 V.

4. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización del material de trabajo

El análisis semicuantitativo de los pines, utilizados para las pruebas de lixiviación fue realizado empleando microscopía electrónica de barrido SEM, equipado con un EDX. Se comprobó mediante el análisis de un corte transversal de la muestra la existencia de tres capas en cada uno de los pines: un núcleo compuesto principalmente por Cu y bajos contenidos de Sn (Figura 4-1), un recubrimiento en la zona central compuesto por Al, Cu, Fe, y Ni (Figuras 4-2 y 4-3), con un espesor promedio de 80 micras y por último una capa externa conformada por una película muy delgada de oro, con espesores inferiores a 10 micras (Figura 4-4).

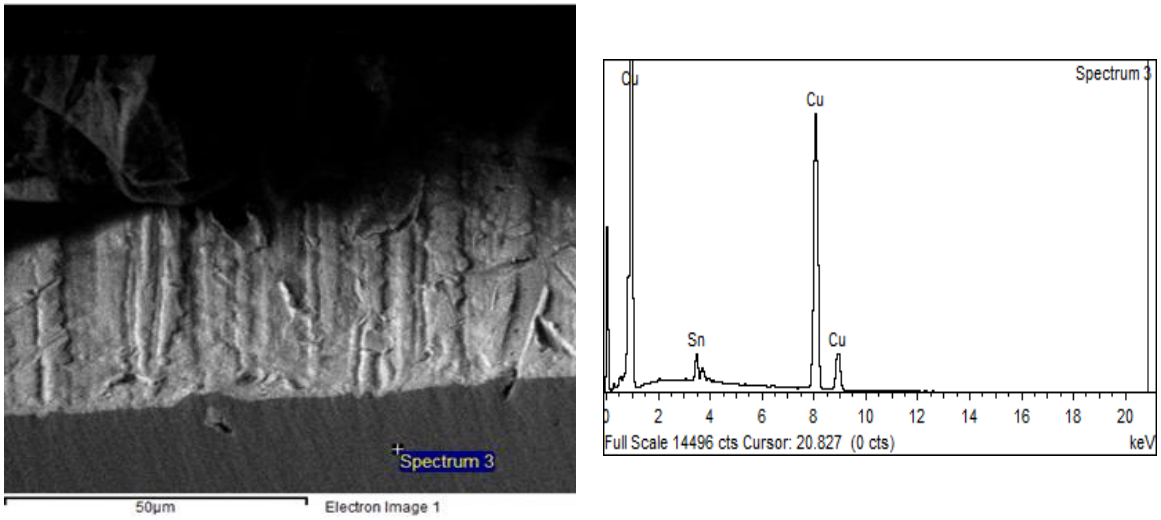

Figura 4-1: Micrografía SEM y EDX del núcleo del pin.

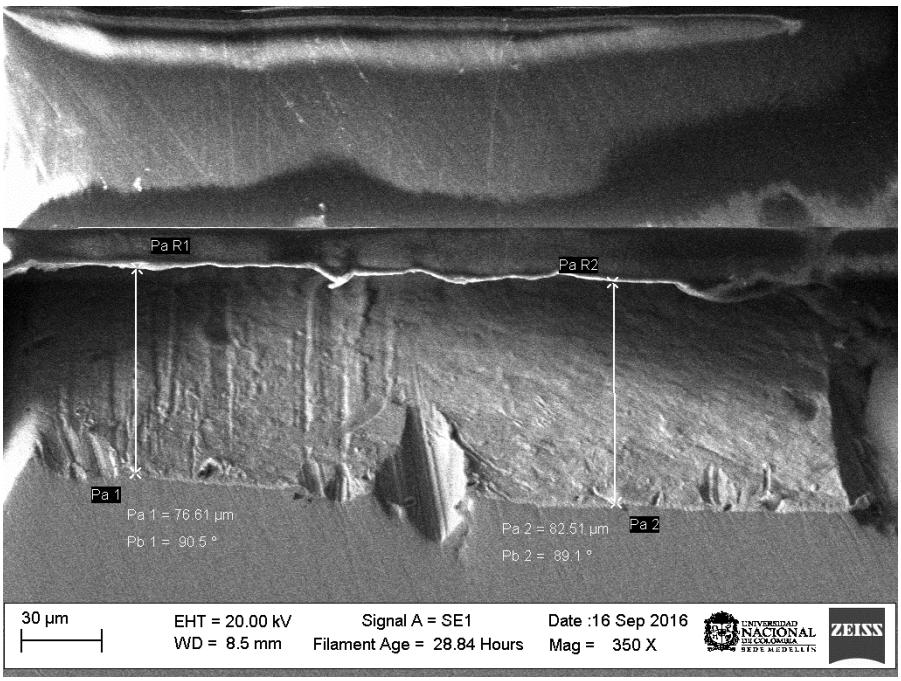

Figura 4-2: Micrografía SEM del espesor promedio del recubrimiento del núcleo.

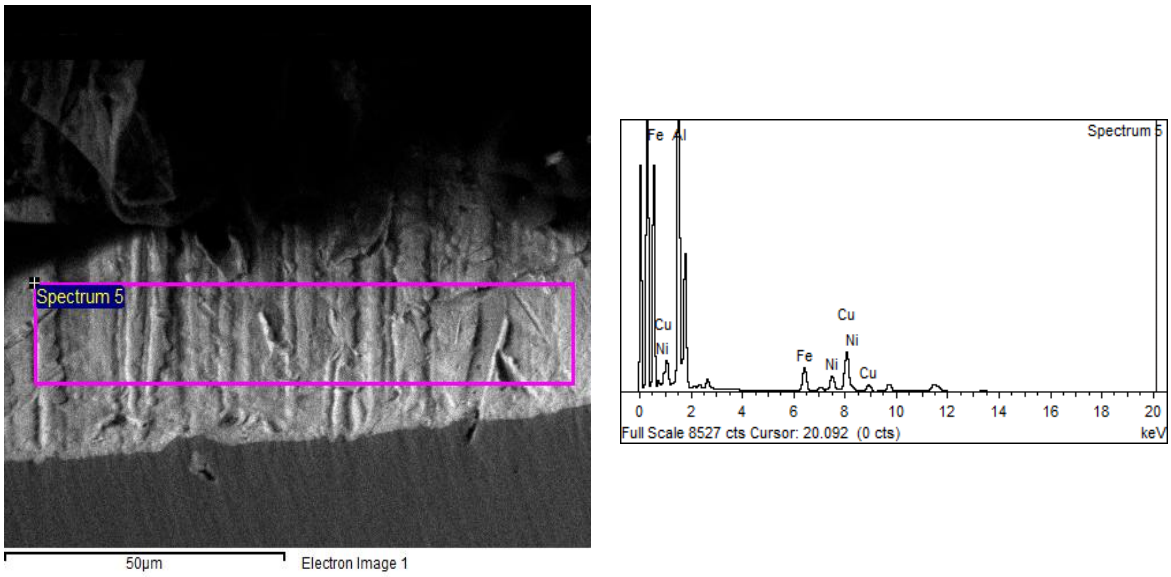

Figura 4-3: Micrografía SEM y EDX del recubrimiento de núcleo.

