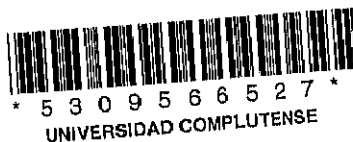


18.2

**MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
EN CIENCIAS QUIMICAS PRESENTA:**

**CONCEPCION CARAVACA MORENO**



**EXTRACCION DE  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  MEDIANTE LA AMINA  
PRIMENE 81R Y MEZCLAS SINERGICAS DE ESTA  
CON LOS DERIVADOS ORGANOFOSFORADOS  
NEUTROS CYANEX 923 Y CYANEX 921**

**DIRECTORES: FRANCISCO JOSE ALGUACIL PRIEGO  
Dr. EN CIENCIAS QUIMICAS, COLABORADOR CIENTIFICO (C.S.I.C.)  
JUAN ANTONIO TRILLEROS VILLAVERDE  
Dr. EN QUIMICA INDUSTRIAL, PROFESOR TITULAR**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES  
E INGENIERIA METALURGICA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**AÑO 1993**

Quiero agradecer a mi padre y a Isabel Rubio el apoyo y el cariño mostrado en todo momento.

También deseo agradecer a P. Paloma Díaz Arocas su amistad y el animo que me ha brindado en todo momento. Agradezco igualmente a todas mis compañeras de I. del V. la amistad y apoyo desinteresado que me han demostrado.

Asimismo quiero agradecer a todo el personal ayudante de la U.E.I. de Metalurgia Extractiva no Férrica del C.E.N.I.M. la ayuda prestada durante la realización del trabajo experimental.

También agradecer a la D.G.I.C.Y.T. la concesión del Proyecto de Investigación PB89-0021.

A mi padre  
y a mi hermana Ana

## **INDICE**



	<u>Pág.</u>
I. INTRODUCCION. . . . .	2
1.1. OBTENCION DE ORO . . . . .	2
1.1.1. PROCESO DE CIANURACION DIRECTA . . . . .	4
1.1.1.1. Efecto del oxígeno . . . . .	7
1.1.1.2. Efecto de la concentración de cianuro . . . . .	7
1.1.1.3. Efecto del pH y del potencial . . . . .	7
1.1.1.4. Efecto de la adición de álcalis . . . . .	8
1.1.1.5. Efecto de distintos iones en disolución . . . . .	8
1.1.2. PRETRATAMIENTOS DE MENAS REFRACTARIAS DE ORO . . . . .	10
1.1.2.1. Flotación . . . . .	10
1.1.2.2. Oxidación a alta temperatura o tostación . . . . .	10
1.1.2.3. Oxidación química . . . . .	14
1.1.2.4. Oxidación a presión . . . . .	16
1.1.2.5. Oxidación Biológica . . . . .	20
1.1.3. METODOS DE LIXIVIACION DIRECTA . . . . .	21
1.1.3.1. Lixiviación en montones . . . . .	21
1.1.3.2. Cianuración a presión . . . . .	22
1.1.4. EMPLEO DE LIXIVIANTES NO CONVENCIONALES . . . . .	23
1.1.4.1. Tiourea . . . . .	23
1.1.4.2. Bromo . . . . .	24
1.1.4.3. Iodo . . . . .	25
1.1.4.4. Cloro . . . . .	26
1.1.4.5. Tiosulfato . . . . .	26
1.1.4.6. Sulfocianuro . . . . .	26
1.1.5. RECUPERACION DEL ORO DE LAS DISOLUCIONES CIANURADAS . . . . .	26
1.1.5.1. Carbón activo . . . . .	26
1.1.5.2. Cementación y electrodeposición directa . . . . .	28
1.1.5.3. Cambio iónico . . . . .	29
1.2. LA EXTRACCION CON DISOLVENTES APLICADA A LA	

	<u>Pág.</u>
RECUPERACION DEL ORO . . . . .	29
1.2.1. MEDIO CLORURO . . . . .	30
1.2.1.1. Reactivos de solvatación que contienen oxígeno en su molécula . . . . .	30
1.2.1.2. Aminas y sales de amonio cuaternario . . . . .	32
1.2.1.3. Compuestos orgánicos que contienen azufre en su molécula . . . . .	32
1.2.2. MEDIO CIANURO . . . . .	33
1.2.2.1. Reactivos de solvatación que contienen oxígeno en su molécula . . . . .	34
1.2.2.2. Aminas y sales de amonio cuaternario . . . . .	35
1.3. AMINAS Y AGENTES DE EXTRACCION SOLVATANTES . . . . .	37
1.3.1. AMINAS . . . . .	37
1.3.2. AGENTES DE EXTRACCION SOLVATANTES QUE CONTIENEN ENLACES FOSFORO-OXIGENO EN SU MOLECULA . . . . .	39
II. METODOS EXPERIMENTALES . . . . .	42
2.1. REACTIVOS QUIMICOS . . . . .	43
2.1.1. DISOLUCIONES ACUOSAS . . . . .	43
2.1.2. DISOLUCIONES ORGANICAS . . . . .	43
2.1.2.1. Amina Primene 81R . . . . .	45
2.1.2.2. Tridecilamina . . . . .	47
2.1.2.3. Amina Primene JMT . . . . .	48
2.1.2.4. Cyanex 923 . . . . .	48
2.1.2.5. Cyanex 921 . . . . .	49
2.1.2.6. Tributyl fosfato (TBP) . . . . .	50
2.1.2.7. Metilisobutil cetona (MIBK) . . . . .	51
2.1.2.8. Metilisopentil cetona (MIPK) . . . . .	51
2.2. METODOS DE ANALISIS . . . . .	51
2.2.1. ANALISIS DE LA FASE ACUOSA . . . . .	51
2.2.1.1. Análisis de los distintos cationes metálicos en solución . . . . .	51
2.2.1.2. Análisis de ion cianuro . . . . .	52

	<u>Pág.</u>
2.2.1.3. Medidas de pH . . . . .	52
2.2.2. ANALISIS DE LA FASE ORGANICA . . . . .	52
2.2.2.1. Determinación de la concentración de la amina Primene 81R en la fase orgánica . . . . .	52
2.2.2.2. Análisis de la concentración de metal contenido en la fase orgánica . . . . .	53
2.2.2.3. Espectros infrarrojos . . . . .	53
2.3. TECNICAS EXPERIMENTALES . . . . .	53
2.3.1. METODO EXPERIMENTAL . . . . .	53
2.3.2. DETERMINACION DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO . . . . .	54
2.3.2.1. Equipos empleados para ensayos discontinuos . . . . .	54
2.3.2.2. Métodos experimentales para la determinación de las curvas de extracción frente a pH . . . . .	54
2.3.2.3. Métodos experimentales para la determinación de las curvas de equilibrio . . . . .	56
2.3.2.4. Determinación de las pérdidas de fase orgánica . . . . .	56
III. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION CON DISOLVENTES AMINA PRIMENE 81R-KAu(CN) <sub>2</sub> . . . . .	61
3.1. INFLUENCIA DE LA ADICION DE MODIFICADOR . . . . .	62
3.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EQUILIBRADO EN LA EXTRACCION DE ORO (I) MEDIANTE EL PRIMENE 81R . . . . .	67
3.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA . . . . .	72
3.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE AMINA EN LA EXTRACCION DE ORO (I) . . . . .	74
3.5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL METAL . . . . .	80
3.6. INFLUENCIA DE LOS DILUYENTES . . . . .	86
3.7. INFLUENCIA DEL EFECTO SALINO SOBRE LA EXTRACCION DE ORO . . . . .	94
3.8. ESTUDIO DE LA EXTRACCION DE OTRAS ESPECIES ANIONICAS PRESENTES EN LA DISOLUCION ACUOSA . . . . .	102

	<u>Pág.</u>
3.8.1. Extracción de OH <sup>-</sup> . . . . .	102
3.8.2. Extracción de CN <sup>-</sup> . . . . .	103
3.8.3. Extracción de complejos metálicos cianurados . . . . .	104
3.9. ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA EXTRACCION DE ORO (I) EN MEDIO CIANURO MEDIANTE LA AMINA PRIMENE 81R . . . . .	107
IV. EXTRACCION DE ORO (I) EN MEDIO CIANURO MEDIANTE MEZCLAS DE LA AMINA PRIMENE 81R Y OTROS AGENTES DE EXTRACCION . . .	117
V. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION CON DISOLVENTES AMINA PRIMENE 81R-OXIDO DE FOSFINA CYANEX 923-KAu(CN) <sub>2</sub> . . . . .	131
5.1. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION CYANEX 923-KAu(CN) <sub>2</sub> .	132
5.1.1. Influencia del tiempo de agitación . . . . .	132
5.1.2. Influencia de la temperatura . . . . .	135
5.1.3. Influencia del efecto salino sobre la extracción de oro (I) . . . . .	137
5.1.4. Efecto de la variación de la concentración del agente de extracción . . . . .	139
5.1.5. Influencia del diluyente . . . . .	142
5.1.6. Comparación de la extracción de oro (I) entre la amina Primene 81R y el reactivo organofosforado Cyanex 923 . . . . .	144
5.2. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION DE ORO (I) EN MEDIO CIANURO MEDIANTE LA MEZCLA SINERGICA PRIMENE 81R/CYANEX 923 . . . . .	146
5.2.1. Influencia del tiempo de agitación . . . . .	146
5.2.2. Influencia de la temperatura . . . . .	149
5.2.3. Efecto de la variación de la concentración de la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923 en la extracción de oro (I) . . . . .	151
5.2.4. Efecto de la variación de la concentración inicial de metal en la fase acuosa . . . . .	153
5.2.5. Influencia del diluyente . . . . .	155
5.2.6. Efecto salino . . . . .	157
5.2.7. Extracción de distintos complejos metálicos cianurados . . . . .	167

	<u>Pág.</u>
5.2.8. Curvas de extracción de oro (I) con la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923 . . . . .	170
5.2.9. Mecanismo de extracción de oro (I) mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923 . . . . .	174
5.3. ESTUDIO DE LA REEXTRACCION DE ORO (I) EN EL SISTEMA DE EXTRACCION PRIMENE 81R/CYANEX 923 . . . . .	185
5.3.1. Influencia de la temperatura en la reextracción de oro . . . . .	186
5.3.2. Influencia del tiempo de agitación . . . . .	189
5.3.3. Determinación de las isotermas de equilibrio de reextracción de oro (I) . . . . .	192
VI. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION CON DISOLVENTES AMINA PRIMENE 81R-OXIDO DE FOSFINA CYANEX 921-KAu(CN) <sub>2</sub> . . . . .	194
6.1. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION CYANEX 921-KAu(CN) <sub>2</sub> . . . . .	195
6.1.1. Influencia del tiempo de agitación . . . . .	195
6.1.2. Influencia de la temperatura . . . . .	197
6.1.3. Influencia del efecto salino sobre la extracción de oro (I) . . . . .	199
6.1.4. Efecto de la variación de concentración de agente de extracción . . . . .	201
6.1.5. Influencia del diluyente . . . . .	203
6.1.6. Comparación de la extracción de oro (I) entre la amina Primene 81R y el reactivo organofosforado Cyanex 921 . . . . .	205
6.2. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION DE ORO (I) EN MEDIO CIANURO MEDIANTE LA MEZCLA SINERGICA PRIMENE 81R/CYANEX 921 . . . . .	207
6.2.1. Influencia del tiempo de agitación . . . . .	207
6.2.2. Influencia de la temperatura . . . . .	209
6.2.3. Efecto de la variación de la concentración de la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 en la extracción de oro (I) . . . . .	211
6.2.4. Efecto de la variación de la concentración inicial de metal de la fase acuosa . . . . .	213
6.2.5. Influencia del diluyente . . . . .	215