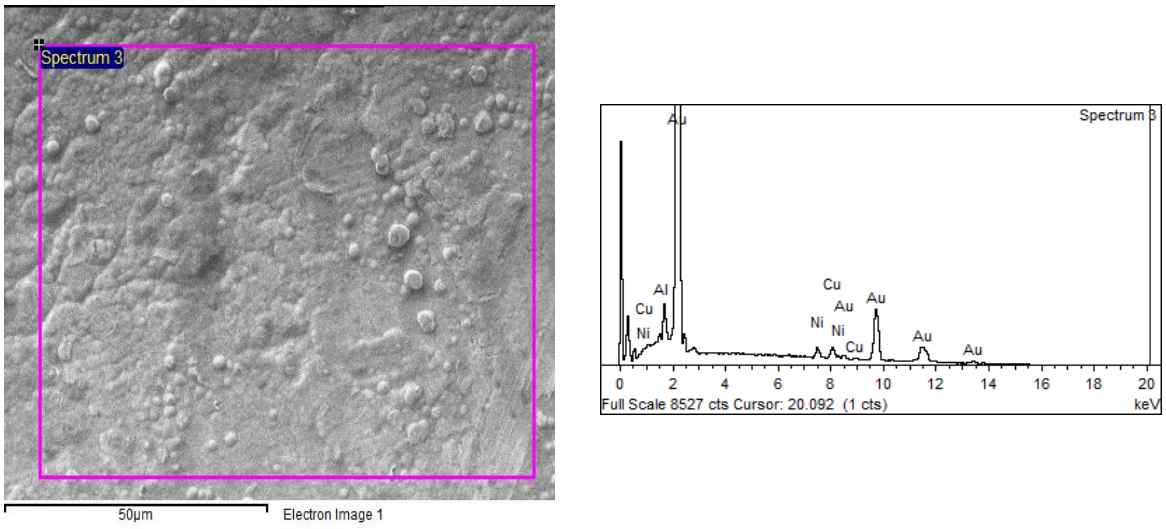

Figura 4-4: Micrografía SEM y EDX de la superficie del pin.

Los resultados de la semicuantificación en general dan contenidos variables de los elementos en los pines en cuanto a contenido y proporciones. En el núcleo por ejemplo las concentraciones de Cu son superiores a 97% y el Sn menor al 3%, en porcentaje atómico, el primer recubrimiento (que bordea el núcleo) su composición y porcentajes varían así: entre 5.84 y 41.13% de Fe; 3.48 y 16.74% de Ni, Cu se encuentra entre 13.03 y 34.37%; Al oscila entre 16.55 y 71.47% y Au hasta de 3.27% en porcentaje atómico. En la capa externa los valores varían así: Au entre 83.07 y 90.8%; Cu varía entre 4.07 y 8.87%; Ni menor a 7% y Al menor a 3% de porcentaje atómico.

Los resultados entregados por el SEM son un análisis semicuantitativo y que muestra la distribución de la composición, pero no el contenido total de oro en la muestra. Por lo anterior, se realizó una disolución de tres muestras de pines en Agua Regia a una temperatura aproximada de 80°C (Figura 4-5) y posteriormente fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica. Con los resultados obtenidos se pudo determinar que estos pines entre sí varían los valores de composición, en el caso de interés se presenta una variación en el contenido de oro y cobre como se puede observar en la Tabla 4-1.

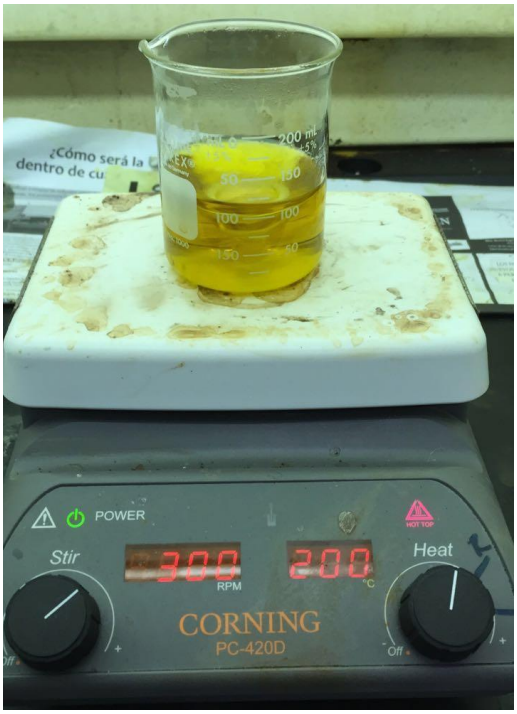

Figura 4-5: Disolución de muestra de pines en agua regia.

Tabla 4-1: Porcentaje de composición elemental de los pines.

Elemento	Muestra # 1	Muestra # 2
	% de composición	% de composición
Au	0.40	0.88
Fe	0.20	0.03
Cu	72.40	63.8
Ni	12.10	0.63
Zn	-	0.01
Ag	0.10	-
Pb	-	0.49

4.2 Pruebas de lixiviación

4.2.1 Preparación del material de trabajo

Basado en el alto contenido de cobre que contienen los pines determinado mediante la caracterización, la alta afinidad que tiene la glicina por el cobre (Eksteen & Oraby, 2015) y las predicciones realizadas mediante el análisis termodinámico con el software Hydra-Medusa, se realizó el tratamiento previo de los pines con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno con el fin de eliminar el cobre presente en estos, ya que éste elemento constituye el mayor porcentaje de composición y así no afectar el proceso de lixiviación de oro con glicina y el glutamato monosódico.

Durante estas lixiviaciones previas realizadas bajo las condiciones ya mencionadas se obtuvo una solución de sulfato de cobre, la cual mediante la reconstrucción metalúrgica realizada se determinó que se eliminó de la muestra final entre el 75-80%.

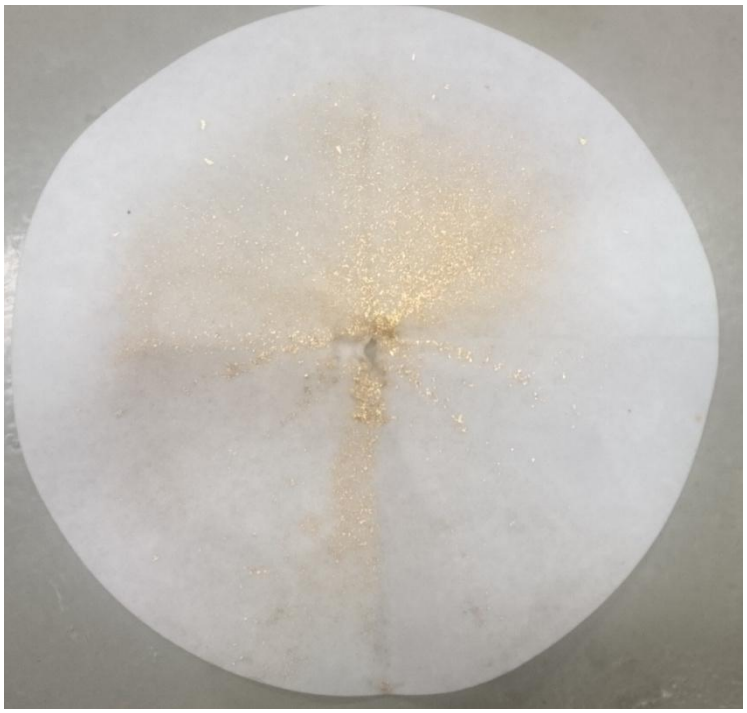

Figura 4-6: Material obtenido del pre-tratamiento de los pines.

4.2.2 Lixiviación

El objetivo principal de este proyecto fue evaluar una metodología alternativa a la cianuración para la disolución de oro con soluciones acuosas de aminoácidos. Para ello se realizaron pruebas de lixiviación que incluyen el empleo de aminoácidos y agentes variando el pH de la solución. Las condiciones especificadas fueron seleccionadas con base en trabajos previos identificados en la revisión bibliográfica, en el análisis termodinámico efectuado para el presente trabajo y ensayos preliminares, con el fin de tener una aproximación al comportamiento cinético y mecanismo de lixiviación de oro.

Para cada proceso de lixiviación se utilizó una muestra de 39 mg del material filtrado del pre tratamiento en 100 ml a excepción de la primera lixiviación que se utilizó una muestra de 18 mg en un volumen de 50 ml debido a que no se contaba con suficiente reactivo. A continuación se relacionan algunas pruebas de lixiviación más efectivas, con sus respectivas condiciones y resultados:

- **Prueba I.**

La primera prueba de lixiviación pretendió evaluar la efectividad del proceso utilizando 0.5 M glutamato monosódico y 0.03 M $KMNO_4$ a pH 9.4, durante 24 horas. Una vez finalizado el proceso la solución se filtró y el material sólido (residuo) se disolvió en Agua Regia, fue analizado por absorción atómica. Se determinó un contenido de oro de 0.833 mg presente en la muestra en cabeza. Con base a esto se determinó el porcentaje de extracción de oro por cada muestra tomada en cada uno de los tiempos mencionados anteriormente, como se puede observar en la Figura 4-7.

En la Figura 4-7 se puede observar que durante la primera hora el proceso de extracción ocurre una disolución rápida, pero después de ésta se da una cementación del oro debido a la presencia de cobre. Aunque no se conoce con certeza la estequiometria de la reacción, por analogía con otros aminoácidos como glicina, se puede proponer la siguiente:

$$2\mathrm{Au(glut)}_2^- + \mathrm{Cu} \leftrightarrow \mathrm{Cu(glut)}_2 + 2\mathrm{Au} + 2\mathrm{glut}^- \qquad (4.1)$$

Así se disminuye el contenido de oro en la solución hasta alcanzar una extracción máxima de 11.39% a las 23 horas. A ese tiempo se da una re-precipitación del oro.

Experimentalmente se comprobó que esto es debido a la degradación del glutamato por exceso de potencial generado por la elevada concentración del permanganato de potasio.

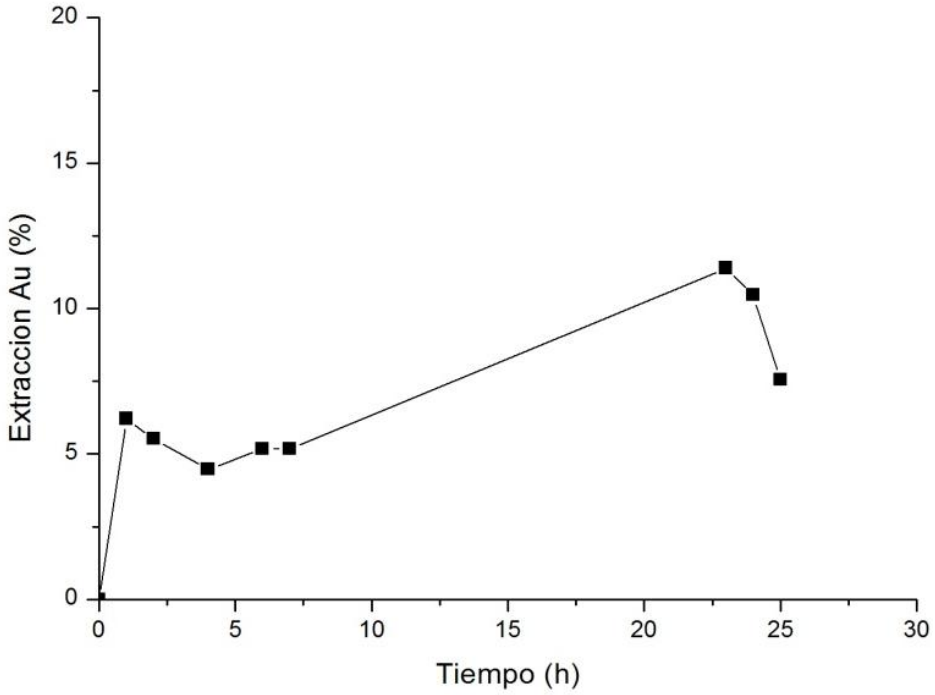

Figura 4-7: Porcentaje de extracción de oro en la prueba I, [Glut]=0.5 M, [$KMnO_4$]=0.03 M, pH=9.4.

- **Prueba II.**

La segunda prueba de lixiviación evalúo la efectividad del glutamato monosódico a 0.5 M y la glicina a 0.5 M empleando como agente oxidante 0.03M H_2O_2 a pH 9.4, durante 24 horas. El contenido de oro en cabeza para cada muestra utilizada en la lixiviación con glutamato y glicina fue de 4.568 mg y 1.798 mg respectivamente. Con base a esto se determinó el porcentaje de extracción de oro por cada muestra, tal y como se puede observar en la Figura 4-8.

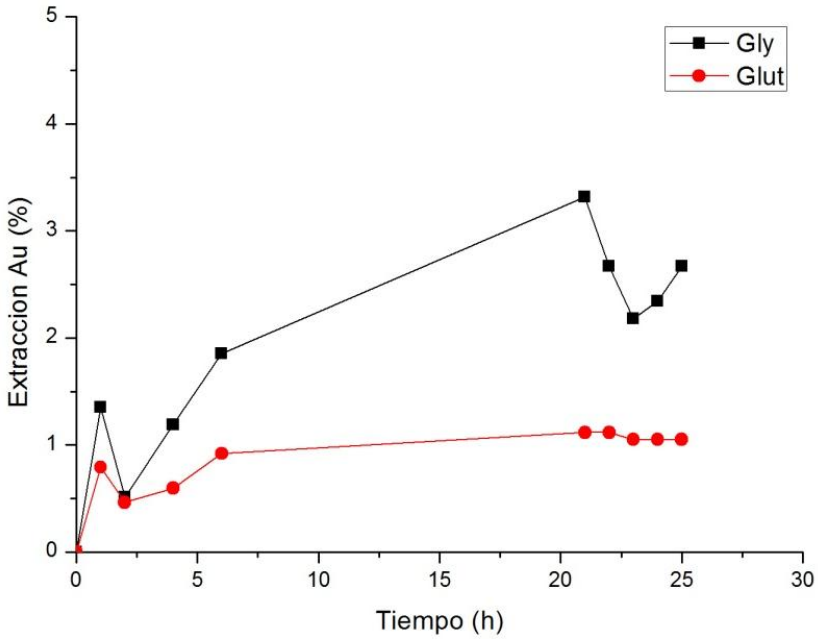

Figura 4-8: Porcentaje de extracción de oro en la prueba II, [Glut]=0.5 M, [Gly]=0.5 M [H_2O_2]=0.03 M, pH=9.4.