	<u>Pág.</u>
6.2.6. Efecto salino . . . . .	217
6.2.7. Extracción de distintos complejos metálicos cianurados presentes en la disolución acuosa . . . . .	228
6.2.8. Isotermas de extracción de oro (I) mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 . . . . .	232
6.2.9. Mecanismo de extracción de oro (I) mediante la mezcla sinérgica amina Primene 81R/Cyanex 921 . . . . .	235
6.3. ESTUDIO DE LA REEXTRACCION DE ORO (I) EN EL SISTEMA DE EXTRACCION PRIMENE 81R/CYANEX 921 . . . . .	245
6.3.1. Influencia de la temperatura . . . . .	245
6.3.2. Influencia del tiempo de agitación . . . . .	249
6.3.3. Isotermas de equilibrio de reextracción de oro (I) . . . . .	252
VII. CONCLUSIONES . . . . .	254
VII. BIBLIOGRAFIA . . . . .	258

## **CAPITULO I**

### **INTRODUCCION**

## 1.1. OBTENCION DE ORO.

El oro es un metal conocido desde la antigüedad, 40.000 años a. de J.C. El interés suscitado por este elemento esta basado, en principio, en sus propiedades como son: el color amarillo, es el metal más dúctil y maleable, posee alta conductividad eléctrica y térmica, es el más inerte o el más noble de todos los elementos metálicos y presenta gran estabilidad y resistencia a la corrosión. No es atacado por ácidos minerales, excepto el ácido selénico, y algunos ácidos cuando existan oxidantes en el medio.

Además de estas características, este elemento siempre ha jugado un papel primordial en el desarrollo de la Humanidad, puesto que ha sido un elemento determinante en casi toda la evolución económica del hombre y de los países a lo largo de la Historia.

El oro es uno de los metales que forma parte de la corteza terrestre, reconociéndose dos tipos de depósitos auríferos, depósitos en vetas y en placeres. Aunque existen distintas clasificaciones geológicas (1), se pueden proponer siete grupos: vetas de oro-cuarzo, depósitos epitermales, placeres jóvenes, placeres fósiles, depósitos con oro diseminado, menas de metales no férricos que contienen oro y agua del mar (2).

También se ha propuesto una clasificación de las menas de oro orientada a la extracción del metal (2):

- 1.- Menas de oro nativo, en las cuales el metal precioso puede recogerse mediante separación por gravedad, amalgamación y/o cianuración.
- 2.- Oro asociado con sulfuros, donde el oro se puede encontrar en forma de partículas libres o diseminadas en los sulfuros.
- 3.- Teluros de oro, generalmente aparecen junto con oro nativo y sulfuros.
- 4.- Oro en otros minerales, con arsénico y/o antimonio, minerales de plomo y cinc y



con materiales carbonáceos.

Aunque éstas son algunas de las clasificaciones que se pueden encontrar, desde el punto de vista de la extracción de oro se pueden considerar dos grandes grupos de minerales de oro, los no refractarios y los refractarios.

En los minerales auríferos no refractarios, el oro se puede recuperar mediante un proceso de cianuración, sin dificultad aparente; mientras que los minerales refractarios incluyen todos aquellos en los que el oro no puede ser recuperado, más de un 80%, mediante un proceso de cianuración convencional.

Los minerales de oro refractarios son menas no oxidadas o parcialmente oxidadas que contienen principalmente materiales carbonáceos, sulfuros y/o telurios (3). Se puede distinguir entre una refractariedad química y física.

La refractariedad química es relativamente rara y se resume en tres condiciones:

- 1.- Telurios de oro insolubles.
- 2.- Componentes de la mena que pueden reaccionar o descomponer con cianuro.
- 3.- Componentes que consumen oxígeno.

Físicamente se distinguen cinco tipos de minerales refractarios:

- 1.- Los que contienen oro unido o encapsulado a la matriz, siendo ésta de carbón, pirita, arsenopirita o silicatos.
- 2.- Los que contienen aleaciones de oro con antimonio o plomo.
- 3.- Los que tienen oro revestido de mineral; estas capas de mineral pueden ser óxidos de hierro, cloruro de plata, compuestos de manganeso, antimonio y plomo. Dichas capas o películas se forman en el tratamiento de la mena.

- 4.- Los que contienen materiales absorbentes, carbonatos y/o arcillas, los cuales retienen al oro y no dejan que pase a la disolución de lixiviación.
- 5.- Los que sufren descomposición de la matriz:
  - a) Sulfuros que pueden descomponer y formar cianicidas.
  - b) Sulfuros, tiosulfatos, arseniuros y compuestos de hierro que pueden consumir oxígeno.
  - c) Acido húmico que puede interaccionar con los complejos de oro.

Lo más común en estos minerales de oro es que el oro esté ocluido o encapsulado en el mineral. Algunos de los minerales más comunes son: pirita, arsenopirita, calcocita, galena, sulfuros-arseniuros de níquel, minerales de uranio (muy común en Sudáfrica), silicatos, carbonatos, estibinita.

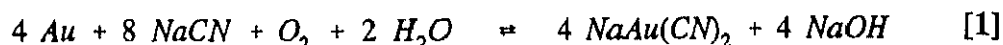
#### **1.1.1. PROCESO DE CIANURACION DIRECTA.**

El proceso de recuperación más ampliamente aplicado es la lixiviación cianurada directa, siendo un proceso ideal para menas no refractarias, aplicándose desde 1887. El proceso de cianuración , como ya se ha dicho, se aplica a minerales de oro y plata. La secuencia a la que se somete el mineral es la siguiente:

- 1.- Se somete la mena a una molienda convencional en varias etapas, en molino de bolas o mediante triturado autógeno.
- 2.- Lixiviación en tanques agitados o en reactores pachucas, utilizando disoluciones diluidas de cianuro, oxígeno y adicionando cal.
- 3.- La pulpa lixiviada se hace pasar a un sistema de decantación en contracorriente o se filtra mediante filtros de bandas o de tambor.

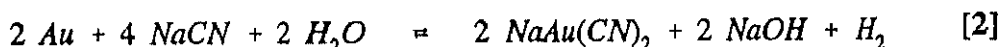
- 4.- Los metales preciosos se recuperan de la disolución haciéndolos precipitar con cinc en polvo, proceso Merrill-Crowe, o por electrodeposición en cátodos de lana de acero.

La reacción química general del proceso de cianuración de oro es:

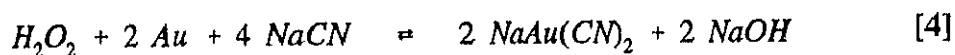
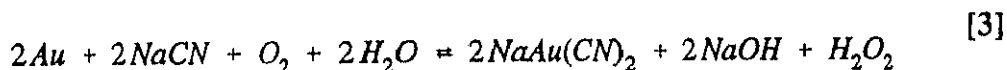


Existen varias teorías para explicar la disolución de oro en la solución de lixiviación cianurada (1):

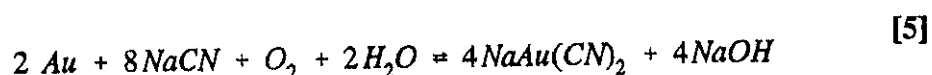
1. **Teoría del oxígeno.** (Elsner 1946), propone que el oxígeno es fundamental para que se produzca la disolución del oro en la solución de cianuro, propone la ecuación [1].
2. **Teoría de hidrógeno.** (L. Janin 1882,1892), propone una ecuación en la que muestra la formación de hidrógeno gas:



3. **Teoría del peróxido de hidrógeno.** (G. Bodlander 1896), propone que la disolución del oro en medio cianuro ocurre a través de dos etapas, formándose el peróxido de hidrógeno como un producto intermedio. Proponiendo las siguientes ecuaciones:

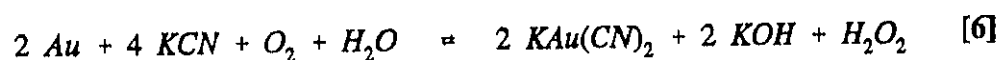


siendo la reacción global:



Experimentalmente se ha observado que la disolución del oro y la plata en medio cianuro y peróxido de hidrógeno es un proceso lento, por lo tanto la importancia de la reacción [4] es menor. Si en el medio existe gran cantidad de  $H_2O_2$ , la disolución de oro se inhibe, ya que se produce la oxidación del ion cianuro,  $CN^-$ , a ion cianato,  $CNO^-$ , que no disuelve al metal.

4. **Teoría de la cianuración.** (Habashi 1987), propone la siguiente ecuación:



5. **Teoría de la formación de cianógeno.** (S.B. Christy 1896), propone que el oxígeno es necesario para la formación del gas cianogeno,  $(CN)_2$ , el cual es el agente efectivo para la disolución del oro.
6. **Teoría de la corrosión.** (B. Boonstra 1946), propone que la disolución de oro en medio cianuro es similar a un proceso de corrosión metálica, en el que el oxígeno disuelto se reduce a  $H_2O_2$  y  $OH^-$ .

El proceso de disolución del oro en cianuro implica reacciones heterogéneas sólido-líquido, siendo la secuencia de estas reacciones:

- 1.- Absorción de oxígeno en la disolución.
- 2.- Transporte de oxígeno y cianuro hasta la interfase sólido-líquido.
- 3.- Adsorción de oxígeno y cianuro en la superficie del sólido.
- 4.- Reacción electroquímica.

- 5.- Desorción de los complejos cianurados solubles de oro y otros productos de reacción de la superficie sólida.
- 6.- Transporte de los productos desorbidos hasta el seno de la disolución.

Este proceso se ve afectado por una serie de parámetros como son: el acceso del oxígeno hasta la superficie sólido-líquido, el pH, efecto del álcalis, iones en disolución etc., que se comentan a continuación.

#### **1.1.1.1. Efecto del oxígeno .**

La cantidad de oxígeno disuelto en las disoluciones diluidas de cianuro depende de la altitud, temperatura, tipo e intensidad de la agitación y fuerza iónica del medio.

Para concentraciones de cianuro bajas la presión de oxígeno no afecta a la disolución , pero a concentraciones más altas este efecto es importante. La velocidad de transferencia de oxígeno disminuye al aumentar la densidad de la pulpa y disminuir el tamaño de partícula. Una oxigenación efectiva aumenta la velocidad de cianuración y la recuperación de oro, y disminuye el consumo de cianuro , debido a la destrucción de cianicidas.

#### **1.1.1.2. Efecto de la concentración de cianuro.**

A presión atmosférica la cianuración no depende de la concentración de cianuro, ya que, a esa presión, la disolución de oro está controlada por la concentración de oxígeno en solución.

#### **1.1.1.3. Efecto del pH y del potencial.**

Durante la cianuración el único complejo estable a  $\text{pH} > 9$  es el  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , donde se elimina la posible formación de HCN.

#### **1.1.1.4. Efecto de la adición de álcalis.**

La adición de álcalis como son CaO, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, tiene como propósito:

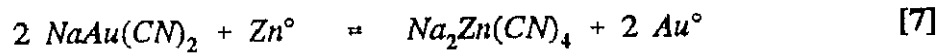
- 1.- Prevenir la pérdida de cianuro por hidrólisis.
- 2.- Prevenir la pérdida de cianuro por la presencia de CO<sub>2</sub> del aire.
- 3.- Descomponer bicarbonatos del agua antes de la cianuración.
- 4.- Neutralizar compuestos ácidos como las sales ferrosas y férricas, Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en el circuito de cianuración.
- 5.- Neutralizar constituyentes ácidos como es la pirita.

Además promueve la deposición de partículas finas facilitando la separación de la pulpa. Aunque el uso de un álcali es esencial en la cianuración, algunos álcalis como el NaOH y particularmente el Ca(OH)<sub>2</sub> retardan la disolución del oro a pH = 11, y siendo ésta casi nula a pH = 12,2. Se ha apreciado que el efecto del NaOH es menor que el de Ca(OH)<sub>2</sub>, aunque este último no afecta a la cantidad de oxígeno disuelto, este efecto se puede atribuir a la formación de peróxido de calcio en la superficie del metal, que evita la reacción con cianuro (1). Por ello, aunque el CaO, por su precio, es el agente usado normalmente en la lixiviación de oro con cianuro, tanto para ajustar el pH de la pulpa como para ayudar en la sedimentación, hay que regular exactamente su uso.

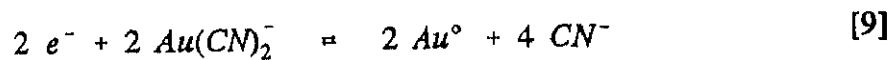
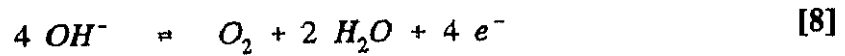
#### **1.1.1.5. Efecto de distintos iones en disolución.**

Aunque la disolución de oro en cianuro está controlada por la difusión, industrialmente se ha observado que la velocidad de la extracción de oro se ve afectada por la presencia de distintos iones como el As, Sb, Cu, Zn etc., que consumen oxígeno y/o cianuro.

Posteriormente a la lixiviación, el oro se recupera tradicionalmente de esta disolución bien por precipitación con cinc en polvo, proceso Merrill-Crowe, cuya reacción química general es :



o bien por electrodeposición:



El elevado precio del oro y, lo que es más importante, su relativa estabilidad durante la pasada década, ha hecho que se intensifique la actividad de exploración minera en todo el mundo para recuperar este metal precioso. Ello ha producido el desarrollo en el tratamiento de menas convencionales y menas más refractarias, buscando la economía de las operaciones existentes.

El desarrollo tecnológico aplicado al beneficio del oro se refleja en aspectos económicos, como el aumento del beneficio y la reducción de costes, y también en el aspecto medioambiental, sobre todo en la emisión de gases y en el tratamiento de efluentes líquidos procedentes de las plantas de producción.

Como ya se ha indicado anteriormente el método más común para la extracción de estas menas sigue siendo la disolución del oro mediante cianuración alcalina, aunque algunas menas, especialmente las refractarias, no se comporten bien frente al proceso de cianuración convencional, caracterizándose por recuperaciones de oro bajas y un alto consumo de cianuro, por lo cual es necesario realizar un tipo de pretratamiento oxidativo, proponiéndose diversos, como pueden ser: la tostación, oxidación química, oxidación a presión, oxidación biológica, todos ellos procesos previos a la cianuración, y que

pretenden hacer que la mena aurífera sea fácilmente atacada mediante una lixiviación cianurante.

También existe un interés general por reemplazar el cianuro por otros lixiviantes no tóxicos y más seguros desde un punto de vista medioambiental (2).

### **1.1.2. PRETRATAMIENTOS DE MENAS REFRACTARIAS DE ORO.**

#### **1.1.2.1. Flotación.**

Este proceso puede aplicarse previamente al tratamiento de un mineral refractario de oro, en los casos en que la refractariedad sea debida a que el oro en forma de polvo muy fino esté encapsulado en la pirita, arsenopirita u otro sulfuro, es decir, forme una solución sólida con el mineral sulfurado.

Generalmente se requiere una molienda muy fina para liberar al oro. Cuando la mena está parcialmente oxidada se requieren agentes acondicionadores.

El pH de la pulpa se regula con NaOH en polvo, ya que el CaO actúa como depresor del oro libre e inhibe la flotación de la pirita y de la arsenopirita. Para menas parcialmente oxidadas se utiliza sulfuro sódico, pero con precaución, ya que también actúa como depresor del oro libre.

Mediante el proceso de flotación se consigue recuperar un 90-95% de oro (2).

#### **1.1.2.2. Oxidación a alta temperatura o tostación.**

Este proceso tiene como objeto liberar las partículas de oro ocluidas o unidas a los sulfuros, arsenopiritas o carbón y destruir el material carbonáceo y cualquier cianocida potencial, obteniéndose un calcinado poroso. Es uno de los tratamientos más utilizados, pues consigue eliminar As, S, Sb y otras sustancias volátiles una vez oxidadas, también

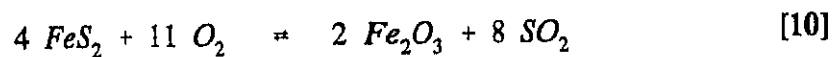


oxida teluros y metales bases (1).

En la tostación se pueden producir muchas reacciones de oxidación, dependiendo del mineral matriz causante de la refractariedad, de la temperatura de la tostación y del exceso de aire.

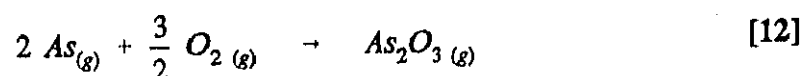
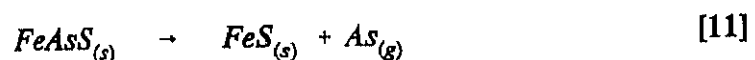
Las principales reacciones, oxidación de minerales piríticos y arsenopiríticos, son fuertemente exotérmicas, siendo las partículas que contienen al oro zonas de generación de calor, teniéndose, por tanto, que controlar la temperatura para evitar la tostación súbita, la fusión de calcitas y la reclusión del oro en microgranos.

La principal reacción de la tostación de materiales piríticos es:

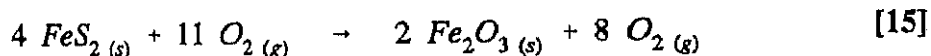
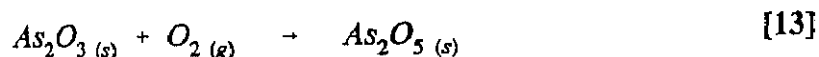


Es decir, la producción de hematitas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ya que ésta permite una cianuración mejor que la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), por tener un tamaño de grano menor y estar el oro en forma más libre. Por esta razón la temperatura de la operación debe ser inferior a  $650^\circ\text{C}$  (1).

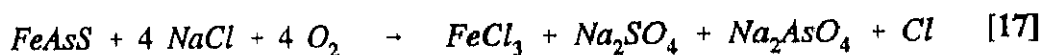
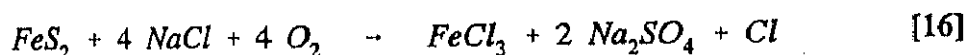
La tostación de arsenopiritas requiere dos etapas: la primera se hace a temperatura baja y con poco oxígeno para producir  $\text{As}_2\text{O}_3$  y evitar la formación de  $\text{FeAsO}_4$ , produciéndose las reacciones:



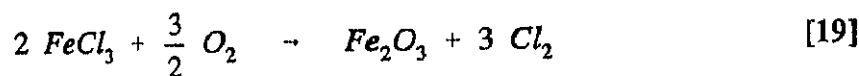
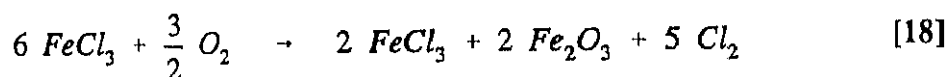
En la segunda etapa se emplea temperatura elevada y exceso de oxígeno para formar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y completar la conversión de sulfuros a óxidos (4).



También se puede realizar la tostación con una serie de aditivos, tostación clorurante, de minerales refractarios de oro piríticos y arsenopiríticos, produciéndose cloruro férrico y fijando el azufre y el arsénico como sulfato y arseniato.



El arsénico de la arsenopirita puede eliminarse con cloro a 130°C (2). Los cloruros de hierro reaccionan con oxígeno a temperaturas superiores a 200°C regenerándose el cloro gas, según las reacciones:



Aunque un exceso de cloro durante la tostación puede formar cloruro de oro volátil.

Se ha descrito (1) un proceso de tostación con carbonato sódico en ausencia de aire para eliminar el arsénico contenido en menas arsenopiríticas. El proceso, a escala de laboratorio, consigue eliminar el arsénico, obteniéndose buenos rendimientos respecto a

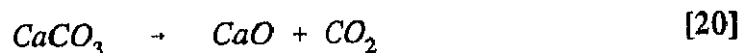
la recuperación de oro mediante un proceso de cianuración.

También se ha ensayado la tostación en ausencia de aire con  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  en briquetas, consiguiéndose buenos resultados de oxidación de sulfuros, eliminación de arsénico y rendimientos de lixiviación con cianuro.

Mediante la lixiviación cianurada se consigue recuperar un 75-90% de oro de las menas tostadas y un 85-95% de los concentrados.