Esto implica que el cambio de agente oxidante disminuye la tasa de lixiviación en el glutamato ya que se obtuvieron valores de extracción muy bajos en comparación con el ensayo anterior. Además, se observa una caída en la extracción de oro con glicina a las 2 y a las 20 horas, esto indica que se dio una re-precipitación del oro disuelto. El agente oxidante favorece la reacción de ambos aminoácidos con el cobre, dado a que en estas condiciones se obtuvo altas concentraciones de cobre en solución, especialmente a la segunda hora donde se presenta la mayor disminución en el porcentaje de extracción de oro en ambos reactivos.

Oraby y Eksteen (2014) evaluaron la extracción de cobre a partir de un concentrado de cobre y oro, obteniendo como resultado una extracción de cobre cercana al 96% y contenidos muy bajos de oro en solución, utilizando peróxido de hidrógeno en valores de pH entre 8 y 11. Se muestra una la fuerte afinidad que presenta la glicina por el cobre con el cual puede formar complejos muy estables tanto con Cu^{2+} como con Cu^{+}.

$$Cu^{2+} + 2(H_2NCH_2COO)^- \leftrightarrow Cu(NH_2CH_2COO)_2 \text{ , } LogK\text{=}15.6 \qquad (4.2)$$

$$Cu^{+} + 2(H_2NCH_2COO)^{-} \leftrightarrow Cu(NH_2CH_2COO)_2^{-}, LogK=10.1 \quad (4.3)$$

- **Prueba de III.**

La tercera prueba tuvo en cuenta variables como glutamato a 0.5M y la glicina a 0.5M empleando como agente oxidante $KMnO_4$ a 0.01 M y pH 11, durante 24 horas. El contenido de oro en cabeza para cada muestra utilizada en la lixiviación con glutamato y glicina es 4.568 mg y 1.798 respectivamente. En la Figura 4-9 se puede observar el porcentaje de extracción de oro por cada muestra.

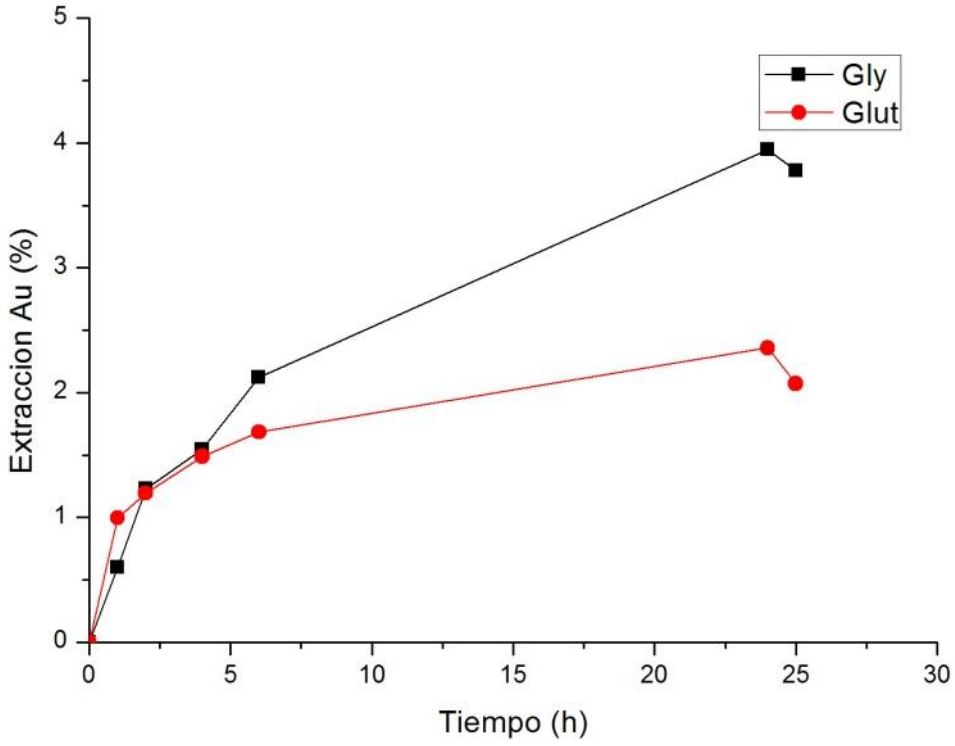

Figura 4-9: Porcentaje de extracción de oro en la prueba III, [Glut]=0.5 M, [Gly]=0.5 M [$KMnO_4$]=0.01 M, pH=9.4.

- **Prueba IV.**

En esta prueba de lixiviación tuvo en cuenta variables como glutamato a 0.5M y la glicina a 0.5M empleando como agente oxidante 5 ml de $KMnO_4$ a 0.004 M y pH 11, durante 24 horas. El contenido de oro en cabeza para cada muestra utilizada en la lixiviación con

glutamato y glicina es 4.568 mg y 1.798 respectivamente. En la Figura 4-10 se puede observar el porcentaje de extracción de oro por cada muestra.

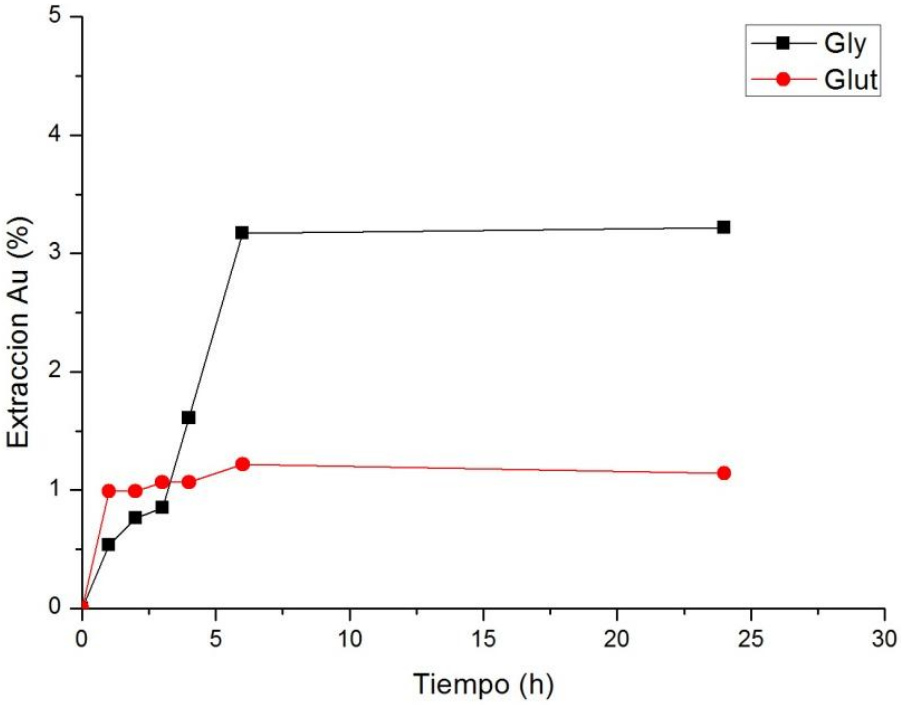

Figura 4-10: Porcentaje de extracción de oro en la prueba IV, [Glut]=0.5 M, [Gly]=0.5 M [$KMnO_4$]=0.01 M, pH=11.