Los principales problemas de la tostación son de tipo (1):

- Polución atmosférica, emisión de  $\text{SO}_2$ , Hg, As, partículas , que requieren instalaciones muy costosas de tratamiento de gases y partículas.
- Fusión del calcinado, debido al carácter fuertemente exotérmico de las reacciones que pueden dar lugar a la formación de eutécticos de óxidos de hierro y sulfuros de hierro, que pueden ocluir al oro agravando el problema del acceso del cianuro a este metal.
- Lavado de calcinados, debido a la presencia de sulfitos, arsenitos y sulfuros solubles que aumentan el consumo de cianuro, por lo cual hay que realizar este tratamiento de lavado.
- Contenido de calcita en el mineral, la presencia de carbonato cálcico implica un aumento de las necesidades energéticas debido a la descomposición de ésta:



y además produce un cambio en la composición del gas en el tostador, pudiéndose formar sulfuro o sulfato cálcico. El sulfuro cálcico además de ser reductor es un agente cianicida; el sulfato cálcico puede tapan los poros del calcinado y

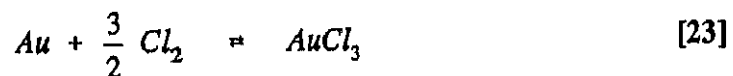
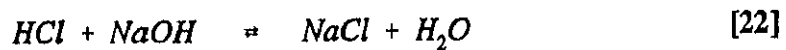
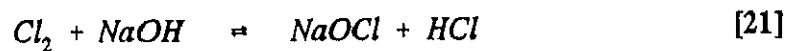
depositarse en bombas y conducciones, lo que supone pérdidas de recuperación de oro.

Existen algunas innovaciones en la tostación, aunque en etapa de desarrollo, que tienden a hornos de lecho fluidizado con alimentación de mineral molido seco o pulpas muy densas de concentrados de flotación (2).

### 1.1.2.3. Oxidación química.

La oxidación química a presión ambiental se ha aplicado comercialmente en las minas "Carlin" para la oxidación de menas sulfuradas carbonáceas, mediante oxidación en medio acuoso de pulpas (2)(5,6). El principal propósito del proceso tipo "Carlin" es oxidar el material carbonáceo y el ácido húmico, utilizando el cloro como agente oxidante, y descomponer el azufre pirítico para liberar el oro ocluido en él, para, posteriormente, ser tratado con cianuro en el proceso de lixiviación.

Este proceso puede emplear cloro gas directamente o hipoclorito sódico generado in situ mediante electrólisis de la salmuera contenida en la pulpa. Las reacciones de cloruración más relevantes son:



Se puede lograr una mejora del proceso Carlin mediante el proceso de "doble oxidación" (1)(7). Este proceso incluye una preoxidación de la pirita antes de la clorinación, para

disminuir el consumo de cloro, es decir, se realiza una etapa de aireación seguida de otra de clorinación.

Primero se hace pasar aire en tanques agitados que contienen la pulpa (40-45 % de sólido), con un tamaño de grano fino en una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a un pH aproximado de 6, a 80-86°C, reaccionando el oxígeno y el sodio con la pirita y algunos materiales carbonáceos; reacción que produce la oxidación de éstos. Posteriormente, y después de enfriar a unos 50°C, se alimenta la pulpa a unos tanques donde se realiza la clorinación, añadiéndose cloro gas, el cual reacciona con el CaO formando hipoclorito cálcico. El CaO se añade para mantener el pH = 11.

La reacción entre el cloro y la pirita es muy rápida y está controlada por la velocidad de disolución del cloro gas en la disolución. Un exceso de hipoclorito sódico es perjudicial en el circuito de cianuración, ya que reacciona en éste; por ello se controla la adición de cloro en función de la concentración de hipoclorito sódico. También se puede controlar el exceso del mismo, añadiendo bisulfato sódico.

Un exceso de cloruros solubles en la disolución cianurada de lixiviación produce un aumento del consumo de cinc en la etapa de precipitación o cementación, obteniéndose además precipitados poco cuantiosos y con alto grado de impurezas.

Los desarrollos en el área de la oxidación química en menas de oro incluye la clorinación súbita, en la cual se acelera la disolución del cloro gas en la disolución mediante una agitación enérgica, lo que produce un aumento de la eficacia del proceso y una disminución del tamaño del reactor; y el proceso "Nitrox" que propone la utilización de ácido nítrico para oxidar los minerales sulfurados y arsenosulfurados. Se supone que el NO se recoge y reoxida a  $\text{HNO}_3$ , aunque es un proceso muy corrosivo y difícil de poner en práctica (1,2).

#### 1.1.2.4. Oxidación a presión.

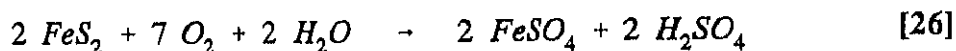
Esta técnica se aplica a minerales o concentrados de minerales de oro altamente refractarios (8), consiguiéndose aumentos del rendimiento de extracción de oro en la etapa de lixiviación de hasta el 99,5% (1).

El proceso de oxidación a presión se realiza en autoclaves, empleándose presiones de oxígeno entre 15-20 atm y temperaturas entre 180-225°C, tanto en medio ácido como alcalino; como consecuencia de la misma se produce la oxidación completa de la matriz pirítica, arsenopirítica y carbonatos y se libera el oro de las mismas, con tiempos de residencia comprendidos entre 1 y 3 horas, el cual se recupera en un proceso posterior de lixiviación con cianuro (9,10,11,12).

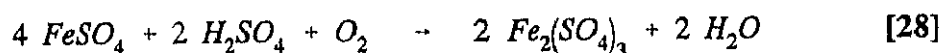
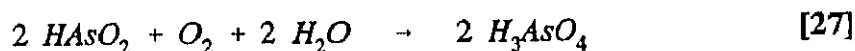
Aunque el concepto de la oxidación a presión no es nuevo, ya que se remonta a la década de 1950, ha tenido un nuevo interés en su relanzamiento como técnica que permite la recuperación del oro, debido a la relativa estabilidad y alto precio de este metal durante la década de 1980.

Como resultado de este interés y grado de desarrollo, esta técnica de pretratamiento de minerales auríferos refractarios se ha implantado comercialmente en una serie de plantas industriales de recuperación de este metal.

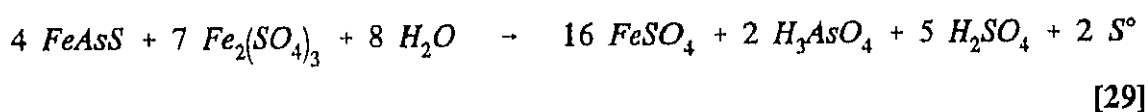
Las reacciones que tienen lugar a las temperaturas en las que se produce la oxidación de los compuestos con arsénico y azufre, en medio ácido, incluye la oxidación total del azufre en forma de sulfuro hasta la forma sulfato, y la del arsénico a la forma de arseniato, según las reacciones (1,2).



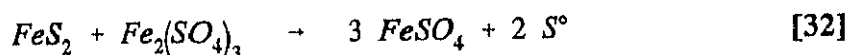
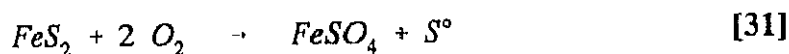
El hierro (II) y el arsénico (III) se oxidan a los estados de oxidación (III) y (V) respectivamente.



Si la temperatura de reacción está comprendida entre 100°C y 160°C, y en presencia de ácido sulfúrico y sulfato de hierro (III), se puede formar azufre elemental como un producto de la oxidación de la arsenopirita.



En algunos casos el azufre elemental también se puede formar como un producto de la pirita.



La formación del azufre elemental sólo se favorece en las etapas iniciales de la reacción de la pirita, cuando las temperaturas están comprendidas entre 90°C y 120°C, y cuando la concentración de ácido es elevada.

El azufre elemental cuando funde, por ejemplo a temperaturas superiores a 120°C, es un agente colector de muchos sulfuros y también del oro; por eso la formación de este

elemento en un proceso de oxidación a presión debe evitarse, ya que ocluye a los sulfuros sin reaccionar, y por lo tanto disminuye el rendimiento de la oxidación, ocluye partículas de oro, y disminuye la recuperación de este metal en el proceso de cianuración, y también aumenta el consumo de cianuro y de oxígeno durante este proceso de cianuración.

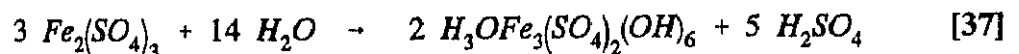
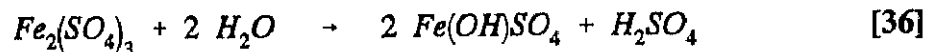
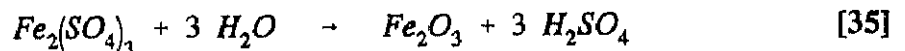
Por lo tanto, la oxidación de los sulfuros se lleva a cabo a temperaturas superiores a 160°C, como se ha mencionado anteriormente, con objeto de oxidar completamente los sulfuros a la forma de sulfato y oxidar cualquier azufre elemental que se haya formado como producto intermedio.



En estas condiciones, el hierro y el arsénico precipitan como arseniato de hierro (III).



Otras reacciones que pueden tener lugar son: la hidrólisis del sulfato de hierro (III) que precipita como hematites, sulfato básico de hierro (III) o como jarosita de hidronio.

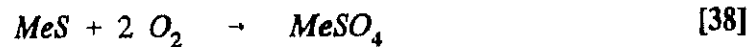


En presencia de sodio o potasio, también es posible que el sulfato de hierro (III) se hidrolice y precipite como la respectiva jarosita, que en el caso del potasio presenta la fórmula  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ . Otros metales como la plata, mercurio y plomo también



pueden precipitar como jarositas.

Por último otros metales como el cinc, cobre, níquel etc., pueden reaccionar y formar el correspondiente sulfato.



Los requisitos más importantes para la oxidación efectiva de los sulfuros incluyen que el sistema tenga la suficiente acidez para lograr los niveles de hierro en disolución que ayuden a la oxidación, y tener unas condiciones de operación que minimicen la formación de azufre elemental.

El proceso de oxidación a presión en medio alcalino ha tenido, hasta la fecha, una menor implantación en los procesos de recuperación de oro; en este medio, el sulfato formado en el proceso de oxidación de los sulfuros se neutraliza mediante adición de agentes cáusticos o de componentes de la ganga, como calcita o dolomita.

Hay dos procesos para tratar, mediante oxidación a presión, minerales de arsénico o arsenopiritas y recuperar el oro, a la vez que se fija el arsénico en forma de precipitados muy insolubles. El primero de ellos es el "Arseno process" (Arseno processing Ltd.) que propone tres etapas:

- 1.- Lixiviación ácida en autoclave a presión de oxígeno alta y posterior filtración y recuperación del residuo.
- 2.- Neutralización parcial de la solución que contiene As, S y Fe.
- 3.- Precipitación de arseniato de hierro, hematites y sulfato de calcio a 100-200°C. Después de eliminar el arseniato de hierro, el residuo se recicla.

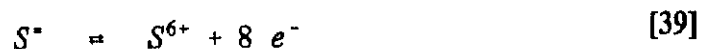
El otro proceso, "Cashman", propone la aireación bajo presión a 120°C del mineral fino en una autoclave, con adición de CaO y/o CaCl<sub>2</sub> durante dos horas.

#### 1.1.2.5. Oxidación Biológica.

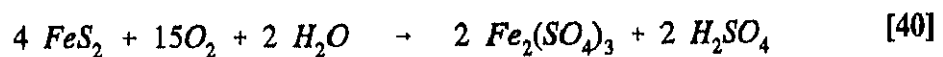
Una alternativa a la tostación a alta temperatura o a la oxidación a presión para minerales sulfurados que contienen oro, es un pretratamiento microbiológico, con el cual se degradan los minerales sulfurados y se libera el oro encapsulado haciéndolo lixiviable con cianuro. Este proceso permite alcanzar el mismo resultado, o mejor, que la tostación o la oxidación a presión, en términos de recuperación de oro y economía del proceso (1).

El microorganismo más utilizado ha sido el "Thiobacillus ferrooxidans", que se puede desarrollar fácilmente en menas piríticas y arsenopiríticas a temperaturas moderadas, inferiores a 40°C (1)(13). Otras bacterias utilizadas incluyen las "Thiooxidans" y las "Sulfolobus acidocaldarius", las cuales actúan a temperaturas altas, entre 50-80°C. Estas bacterias se encuentran en las minas y manantiales de aguas termales.

La bacteria más utilizada, Thiobacillus ferrooxidans, obtiene la energía que necesita mediante la oxidación del sulfuro, a la vez el sulfuro se oxida mediante la reacción:



de este modo, el azufre del FeS<sub>2</sub> se transforma en anión sulfato, otra reacción importante es la oxidación del hierro (II) a hierro (III), siendo la reacción global:



El proceso de biooxidación original utilizaba reactores de lecho fijo, como montones y eras; pero trabajos más recientes (14), indican que los reactores agitados dan mejores

resultados. El empleo de estos reactores ha estado restringido, no obstante, debido a la necesidad de tiempos de residencia largos, baja densidad de pulpa, altos costes de energía para la agitación y sistemas de eliminación de calor del sistema. Más recientemente algunas de estas restricciones han sido eliminadas (2).

Los requerimientos básicos para los microorganismos incluyen: sustrato, aire/oxígeno, agua, acidez, nutrientes; siendo factores claves a la hora de controlar el proceso biológico.

- Sustrato, si el material no está diseminado y es soluble en ácido la reacción bacteriológica es muy difícil.
- Oxígeno, sólo es útil si está disuelto en agua. La cantidad de oxígeno disuelto puede aumentarse al aumentar la presión.
- Temperatura, de unos 35°C.
- Nutrientes, N, Ca, Mg, K, fosfatos, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.
- Acidez, pH entre 1 y 5.
- Agua, es el medio de transporte para los nutrientes.
- Fuente de energía, oxidación de Fe (II), sulfuro y azufre.

### **1.1.3. METODOS DE LIXIVIACION DIRECTA.**

#### **1.1.3.1. Lixiviación en montones.**

Durante la última década se ha mostrado interés por la lixiviación en montones de menas oxidadas de baja ley (15). La razón principal de la utilización de esta técnica es que tanto el oro como la plata se encuentran localizados en fracturas y, en el mineral sacado de la

mina o en el producto triturado, la disolución de cianuro puede acceder al metal.

En la práctica el mineral triturado se sitúa en una superficie y se lixivia por percolación durante un período que oscila entre 30-150 días o más, dependiendo del tamaño, altura y mineralogía del mineral.

En general, la recuperación de oro mediante esta técnica oscila entre 60-80%. El proceso y sus modificaciones, como son: utilizar soluciones calentadas, inyección de aire y lixiviación en etapas, requiere una baja inversión de capital y bajos costes de operación, aunque la recuperación de oro sea menor que mediante métodos de lixiviación agitada. Además, este proceso es muy flexible, pudiendo operar en condiciones climatológicas extremas (16,17).

#### **1.1.3.2. Cianuración a presión.**

El empleo de altas presiones durante la cianuración hace que se consigan altas extracciones de oro en menas complejas que contienen sulfuros, telurio, selenio, arsénico, antimonio y bismuto. El bajo consumo de oxígeno indica una oxidación limitada de los sulfuros y otros contaminantes, y puede decirse que la cianuración se favorece por el aumento de la solubilidad del oxígeno en la disolución.

El tiempo de operación del proceso es de 3-4 horas para cantidades de mineral de 2,0-2,5 Tm, e incluye tiempos de autoclave de 1,5 horas, siendo, por tanto, un proceso muy costoso (1).

Existe una patente de lixiviación a presión de menas de oro y plata con cianuro, la cual propone la compresión de la mena, cianuro, solución, en un reactor bajo altas presiones de oxígeno (25-130 atm). Los tiempos de retención en el reactor son de 10-25 minutos, obteniéndose recuperaciones de oro del 94-97% (18).

Otro proceso interesante que se ha probado a escala de planta piloto, en Sudáfrica, en

concentrados de estibinita, es el proceso de alta presión y cianuración con baja alcalinidad (19). Este proceso implica la lixiviación cianurada, en discontinuo, a alta presión de concentrados a  $\text{pH} = 7$  en un reactor de tubo, con exceso de oxígeno. Se tienen datos de que la extracción de oro mejora desde valores del 1% para la cianuración convencional hasta un 85%, e incluso superior.

#### 1.1.4. EMPLEO DE LIXIVIANTES NO CONVENCIONALES.

Aunque la lixiviación con cianuro sigue estando a la cabeza de los tratamientos de las menas de oro, ya que es el proceso más simple económicamente, se ha mostrado un considerable interés durante la década de 1980 en la utilización de lixiviantes no cianurados, sobre todo por lograr obtener efluentes que tuvieran un carácter menos contaminante que los obtenidos con el cianuro. Entre ellos han sido propuestos, el tiosulfato, la tiourea, el bromo, el cloro, el yodo y el sulfocianuro.

La lixiviación de oro por agentes ácidos no cianurados puede ser ventajosa en el tratamiento de menas y concentrados de sulfuros oxidados o parcialmente oxidados, los cuales son ácidos ellos mismos (2).

##### 1.1.4.1. Tiourea.

El oro es capaz de disolverse en soluciones ácidas de tiourea formando un complejo catiónico. Se ha descrito la reacción de disolución de oro de la siguiente manera (20).



Algunos autores han estudiado el empleo de disoluciones de tiourea como lixivante del oro y la plata (21,22), indicando que el alto consumo de tiourea y la baja velocidad de disolución observadas se atribuyen a un efecto inhibitor producido por el azufre, en la superficie de las partículas de oro formadas, debido a la degradación de la tiourea.

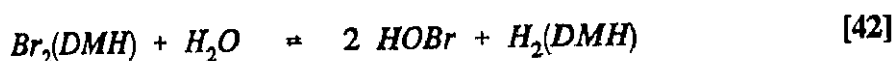
Se ha indicado (23), como puede reducirse el consumo de tiourea mediante agentes estabilizantes, el procedimiento implica la adición de SO<sub>2</sub> a la solución de lixiviación, controlando así el par redox entre la tiourea y su primer producto de descomposición, el sulfuro de formamidina, y conservando la formación de azufre en un mínimo.

Algunos de los parámetros críticos de la lixiviación con tiourea son : pH = 1,4, ajustado mediante ácido sulfúrico; potencial redox, entre 150 mv y 250 mv; concentración de tiourea, 1% .

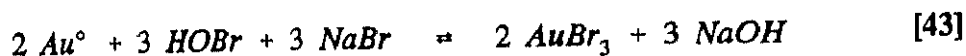
Se ha observado que por encima de 250 mv el consumo de tiourea aumenta mucho, y por debajo de 150 mv el oro no se lixivia. La fuerza electromotriz de la disolución se controla dosificando MnO<sub>2</sub> con peróxido de manganeso.

#### 1.1.4.2. Bromo.

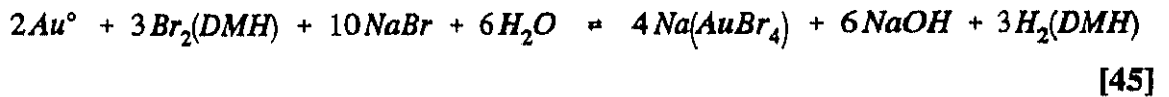
Desde hace muchos años se conoce que el bromo es un poderoso extractante del oro, pero sólo recientemente se ha aplicado para su recuperación. Se propone que la disolución de oro en bromo se produce de la siguiente manera (24):



Siendo DMH un producto comercial que suministra el bromo para que tenga lugar la reacción:



La reacción global se puede representar por:



Las ventajas de la utilización del bromo son la rápida extracción, la no toxicidad y adaptabilidad en un amplio margen de valores de pH.

Algunos investigadores han estudiado las características de la lixiviación con bromo en una mena refractaria de oro y han comparado estos resultados con los obtenidos mediante la cianuración convencional (25). La alta velocidad de disolución y los bajos costes de recuperación del proceso hacen esperar una definitiva ventaja económica sobre la cianuración, incluso, aunque los datos de laboratorio preliminares indican que el coste de reactivos en ambos procesos sea el mismo.

Las desventajas que presenta el empleo de bromo son el alto consumo de reactivo y la interferencia en las técnicas de absorción atómica y cromatográficas (ICP).

#### **1.1.4.3. Iodo.**

El iodo forma con el oro el complejo más estable de todos los halógenos, es capaz de lixiviarlo de su mena en bajas concentraciones y puede penetrar las rocas. Se ha indicado que el iodo no se absorbe en gangas minerales, lo que permite la buena recuperación del agente, reduciendo el coste del proceso (26).

La aplicación de la lixiviación de oro con iodo es un proceso patentado (27), en la que se describen algunos aspectos del empleo de iodo en la lixiviación in situ, usando un complejo triiodado para oxidar al oro. También han demostrado que el iodo puede ser regenerado electrolíticamente en una celda diafragma.

Las principales razones de que este proceso no compita con el cianuro son el excesivo consumo de reactivo y el alto coste del mismo.

#### **1.1.4.4. Cloro.**

A pH ácidos el oro y la plata pueden lixiviarse rápidamente utilizando cloro, pero el consumo de reactivo es muy elevado para menas que tengan más de un 0,5% de azufre. Los principales problemas de este proceso son la reprecipitación del oro y el manejo de las soluciones ácidas (2).

#### **1.1.4.5. Tiosulfato.**

El uso del tiosulfato para la extracción de oro se conoce desde 1880, proceso Von Patera (28). Se patentaron en 1981 algunas mejoras del proceso (29), como son la adición de iones cobre y la estabilización del tiosulfato mediante la adición de  $\text{SO}_2$  o bisulfito ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). Se tiene conocimiento de su aplicación in situ, pero no a escala comercial.

#### **1.1.4.6. Sulfocianuro.**

Recientemente (30), se ha propuesto el uso del sulfocianuro como agente lixivante del oro; el metal se recupera de la disolución mediante electrólisis. La ventaja de este ión frente al cianuro es su carácter menos tóxico, con las consiguientes ventajas medioambientales que esta situación conlleva.

### **1.1.5. RECUPERACION DEL ORO DE LAS DISOLUCIONES CIANURADAS.**

Una vez que el oro está disuelto en las disoluciones cianuradas, la recuperación de éste se puede hacer mediante distintas técnicas.