En las pruebas III y IV se utilizaron concentraciones bajas de permanganato de potasio con el fin de evitar un potencial elevado que generara la degradación de los reactivos. Se observan tasas de reacción mucho más bajas y un estancamiento de la reacción, aunque presenta una mayor estabilidad en la formación de los complejos ya que no se da re-precipitación del oro en solución. Este fenómeno de estancamiento puede ser debido a que en estas condiciones de pH y valores bajos de potencial la especie predominante sería el hidróxido auroso (AuOH) y por tanto la presencia de éste estaría generando una pasivación del oro que impediría la reacción de éste con los aminoácidos.

Para tener una referencia del comportamiento del oro, en ausencia de cobre, se realizaron adicionalmente dos pruebas de lixiviación usando como muestras 5 mg de oro con 99.95% de pureza en condiciones seleccionadas con base al análisis termodinámico,

los resultados anteriores y la revisión bibliográfica. A continuación se relacionan las pruebas de lixiviación más efectivas, con sus respectivas condiciones y resultados:

- **Prueba de V.**

En esta prueba de lixiviación se eligieron las siguientes condiciones: 0.5M glutamato con 1 ml de KMnO4 al 0.004 M a pH 10.1. Glicina a 0.5M empleando como agente oxidante un 1 ml de KMnO4 al 0.004 M a pH 11, durante 26 horas. En la Figura 4-11 se puede observar el porcentaje de extracción de oro por cada muestra.

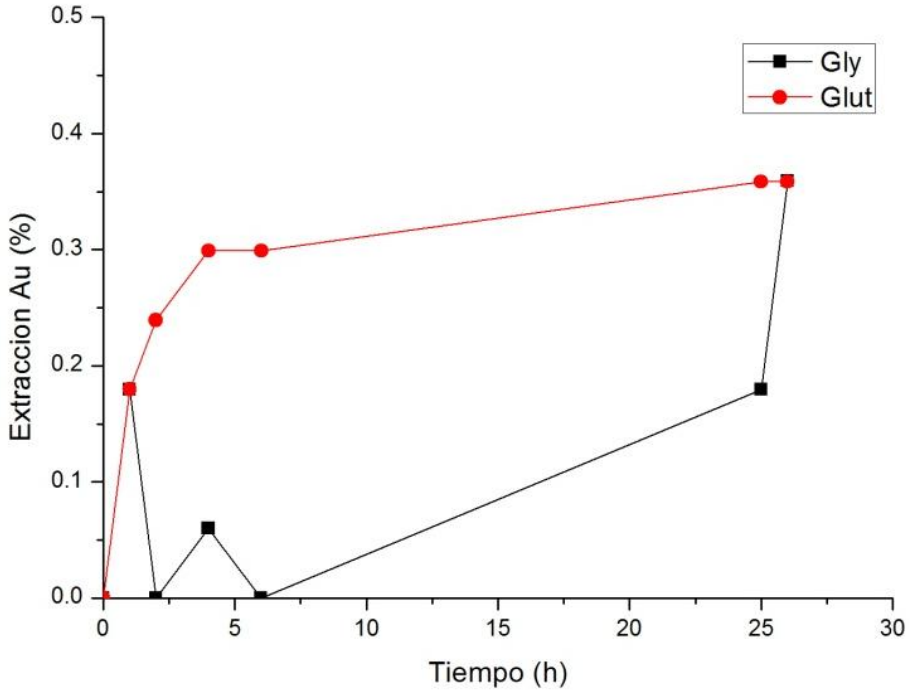

Figura 4-11: Porcentaje de extracción de oro en la prueba V, [Glut]=0.5 M a pH=11, [Gly]=0.5 M a pH=10.1 y [$KMnO_4$]=0.01 M.

- **Prueba VI.**

En esta prueba de lixiviación tuvo en cuenta variables como glutamato a 0.5M con 100 ppm de cobre empleando como agente oxidante un 5 ml de KMnO4 al 0.004 M a pH 10. Glicina a 0.5M con 50 ppm de cobre empleando como agente oxidante un 5 ml de KMnO4 al 0.004 M a pH 11, durante 24 horas. En la Figura 3-10 se puede observa el porcentaje de extracción de oro por cada muestra.

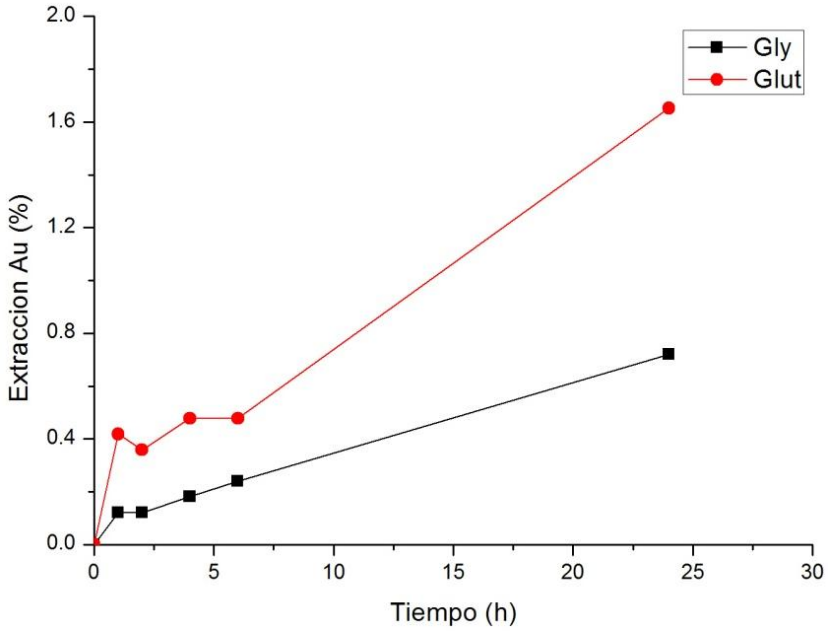

Figura 4-12: Porcentaje de extracción de oro en la prueba VI, [Glut]=0.5 M, [Cu^{2+}/Cu^{+}]=100 ppm a pH=11, [Gly]=0.5 M, [Cu^{2+}/Cu^{+}]=50 ppm a pH=10.1 y [$KMnO_4$]=0.01 M.