#### **1.1.5.1. Carbón activo.**

La adsorción de oro y plata sobre carbón activo a partir de disoluciones cianuradas ha sido una técnica más aceptada en la última década que el sistema convencional de precipitación con cinc, proceso Merrill-Crowe, debido principalmente a la mayor eficacia de



recuperación de los metales preciosos, a partir de disoluciones de lixiviación de minerales de baja ley, con menor capital y costes de operación.

Las diversas técnicas de la adsorción en carbón están en uso en la industria de los metales preciosos en la mayoría de las nuevas plantas de Australia, Sudáfrica y Estados Unidos. Estas técnicas son:

1. **Técnica de carbón en pulpa.** Se usa generalmente para tratar menas de baja ley, alimentadas con carbón granular (6-28 mallas) en contracorriente con la pulpa cianurada (31).

El carbón cargado se eluye, y el oro y la plata en el eluido se recuperan por precipitación con cinc o por electrólisis, con cátodos de acero, utilizando 2,5-3,5 voltios por celda y una eficacia de corriente de 30-40 Amperios.

Davy Mckee Corporation ha desarrollado una nueva técnica del proceso de carbón en pulpa, basado en un nuevo diseño de los aparatos para poner en contacto la pulpa y el carbón (32). Consiste en un nuevo intercambiador, que permite manejar concentraciones altas de carbón activo. El aumento de la concentración de carbón, desde un 5% para el método convencional hasta un 25% para el método Davy Mckee, reduce el volumen de etapa en un 80%. Este nuevo diseño ha reducido el coste de capital de la planta de adsorción en un 20-45% del coste total de la planta.

2. **Técnica de lixiviación y adsorción en carbón simultánea.** Proceso propuesto por U.S. Bureau of Mines (33), incluye la lixiviación cianurada con agitación, contacto en contracorriente entre el carbón y la pulpa y separación de la pulpa por desorción del oro y la plata.

La mena normalmente se tritura hasta unas 100 mallas, y las pulpas contienen un 45-50% de sólido, a la que se añade CaO para conservar la alcalinidad del cianuro sódico. La pulpa, agitada enérgicamente, se airea durante 2-24 horas para conseguir la total disolución de los valores metálicos.

La lixiviación y adsorción en carbón simultánea con oxígeno es otro nuevo proceso desarrollado por Hazen Research Inc. (2). El proceso consiste en la utilización de oxígeno en lugar de aire. Los ensayos realizados con diferentes menas indican que la velocidad de lixiviación puede aumentar significativamente unas 4,8 veces, cuando se emplea oxígeno en el proceso. Contrariamente a lo esperado, el consumo de cianuro es menor que en el ensayo comparativo con aire.

La principal ventaja de este proceso es la reducción del tiempo de retención; de este modo, tanto la lixiviación como la adsorción de oro se puede llevar a cabo en el mismo número y tamaño de los tanques que en el proceso con aire, y puede ser utilizado para reducir el capital y costes de operación, o para aumentar la producción o mejorar la recuperación de oro en las plantas existentes.

3. **Técnica de carbón en columnas.** Se usa predominantemente para recuperar el oro de disoluciones procedentes de lixiviación en montones.

La desorción del oro del carbón activado, se ha realizado generalmente utilizando los procesos de elución "ZADRA" o "AARL" (34). Ambas técnicas utilizan un eluyente acuoso de baja fuerza iónica, que produce eluidos pobres que requieren técnicas de electrodeposición para recuperar al oro.

Se ha desarrollado una nueva técnica de desorción, basada en el empleo de un alcohol, generalmente metanol, denominado proceso "Micron". Este proceso opera como una destilación a reflujo con carbón activo como un medio fraccionante. La principal ventaja del proceso Micron es la producción de volúmenes pequeños de eluidos de oro con concentraciones entre 5000-15000 ppm de oro, recuperándose el oro por electrodeposición en un hoja de aluminio (2).

#### **1.1.5.2. Cementación y electrodeposición directa.**

Estas dos técnicas se han mencionado, junto con las reacciones correspondientes más

importantes, en un apartado anterior. En el caso de la cementación, el único metal empleado ha sido el cinc, mientras que en los últimos años se ha investigado la electrólisis directa del oro a partir de disoluciones cianuradas de oro diluidas, entre 1 y 10 ppm, procedentes de procesos de lixiviación en montones (35).

### **1.1.5.3. Cambio iónico.**

Otra técnica empleada en la recuperación de metales preciosos de las disoluciones de lixiviación es la utilización de resinas de cambio iónico en columnas (36). El diagrama de flujo para este sistema es similar al de las plantas de carbón activo en columnas, la diferencia radica en la necesidad de emplear una etapa de elución o reextracción, la cual no requiere ni elevadas temperaturas ni presión para eliminar los metales preciosos de las resinas cargadas, las cuales pueden ser resinas debilmente o fuertemente básicas.

En general, la reextracción del oro y la plata cargados en la resina es algo difícil. Las resinas base-débiles pueden ser eluidas por disoluciones diluidas de hidróxido sódico a temperatura ambiente. Las resinas base-fuerte requieren disoluciones concentradas de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  o  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  (35), en este último caso la resina debe ser regenerada usando ácido para romper el complejo cianurado de cinc produciendo HCN gas, el cual debe ser recolectado y readsorbido en sosa cáustica para reciclarlo.

Otra técnica alternativa es la extracción con disolventes del oro a partir de disoluciones de lixiviación. En el apartado siguiente se hablará de ella con mayor detenimiento, puesto que es el tema de investigación de la presente memoria de Tesis Doctoral.

## **1.2. LA EXTRACCION CON DISOLVENTES APLICADA A LA RECUPERACION DEL ORO.**

En la recuperación y separación del oro mediante la técnica de extracción con disolventes se han empleado distintos tipos de agentes de extracción, entre ellos están los reactivos organofosforados de carácter neutro como es el TBP (37,38) o el TOPO (39,40); reactivos

de solvatación oxigenados como son los éteres, ésteres, cetonas y alcoholes (41), que se pueden usar en distintos medios como el medio cloruro, bromuro, cianuro, nitrato o sulfato (41), y otros reactivos como el dibutilcarbitol o BUTEX (42,43).

Otro tipo de reactivos empleados son las aminas y sales de amonio cuaternario (40)(44,45,46), que se aplican también en distintos medios como cloruro, cianuro, nitrato o sulfato (41).

También se han aplicado, pero con menor frecuencia, otros reactivos como son los óxidos de amina (47), compuestos derivados del petróleo (48) y otros reactivos que contienen azufre en la molécula, como los sulfuros y sulfóxidos de dialquilo (49), ácidos dialquiltiofosfóricos y dialquilditiofosfóricos (41).

Aunque la aplicación de los distintos agentes de extracción ha sido estudiada en casi todos los medios acuosos, en la práctica y como se ha mencionado anteriormente, el medio cloruro y cianuro son los que tienen un mayor interés en la recuperación de este metal precioso. Por lo que, a continuación, se describirán con mayor detalle algunos de los resultados obtenidos en la recuperación de oro de estos dos medios acuosos, mediante distintos agentes de extracción.

### **1.2.1. MEDIO CLORURO.**

Dependiendo de la naturaleza de los agentes de extracción que se han empleado en la extracción de oro en este medio, podemos distinguir los reactivos de solvatación que contienen oxígeno en su molécula, aminas y sales de amonio cuaternario y los compuestos que contienen azufre en su molécula.

#### **1.2.1.1. Reactivos de solvatación que contienen oxígeno en su molécula.**

En disolución de ácido clorhídrico el oro se encuentra como  $\text{HAuCl}_4$ ; para su extracción se han venido utilizando, entre otros agentes de extracción, el éter, acetato de etilo, éter dicloroetílico o el éter isopropílico, este último extrae ácidos del tipo  $\text{HMeCl}_4$

(Me=Fe,Au,Ga), empleándose en los procesos de cloración de los lodos electrolíticos (41).

Otro grupo de reactivos empleados han sido las cetonas, entre ellas, la metilisobutil cetona (MIBK), aplicándose industrialmente, por Matthey Rustenberg Refiners (MRR), en la recuperación del oro en medio clorhídrico (43). También se ha aplicado a la recuperación de oro de las disoluciones residuales de cianuro, en donde en primer lugar se oxida el oro (I) a oro (III) en medio HCl 3 M por medio de  $\text{KMnO}_4$ , extrayéndose a continuación el metal mediante MIBK (41), pero este método no es selectivo para el metal.

El oro (III) se extrae por la MIBK en todo el intervalo de concentraciones de HCl, con un alto coeficiente de distribución, aunque cuando se emplean concentraciones elevadas de ácido también se extraen otros metales.

La extracción de oro en medio clorhídrico por otros agentes de extracción, como son los alcoholes, ésteres y cetonas, tiene ciertas limitaciones, ya que el  $\text{AuCl}_4^-$  es un oxidante enérgico y los alcoholes primarios pueden oxidarse a ácidos carboxílicos, que no son buenos agentes de extracción del oro (43). El aumento de la concentración de ácido facilita la extracción de otros elementos como  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ , etc., siendo sistemas poco selectivos.

Otro reactivo empleado es el dibutilcarbitol o BUTEX, el cual es capaz de extraer el oro de disoluciones de agua regia, pudiéndose aplicar a la separación de oro y de otros metales preciosos. En este sistema el coeficiente de distribución del oro aumenta al aumentar la concentración de ácido clorhídrico y de metal. Desde 1971, funciona comercialmente en Gran Bretaña este proceso, en la International Nickel Company (INCO) (43). En ella se emplean concentrados de minerales preciosos que se producen en Canadá, en las plantas de procesamiento de sulfuros de níquel y cobre, conteniendo cantidades de metales preciosos, en el orden de trazas, pero debido al gran tonelaje tratado se pueden obtener cantidades beneficiables de los mismos durante el refinado electrolítico, en donde se producen lodos anódicos que contienen dichos metales preciosos, los cuales se concentran.

Se han estudiado otros agentes de solvatación como son los derivados organofosforados de carácter neutro como son el TBP y el TOPO (41). El TBP diluido al 50% puede extraer cuantitativamente el oro de disoluciones de HCl 3 M, usando un agente salino como es el LiCl (38).

#### 1.2.1.2. Aminas y sales de amonio cuaternario.

Se ha estudiado la extracción de oro en medio cloruro mediante aminas y sales de amonio cuaternario, observándose que éstas presentan unas buenas características para su aplicación en este campo.

La reacción de extracción que se produce , por ejemplo, mediante un amina terciaria es la siguiente:



que corresponde a una reacción de intercambio aniónico (50).

Se ha observado que el orden de extracción de estos agentes de extracción en este medio es : sal de amonio cuaternario > amina terciaria > amina secundaria > amina primaria, tanto para medios que sólo contienen HCl, como para medios que contienen LiCl y HCl (44,50).

Dentro de este grupo de reactivos, los más estudiados han sido las aminas terciarias como el Alamine 336 (51), la trioctilamina (TOA) (52), y más recientemente el Alamine 304 (53).

#### 1.2.1.3. Compuestos orgánicos que contienen azufre en su molécula.

Se han utilizado como agentes de extracción del oro en medio cloruro los sulfuros y

sulfóxidos de dialquilo.

Los sulfóxidos extraen al oro de manera más efectiva que el TBP (49), formando complejos con el metal, por coordinación a través del átomo de azufre, cuando se emplean concentraciones de ácido bajas. A concentraciones de ácido más elevadas, la extracción se realiza en gran parte en forma de la especie  $\text{HAuCl}_4$ , es decir, la extracción de oro en este sistema es prácticamente independiente de la concentración de ácido.

Con los sulfuros de dialquilo la extracción es cuantitativa, siendo la composición de los complejos extraídos  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{RS}$  (54).

También han sido estudiados los sulfuros de trialquilfosfina, de fórmula general  $\text{R}_3\text{PS}$ , en la extracción de oro en medio cloruro. Entre ellos se ha estudiado el sulfuro de tri-n-octilfosfina (TOPS), que corresponde a un derivado del óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), por sustitución del átomo de oxígeno por azufre, y que es capaz de extraer el oro cuantitativamente en medio clorhídrico (55).

Otro reactivo que se ha estudiado ha sido el sulfuro de triisobutilfosfina (Cyanex 471x), en la extracción de oro (III) en medio HCl, apreciándose que la extracción ocurre por medio de un mecanismo de solvatación, con la formación de especies  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{R}$  y  $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{R}$  en la fase orgánica (56).

### **1.2.2. MEDIO CIANURO.**

Como se ha mencionado en apartados anteriores, la lixiviación en medio cianuro ha sido el proceso que mayor aplicación ha tenido en el beneficio del oro y la plata durante el último siglo.

La recuperación del metal de estas disoluciones cianuradas alcalinas, se realiza generalmente por adsorción sobre carbón o por cementación con cinc en polvo (57).

La recuperación de oro de fuentes secundarias, como son chatarras electrónicas, disoluciones de lodos electrolíticos etc., que contienen impurezas, también tiene interés, por lo que éstas han de procesarse para la recuperación del metal. Es decir, existen diferentes disoluciones cianuradas que pueden ser tratadas, como son (58):

DISOLUCION CIANURADA	CONCENTRACION DE ORO
Sol. lixiviación en montones	1-5 ppm
Sol. lixiviación agitada	5-10 ppm
Eluidos de carbón activo	100-2000 ppm
Sol. procedentes de electrodeposición	1000-2000 ppm

Los procesos alternativos, no tradicionales, a las técnicas convencionales para la recuperación de oro incluyen entre otros la técnica de la extracción con disolventes. Aunque dicha técnica es importante para la recuperación y purificación de muchos metales, en el caso de la extracción de oro de disoluciones cianuradas alcalinas, no se le ha venido prestando una gran atención; se tienen datos de la utilización de dos tipos de agentes de extracción ,principalmente, los reactivos de solvatación que contienen oxígeno en su molécula y las aminas y sales de amonio cuaternario.

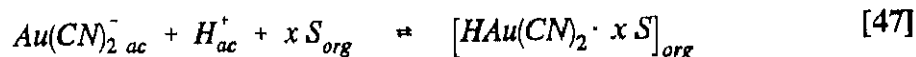
#### 1.2.2.1. Reactivos de solvatación que contienen oxígeno en su molécula.

Se ha estudiado la extracción de oro (I), en medio cianuro, el cual en medio ácido fuerte forma el complejo  $\text{HAu}(\text{CN})_2$ , mediante reactivos de extracción por solvatación con átomos de oxígeno en su molécula, observándose que la capacidad de extracción aumenta en el orden éteres < ésteres < alcoholes < cetonas < aldehidos (41); aumentando también la extracción a medida que aumenta la concentración de ácido, y teniendo, además, influencia el medio ácido empleado; así, se ha observado que la extracción de oro (I) se ve favorecida según el siguiente orden:  $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$ .

El equilibrio de extracción para este tipo de reactivos se puede expresar de manera general



como:



También se ha ensayado el empleo de la MIBK, observándose que la extracción de oro es buena a pH muy bajos, debido a la formación de la especie neutra  $HAu(CN)_2$ , y que la extracción disminuye al aumentar el pH (46).

Más recientemente, se ha visto la posibilidad de recuperar el oro de estas disoluciones alcalinas mediante ésteres alquilosforados, como son el TBP (tributilfosfato) y el DBBP (dibutilbutilfosfonato). Observándose que estos reactivos son capaces de extraer al oro de estas disoluciones cuantitativamente, favoreciéndose la extracción al aumentar la fuerza iónica del medio, lo cual indica que la extracción no se debe a la formación de un complejo estequiométrico  $Au(CN)_2^-/TBP$  o  $DBBP$ , sino que el mecanismo es de tipo iónico, formándose en la fase orgánica especies  $M^+ \cdots Au(CN)_2^-$ , donde  $M^+$  es un catión (46)(57).

Aunque estos agentes de extracción parecen ser efectivos para la recuperación del oro, la reextracción con ácidos o bases no es fácil, pudiéndose obtener una reextracción parcial a alta temperatura empleándose disoluciones con baja fuerza iónica (59).

También se ha estudiado el comportamiento respecto a la extracción del oro mediante disoluciones de TBP al 50% v/v en xileno, a las cuales se les ha añadido concentraciones de amina de 0,05 M, ensayándose los tres tipos de aminas, y observándose que la extracción aumenta en función del tipo de amina en el orden : amina secundaria > amina primaria > amina terciaria (46).

#### 1.2.2.2. Aminas y sales de amonio cuaternario.

El otro tipo de reactivos que se han empleado en la extracción de oro en medio cianuro

son las aminas y sales de amonio cuaternario.

Las sales de amonio cuaternario se han empleado para concentrar el oro (I) de disoluciones diluidas, pudiendo extraer al metal en medio cianuro en todo rango de pH, aunque no son muy selectivas, y extraen otros complejos metálicos en disolución (60).

La extracción de oro mediante aminas requiere, generalmente, disoluciones ácidas. Dentro de las aminas, las más estudiadas han sido las aminas terciarias, entre ellas se encuentra la trioctilamina (TOA); se ha observado que dicha amina extrae preferentemente los complejos cianurados de menor número de coordinación, entre ellos el  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , a los complejos de número de coordinación más alto, siendo además la cinética de extracción de éste más rápida que la de los otros complejos. La reextracción no presenta ningún problema, pudiendo realizarse mediante disoluciones diluidas de ácido sulfúrico (61).

También se han estudiado, aunque en menor extensión, las aminas secundarias y las primarias.

En estudios comparativos de extracción de oro por aminas primarias, secundarias y terciarias, se ha observado que el orden de extracción de las aminas puede ser modificado por el diluyente empleado; así, cuando se emplean diluyentes tipo xileno, el orden de extracción observado es amina secundaria > amina primaria > amina terciaria; sin embargo, con diluyentes como el queroseno, se tiene el siguiente orden: amina primaria > amina secundaria > amina terciaria (40).

Sin embargo, hasta ahora las aminas primarias no han sido muy estudiadas en la extracción de oro (I) en medio cianuro. Se ha empleado, para tal fin, el sulfato de la amina Primene JMT (62), observándose que la cinética de extracción es muy rápida, del orden de 1 minuto. El mecanismo de extracción corresponde a un mecanismo de intercambio aniónico, con la posible formación de la especie  $\text{RNH}_3\text{Au}(\text{CN})_2$  en la fase orgánica, y teniendo gran influencia en la extracción de este metal el diluyente empleado en la fase orgánica.

También se ha estudiado el efecto sinérgico producido por la adición de derivados organofosforados a las disoluciones de la amina, por ejemplo con la amina secundaria de nombre comercial Amberlite LA-2. Los derivados organofosforados ensayados han sido: el TOPO (óxido de tri-n-octilfosfina), Cyanex 471x (sulfuro de tri-n-isobutilfosfina) y el TBP (tributilfosfato), empleados en la relación amina:derivado organofosforado 1:1, en v/v o p/v (40). Se ha observado que la adición de dichos compuestos produce un efecto sinérgico sobre la extracción del metal, siendo el orden de aumento de extracción producido por dichos reactivos el siguiente: TOPO > Cyanex 471x > TBP.

Este mismo tipo de ensayos se han realizado con aminas primarias, Primene JMT, terciarias, Tridodecilamina, y secundarias, Amberlite LA-2, observándose que el orden de extracción es: amina primaria > amina secundaria > amina terciaria (63).

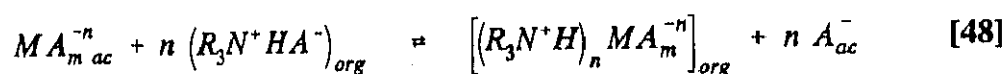
El empleo de dichas mezclas sinérgicas supone una gran ventaja en la extracción del oro, ya que permite una separación selectiva de dicho metal a pH alcalinos.

### 1.3. AMINAS Y AGENTES DE EXTRACCION SOLVATANTES.

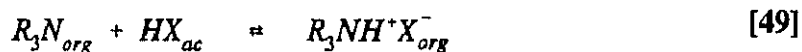
A continuación se describirán algunas de las principales características de los agentes de extracción sobre los cuales se ha basado la presente memoria de Tesis Doctoral, es decir, las aminas y los derivados organofosforados neutros.

#### 1.3.1. AMINAS.

Las aminas son agentes de extracción básicos, su utilidad como reactivos de extracción depende esencialmente de la posibilidad de que el ion metálico forme especies aniónicas en la fase acuosa, las cuales son extraídas por la amina en un proceso de intercambio aniónico, según la ecuación general:



Para lograr este intercambio, la amina ha de formar primero la correspondiente sal de la amina, según la siguiente reacción, para el caso de un ácido monoprótico:



Es decir, se considera la sal de la amina como el agente de extracción efectivo (64), aunque se ha comprobado que la amina en su forma libre también es capaz de extraer al oro en medio cianuro (53).

Un factor que influye de manera importante en la extracción de los metales es la agregación de la amina en la fase orgánica, la cual está esencialmente determinada por la naturaleza del diluyente.

Otro factor que influye en la extracción de metales mediante aminas es la naturaleza y el número de átomos de carbono en la cadena asociada al átomo de nitrógeno. Normalmente, las aminas alifáticas son mejores agentes de extracción que las que poseen sustituyentes aromáticos, sobre todo si éstos están unidos directamente al átomo de nitrógeno, ya que el efecto inductivo producido por el anillo aromático debilita las propiedades respecto a la extracción de un metal.

Las aminas útiles en extracción con disolventes, generalmente, están limitadas a aquellas que poseen un peso molecular entre 250 y 600 y normalmente entre 250 y 400. Esto se debe a que las aminas con peso molecular inferior a 250 tienden a ser muy solubles en agua, y las de peso molecular superior a 600 tienden a ser insolubles en diluyentes orgánicos o no son comerciales.