Las pruebas V y VI se realizaron con el fin de estudiar el efecto del cobre en la disolución de oro, obteniendo como resultado que la presencia de iones de cobre mejora la disolución en comparación que el oro en soluciones de glicina. En la Figura 4-11 y 4-12 se puede observar que el porcentaje de extracción de oro en una solución de glicina con iones de cobre (Cu^{2+}/Cu^{+}) es mayor que el obtenido con oro en soluciones de glicina, presentándose a las 24 horas porcentajes de extracción de oro 2 veces mayor en un solución de glicina con iones de cobre que el obtenido con solamente glicina en solución, mientras que en solución de glutamato con iones de cobre se obtuvo un porcentaje de extracción aproximadamente 6 veces mayor que con soluciones de glutamato. Lo cual indica que posiblemente los iones de cobre evita la pasivación de la superficie de oro.

El efecto de la concentración de $KMnO_4$ en la cinética de disolución de oro (Figuras 4-7, 4-8 y 4-9) empleando glutamato a 0.5M, muestra que a mayor concentración del agente oxidante a temperatura ambiente se incrementa la disolución en pH básicos, aunque a concentraciones elevadas se puede generar excesos de potencial que degradaría el solvente orgánico.

Eksteen y Oraby (2015) evaluaron el efecto de la temperatura sobre la cinética de disolución de oro con una solución de glicina a concentración de 0.1 M, con peróxido de hidrógeno y temperaturas a 23, 30, 40, 60 y 75°C. Obteniendo como resultado que la disolución de oro aumenta a medida que aumenta la temperatura.

Con el fin de comprobar el efecto del pH se realizó una prueba con glicina al 0.5 M a 40°C, utilizando 0.005 g de lámina de oro con 99.95%, 5 ml de permanganato de potasio al 0.004 M a pH 11. Como se puede observar en la Figura 4-13 con el aumento de la temperatura se obtuvo una mayor disolución que en la prueba V realizada a 25°C.

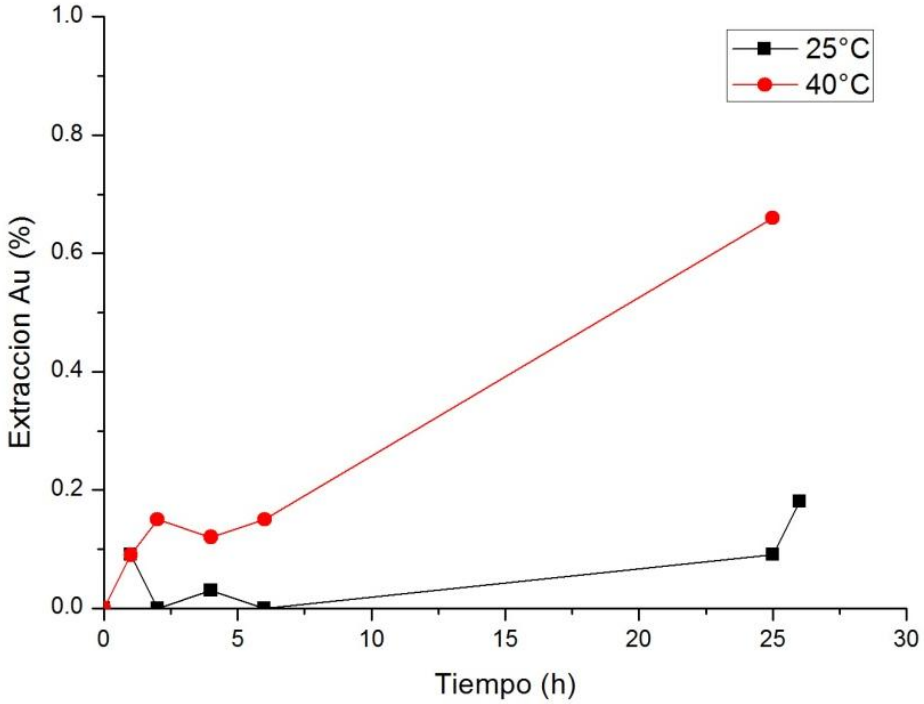

Figura 4-13: Efecto de la temperatura en el porcentaje de extracción de oro, [Gly]=0.5 M, [$KMnO_4$]=0.01 M, pH=11.

4.3 Mecanismo propuesto

Se propone el siguiente mecanismo para explicar el proceso de lixiviación de oro con solventes orgánicos y su comportamiento cinético, en el cual se puede evidenciar que hay un alto efecto de la temperatura sobre la cinética de lixiviación de oro. Ésta en función de la temperatura se calcula a partir de las cantidades de oro disuelto con el fin

de terminar la energía de activación para la disolución de oro en soluciones alcalinas de glicina. Esto se puede expresar mediante la ecuación de Arrhenius:

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.3)$$

Donde:

K Es la constante de velocidad;
E_a Es la energía de activación;
R Es la constante universal de los gases;
T Es la temperatura absoluta; y
A Es el factor de Arrhenius pre-exponencial.

Para determinar si el mecanismo de la disolución oro-glicina es controlado químicamente o es una reacción controlada por difusión, se calculó la energía de activación para la disolución de oro a partir de la gráfica de constante de velocidad frente a 1/T basado en los dos ensayos realizados a 25 y 40°C, como se muestra en la Figura 4-14.

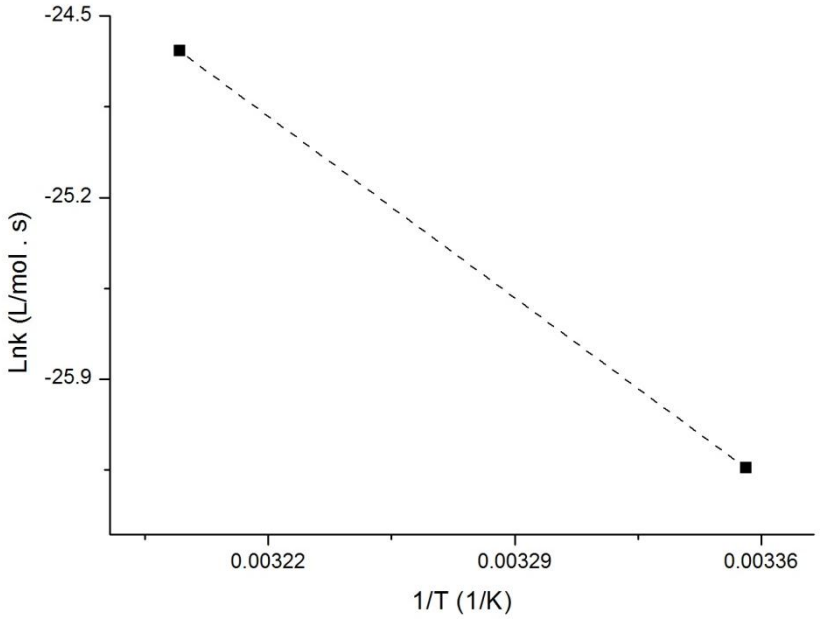

Figura 4-14: Diagrama de Arrhenius para la velocidad de disolución de oro en función de la temperatura.

Se puede calcular la energía de activación reemplazando el valor de la pendiente m calculada mediante la Figura 4-14 en la siguiente ecuación 4.4:

$$m = -E_a/RT \quad (4.4)$$

Obteniendo como resultado que la energía de activación fue de aproximadamente 83 kJ/mol. De acuerdo con Marsden y House (2006), las reacción controladas químicamente tienen una energía de activación entre 40 – 400kJ/mol. Por lo tanto, la energía de activación observada indica que el mecanismo de disolución de oro en solución de glicina es controlado químicamente.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Los métodos alternativos a la cianuración se convierten en una necesidad de recuperar el oro, de forma eficiente y amigable con el medio ambiente, ya que el cianuro es un reactivo altamente toxico.

Estos métodos alternativos se han desarrollado con buenos resultados a escala de laboratorio, pero en la actualidad ninguno ha sido implementado a escala industrial debido a la inversión inicial y altos costos de operación que estos acarrean en el funcionamiento de una planta de tratamiento metalúrgico. Se espera que con el desarrollo de nuevas tecnologías más eficientes se pueda llegar a un momento donde los costos de operación sean muchos más bajos, siendo más rentable para el negocio minero, amigable con el medio ambiente, en pocas palabras siendo métodos más sostenibles.

Existe una afinidad entre los reactivos orgánicos y el cobre que afecta la selectividad de éstos y el proceso de disolución del oro, aunque según Eksteen y Oraby el tiempo para evaluar la disolución de oro con estos aminoácidos está alrededor de las 150 o 200 horas. Lo anterior demuestra que estos reactivos poseen una cinética muy lenta en comparación con el cianuro y hace que por el momento no sea posible aplicarlos en la industria extractiva del oro.

Las predicciones termodinámicas obtenidas utilizando el software Hydra-Medusa fueron aproximadas al comportamiento y los resultados obtenidos experimentalmente, demostrándose que se forma complejos con oro en bajas fracciones de concentración en el rango de pH determinado por éste y la gran afinidad de los reactivos por el cobre.

Se ha demostrado que el tipo de agente oxidante y su concentración afectan la cinética de lixiviación de oro, logrando obtener el mayor porcentaje de extracción con glutamato y permanganato de potasio al 0.03 M como agente oxidante en pH 9.4. La adición de Cu^{2+} a los sistemas glicina-permanganato y glutamato-permanganato mejora el porcentaje de extracción de oro.

También se ha demostrado para el sistema oro-glicina-permanganato que la cinética de lixiviación es afectada por la temperatura y que el mecanismo de reacción está químicamente controlado.

Es necesario seguir investigando y evaluando métodos alternativos a la cianuración que permitan recuperar el oro de forma más eficiente y amigable con el medio ambiente, ya que el cianuro de sodio cuenta con una mala percepción social.

5.2 Recomendaciones

Luego de realizar este trabajo se pueden plantear algunas recomendaciones entre las cuales se destacan:

- Evaluar el comportamiento de la cinética de lixiviación de oro a concentraciones de los solventes orgánicos mayor a 1 M.

- Evaluar el valor de potencial limite en el que se maximice el porcentaje de extracción sin generar la degradación de los solventes orgánicos.

- Optimizar las variables como temperatura, pH, concentración del reactivo, el tipo de agente oxidante y la concentración de éste, con el fin de maximizar la recuperación de oro en sistemas de lixiviación de oro con reactivos orgánicos.

- Evaluar la combinación de los solventes orgánicos con cianuro para la extracción de oro asociado a menas con alto contenido de cobre.

- Evaluar el uso de catalizadores con el fin de evitar la pasivación del oro durante el proceso de lixiviación.

6. Bibliografía

Anderson, C. W., Brooks, R. R., Robert, S., & Robyn., S. (1998). Gold Uptake by Plants. *Soil and Earth Sciences, Institute ofNatural Resources, Massey University* .

Anderson, C., Brooksa, R., Chiarucci, A., La Coste, C., Leblancc, M., Robinsond, B., y otros. (1999). Phytomining for nickel, thallium and gold. *Journal of Geochemical Exploration* , 407-415.

Anderson, C., Moreno, F., & Meech, J. (2005). A field demonstration of gold phytoextraction technology. *Minerals Engineering* , 385-392.

Avraamides, J. (1982). PROSPECTS FOR ALTERNATIVE LEACHING SYSTEMS FOR GOLD: A REVIEW. *The Aus.I.M.M. Perth and Kaigooriie Branches and Murdoch University, Carbon-in-Pulp Seminar*, 1-23.

Aylmore, M. (2005). Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores. *Developments in Mineral Processing* , 501-539.

Brooks, R. R., Cámaras, M. F., Nicks, L. J., & Robinson, B. H. (1998). Phytomining. *Trends in plant science* , 359–362.

Bulgariu, L., & Bulgariu, D. (2011). Extraction of gold(III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system. *Separation and Purification Technology* , 620-625.

Burkin, A. (2001). *Chemical hydrometallurgy. Theory and Principles.* London: Imperial College Press.

Caravaca Moreno, C., Alguacil Priego, F. J., & Trilleros Villaverde, J. A. (2005). Extracción de Au(CN)2 mediante la amina primene 81R y mezclas sinérgicas de ésta con los derivados organofosforados neutros cyanex 923 y cyanex 921.

Corral, V. W., Anderson, C., & Rodríguez López, M. (2012). Gold phytomining. A review of the relevance of this technology to mineral extraction in the 21st century. *Journal of Environmental Management* .

Corral, V. W., Anderson, C., Rodriguez Lopez, M., Arenas Vargas, M., & Lopez Perez, J. (2011). Phytoextraction of gold and copper from mine tailings with Helianthus annuus L. and Kalanchoe serrata L. *Minerals Engineering* , 1488-1494.

Del Corral, G. (2003). *Evaluación de la función y el potencial de las fundaciones mineras y su interacción con las comunidades locales.* Santiago de Chile: CEPAL.

Ebbs, S. D., Kolev, S. D., Piccinin, R. C., Woodrow, I. E., & Baker, A. J. (2011). Initial loss of cyanide, thiocyanate, and thiosulfate adjuvants following amendment to an oxidic gold ore. *Minerals Engineering* , 1641-1643.

Ebbs, S. D., Kolev, S. D., Piccinin, R. C., Woodrowc, I. E., & Baker, A. J. (2010). Solubilization of heavy metals from gold ore by adjuvants used during gold phytomining. *Minerals Engineering* , 819-822.

Echeverry, L. d. (2015). *Recuperación de oro y plata mediante lixiviación electrocinética en columna a escala laboratorio.* Medellín: Universidad Nacional de Colombia.

Eksteen, J., & Oraby, E. (2015). Gold leaching in cyanide-starved copper solutions in the presence of glycine. *Hydrometallurgy* , 81-88.

Eksteen, J., & Oraby, E. (2015). The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type. *Minerals Engineering* , 36-42.

Eksteen, J., & Oraby, E. (2015). The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine–peroxide solutions and their adsorption on carbon. *Hydrometallurgy* , 199-203.

Feng, D. W., & Deventer, J. S. (2014). Effect of Cations on Anodic Oxidation of Gold in Thiosulfate Solution. *IMPC* , 2585-2590.

Galindo M., L. C. (2013). Métodos alternativos al cianuro para la lixiviación de metales preciosos. Medellín, Antioquia, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.

Gaviria, A., Restrepo, O., & Bustamante, O. (2007). *Notas de clase: Hidrometalurgia aplicada.* Medellín: Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

Glisic, B. D., Rajkovic, S., Zivkovic, M. D., & Djuran, M. I. (2010). A comparative study of complex formation in the reactions of gold(III) with Gly-Gly, Gly-L-Ala and Gly-L-His dipeptides. *Bioorganic Chemistry* , 144-148.

Groudev, S., Groudeva, V., & Spasova, I. (1994). A combined biological and chemical leaching of precious metals from ores. *Biohydrometallurgy III Conference.* Kosice, Slovakia.

Groudev, S., Groudeva, V., Spasova, I., Genchev, F., & Ivanov, I. (1993). Biological Leaching of Gold from Oxide Ores. *Annual of the University of Mining and Geology* .

Guzmán Arrieta, E. (2013). Obtención de oro utilizando varias vías metalúrgicas a partir de un material concentrado del municipio de Abejorral, Antioquia. Medellín, Antioquia, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.

Habashi, F. (1970). *Principles of Extractive Metallurgy.* New York: Gordon and Breach, science publishers, Inc.

Harris, A., Naidoo, K., Nokes, J., Walker, T., & Orton, F. (2009). Indicative assessment of the feasibility of Ni and Au phytomining in Australia. *Journal of Cleaner Production* , 194-200.

Havlík, T. (2008). *Hydrometallurgy. Principles and applications.* Cambridge: Cambridge International Science Publishing Limited.

Kaksonen, A. H., Mudunuru, B. M., & Hack, R. (2014). The role of microorganisms in gold processing and recovery—A review. *Hydrometallurgy* , 70-83.

Kaluram N., V., Uzma Parveen K., S., Balasaheb R., A., & Machhindra K., L. (2015). Extraction and separation studies of gold(III) with 4-(4-methoxybenzylideneimino)-5-

methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol in hydrochloric acid medium. *Journal of Saudi Chemical Society* , 54-58.

Korobushkina, E., Chernyak, A., & Mineev, G. (1974). Dissolution of gold by microorganisms and products of their metabolism. 37-41.

Korobushkina, E., Karavaiko, G., & Korobushkin, I. (1983). Biochemistry of Gold. *Environmental Biogeochemistr* , 325-333.

Kudryk, V., & Kellogg, H. (1954). Mechanism and rate control ling factors in the dissolution of gold in cyanide solutions. *J. metals* , 541-548.

Li, J., Safarzadeh, M. S., Moats, M. S., Miller, J. D., LeVier, K. M., Dietrich, M., y otros. (2012). Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold Part III: Thiocyanate stability. *Hidrometallurgy* .

Lu, W., Lu, Y., Liu, F., Shang, K., Wang, W., & Yang, Y. (2011). Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions by CTAB/n-heptane/iso-amyl alcohol/Na2SO3 microemulsion. *Journal of Hazardous Materials* , 2166–2170.

Marsden, J. O., & House, C. I. (2006). *The chemistry of gold extraction .* Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration (SME).

Meléndez Reyes, A. M. (2012). Disolución anódica de minerales auríferos refractarios en el sistema de lixiviación hidróxido-tiosulfato/tiourea. Bucaramanga, Santander, Colombia: Universidad Industrial de Santander.

Misari, F. (2010). *Metalurgia del Oro.* Lima, Perú: San Marcos.

Narita, H., Tanaka, M., Morisaku, K., & Abe, T. (2006). Extraction of gold(III) in hydrochloric acid solution using monoamide compounds. *Hydrometallurgy* , 153-158.

Nicol, M., Fleming, C., & Paul, R. (1992). *The chemistry of the extraction of gold.*

Oraby, E., & Eksteen, J. (2014). The selective leaching of copper from a gold–copper concentrate in glycine solutions. *Hydrometallurgy* , 14-19.

Poisot Díaz, M. E. (2010, Septiembre). Estudio de factores que afecta el proceso de electrodepósito de oro y plata a partir de soluciones de tiourea en un reactor tipo filtro de prensa. IZTAPALAPA, Distro Federal, México: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA.

Reith, F., & McPhail, D. (2006). Effect of resident microbiota on the solubilization of gold in soil from the Tomakin Park Gold Mine, New South Wales, Australia. *Geochimica* , 1421-1438.

Reith, F., Lengke, M. F., Falconer, D., Craw, D., & Southam, G. (2007). The geomicrobiology of gold. *ISME Journal* , 567-584.

Sandgren, K., & Murphy, J. E. (1993). Gold leaching with organic nitriles. *Hydrometallurgy: fundamentals, technology and innovation* , 301-310.

Savvaidis, I., Karamushka, V., Lee, H., & Trevors, J. (1998). Micro-organism-gold interactions. *Biometals* , 69-78.

Sheoran, V., S.Sheoran, A., & Poonia., P. (2013). Phytomining of gold: A review. *Journal of Geochemical Exploration* , 42-50.

Sheoran, V., Sheoran, A., & Poonia, P. (2009). Phytomining: A review. *Minerals Engineering* , 1007-1019.

Smolyaninov, V., Shekhvatova, G., & Vainshtein, M. (2014). Gold leaching by organic base polythionates: new non-toxic and secure technology. *SpringerPlus* , 1-5.

Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources-A review. *Hydrometallurgy* , 30-51.

Tran, T., Davis, A., & Song, J. (1992). Extraction of gold in halide media. *Symposium on Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals* (págs. 323-327). Melbourne: Australasian Institute of Mining and Metallurgy.

Vidhate, K. N., Shaikh, U. P., Arbad, B. R., & Lande, M. K. (2015). Extraction and separation studies of gold(III) with 4-(4-methoxybenzylideneimino)-5-methyl-4H-

1,2,4-triazole-3-thiol in hydrochloric acid medium. Journal of Saudi Chemical Society , 54-58.

Vlassopoulos, D., Wood, S. A., & Mucci, A. (1990). Gold speciation in natural waters: II. The importance of organic complexing - Experiments with some simple model ligands. *Geochimica* , 1575-1586.

Yen, W., Pindred, R., & Lam, M. (1990). Hypochlorite leaching of gold ore. *Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovations. The Society for Mining, Metallurgy and Exploration.* , 415-436.

Zhichang, L., Marco, F., Juying, L., Zachary, J. B., Zhixue, Z., Dennis, C., et al. (2013). Selective isolation of gold facilitated by second-sphere coordination with α-cyclodextrin. *Nature Communications* .