Aunque también es importante considerar, desde este punto de vista, la estructura de la amina, puesto que aquellas con un peso molecular inferior a 250, pero cuyas cadenas de átomos de carbono estén ramificadas, pueden ser totalmente insolubles en agua. Por otro lado, las aminas que poseen cadenas ramificadas tienden a disminuir las propiedades

extractivas, debido probablemente a efectos estéricos.

### 1.3.2. AGENTES DE EXTRACCION SOLVATANTES QUE CONTIENEN ENLACES FOSFORO-OXIGENO EN SU MOLECULA.

Los reactivos pertenecientes a este grupo se consideran derivados del ácido fosfórico, siendo los compuestos más representativos los siguientes:

Ester fosfórico Tri-n-butilfosfato (TBP)	$(RO)_3P=O$
Ester fosfónico Dibutilbutilfosfonato (DBBP)	$R(RO)_2P=O$
Oxido Tri-n-octilfosfina (TOPO)	$R_3P=O$

El mecanismo de extracción responde, básicamente para todos ellos, al mismo principio, siendo el oxígeno unido al fósforo,  $P=O$ , el responsable de la coordinación con el metal.

Existe la posibilidad con los ésteres, de que exista más de un enlace coordinado, que se realizaría a través de los otros átomos de oxígeno, formándose, en esos casos, complejos bifuncionales que afectarían a las características del correspondiente sistema de extracción.

La diferencia, entre un óxido de fosfina y un éster fosfórico, es la sustitución de los grupos RO del éster por grupos R en los óxidos. Este cambio estructural hace que cambien las propiedades de extracción de los correspondientes reactivos, ya que por cada sustitución de un grupo RO que tiende a quitar electrones por un grupo R que tiende a cederlos se favorece la coordinación a través del átomo de oxígeno del grupo fosforilo,  $P=O$ . Normalmente, la extracción de los metales usando un óxido de fosfina o un éster fosfórico es mayor en el caso de los primeros.

Se puede generalizar diciendo que el orden de extracción de los metales, mediante estos reactivos es: óxidos de fosfina > fosfinatos > fosfonatos > fosfato, o lo que es lo mismo, a medida que aumenta el número de enlaces C-P en la molécula orgánica aumenta la capacidad de coordinación, extracción, de la misma.

La solubilidad en agua de estos derivados organofosforados neutros disminuye en el orden: óxidos de fosfina > fosfinatos > fosfonatos > fosfatos, este comportamiento es debido a la disminución, en esta serie, de la naturaleza polar del grupo P=O.

No se puede predecir la solubilidad de estos reactivos en medio ácido, generalmente, se puede estimar que para concentraciones de ácido bajas, la solubilidad del reactivo es pequeña, pero ésta tiende a aumentar a medida que aumenta la concentración del ácido. En el caso del TBP, la solubilidad en el agua tiende a disminuir con la presencia de sales inorgánicas en la fase acuosa, y también con el aumento de la temperatura.

Los derivados organofosforados neutros extraen a los ácidos de las disoluciones acuosas, sin embargo, no es fácil determinar cuál es el mecanismo de extracción, aunque se ha observado que la extracción de los ácidos depende del diluyente de la fase orgánica y de la presencia de metales que se pueden extraer, en general, a medida que aumenta esta concentración, disminuye la del ácido en la fase orgánica. Los complejos formados en la fase orgánica suelen presentar una relación molar ácido/derivado organofosforado mayor de uno.

La extracción de los metales por el TBP responde, en general, a la formación de compuestos en la fase orgánica, en la que dos o tres moléculas del agente de extracción se asocian con el metal o el complejo metálico.

El efecto de la presencia de ácido en la disolución acuosa sobre la extracción de los metales por el TBP es el mismo que el descrito en el caso de las aminas, es decir, a medida que aumenta la concentración de ácido en la fase acuosa aumenta la extracción del metal, hasta que llega un cierto punto en que la extracción del metal disminuye, debido probablemente a dos factores, uno de ellos es que se extrae preferentemente el ácido al metal; el otro factor es que, a partir de una determinada concentración de ácido, los metales forman determinadas especies iónicas que son más difícilmente extraíbles.

Una de las características del TBP es que en algunos casos se suele utilizar sin diluir. Al

disminuir la concentración de TBP en la fase orgánica, disminuye la concentración de metal extraído; esta disminución también es función del tipo de diluyente orgánico empleado en el sistema.

Aunque la mayoría de las descripciones sobre el comportamiento general respecto a los sistemas de extracción se han realizado para el TBP, éstas se pueden considerar también generales respecto a los demás derivados organofosforados neutros, especialmente a los que presentan el enlace  $P=O$ .

Con esta memoria de Tesis Doctoral se pretende contribuir al conocimiento de los procesos químicos de extracción con disolventes de oro en medio cianuro mediante aminas y mezclas de distintos agentes de extracción.

Con este fin se han elegido como reactivos la amina primaria Primene 81R y otros agentes de extracción, como los óxidos de fosfina Cyanex 923 y Cyanex 921, todos ellos de nueva utilización en este campo.

## **CAPITULO II**

### **METODOS EXPERIMENTALES**



## 2.1. REACTIVOS QUIMICOS.

A continuación se indican los métodos de preparación de las disoluciones empleadas, así como la calidad de los productos utilizados en esta memoria de Tesis Doctoral.

### 2.1.1. DISOLUCIONES ACUOSAS.

La preparación de las disoluciones para las cuales se disponía del reactivo se han realizado mediante pesada o medida de las cantidades necesarias del mismo y disolución de este en agua destilada, hasta el volumen requerido.

Los productos de partida han sido los siguientes:  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (concentrado),  $\text{KCN}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (anhidro),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , todos ellos de calidad R.A. , pertenecientes a diferentes casas comerciales.

Para la preparación de las disoluciones para las cuales no se disponía del reactivo químico, ha sido necesario realizar las síntesis de dichos compuestos. Los compuestos sintetizados han sido:  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (65),  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  (66),  $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ ,  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  . Estos dos últimos compuestos se han preparado a partir de  $\text{CuCN}$  y  $\text{AgCN}$  respectivamente, añadiendo la cantidad estequiométrica de  $\text{KCN}$  necesaria para la formación del complejo descrito.

### 2.1.2. DISOLUCIONES ORGANICAS.

Las disoluciones orgánicas empleadas se han preparado midiendo y/o pesando la cantidad necesaria del agente de extracción y del modificador, y enrasando con el diluyente empleado en cada caso hasta el volumen requerido.

Como agentes de extracción se han empleado: las aminas Primene 81R, Primene JMT, Tridecilamina, los derivados organofosforados Cyanex 923, Cyanex 921 y TBP, y las cetonas MIBK y MIPK, todos ellos reactivos comerciales.

El modificador empleado en los ensayos de extracción ha sido: Iso-decanol (Riedel-deHäen), se han ensayado otros modificadores como son: n-decanol, Iso-octanol y n-dodecanol (Merck).

Como diluyente de la fase orgánica se ha empleado en la mayoría de los casos xileno de calidad R.A., de la casa Probus; algunas de sus principales características se muestran en la Tabla 2.2. Su elección se ha basado en que este diluyente es un reactivo comercialmente disponible (67), adecuado para el trabajo a bajas temperaturas y moderadamente altas, que presenta una baja solubilidad en agua y que en algunos casos da lugar a mejores separaciones de fases y extracciones de distintos metales con aminas (40)(57)(68).

Los otros diluyentes empleados en el estudio de la influencia de los mismos en la extracción de oro (I) se muestran en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Diluyentes empleados

DILUYENTE	SUMINISTRADOR
QUEROSENO	CAMPSA
BENCENO	PROBUS
TETRACLORURO CARBONO	QUIMON
n-DECANO	FLUKA
n-DECANOL	MERCK
TOLUENO	PROBUS
NITROBENCENO	PROBUS
VAR SOL 30	EXXON CHEM. IBERIA
SOLVESO 150	EXXON CHEM. IBERIA
ESCAID 100	EXXON CHEM. IBERIA

Algunas de las propiedades de estos diluyentes se muestran en la Tabla 2.2.

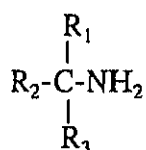
**Tabla 2.2.** Principales propiedades físicas de los diluyentes empleados.

DILUYENTE	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	CONTENIDO AROMATICO (%)	PUNTO DE EBULLICION (°C)	PUNTO DE INFLAMACION (°C)
Xileno	0,86	99	137-144	28
Queroseno	0,77-0,79	10	200-260	80
Solveso 150	0,90	98	182-203	66
Escaid 100	0,79-0,81	20	195-199	81
Varsol 30	0,77	24	138-164	29
n-Decano	0,73	0	168-178	46
n-Decanol	0,83	0	232,19	-
Tolueno	0,86	100	110,60	4,4
Nitrobenceno	1,20	100	210-211	92
Benceno	0,88	100	80,00	-11
Tetracloruro de Carbono	1,59	0	76-78	No se inflama

Las principales características de los agentes de extracción que se han empleado en el presente trabajo son:

#### 2.1.2.1. Amina Primene 81R.

La amina Primene 81R (Rohm & Haas) es una terc-alquil amina primaria, formada por una mezcla de isómeros desde C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub> (P.m. 185) hasta C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>NH<sub>2</sub> (P.m. 213) (69). Esta amina primaria es una amina alifática que tiene las cadenas alquíficas muy ramificadas, y en donde el nitrógeno se encuentra unido a un átomo de carbono terciario, presentando la siguiente estructura:



Esta amina se diferencia en sus propiedades físicas y químicas de las que presentan las aminas primarias con cadenas de átomos de carbono sin ramificar. Las diferencias químicas se deben principalmente a la estructura terc-alquilica y al efecto que tiene sobre la reactividad del grupo amina. Este hecho se manifiesta en la gran resistencia del Primene 81R respecto a la oxidación y a la formación de una serie de derivados estables que no los forman las aminas primarias más normales.

Las propiedades físicas se refieren a su carácter fluido, baja viscosidad en un amplio margen de temperaturas, una gran solubilidad en derivados de petróleo y una gran estabilidad respecto al cambio de color. Las dos primeras propiedades se cree que se deben a la gran ramificación que presentan las cadenas unidas al átomo de nitrógeno, al igual que su poca tendencia a cristalizar cuando se compara con la que presentan las aminas primarias sin ramificar. La estabilidad del color se debe a su excelente resistencia a la oxidación (70). En la Tabla 2.3 se muestran algunas de las propiedades físicas de la amina Primene 81R (71).

**Tabla 2.3.** Propiedades físicas de la amina Primene 81R.

Densidad (25°C)	0,812 g/cm <sup>3</sup>
Punto de inflamación, T.O.C.	96°C
Punto de ebullición	228,8-240°C
Punto de congelación	-59,4°C
Solubilidad en agua	Ninguna
Solubilidad en derivados de petróleo	Excelente
Solubilidad en disolventes orgánicos	Excelente

La amina Primene 81R se usa como estabilizador para prevenir la formación de lodos en combustibles diesel, fluidos térmicos de calentamiento y combustibles de aviones a reacción.

Como agente de extracción con disolventes la bibliografía existente sobre su utilización no es muy extensa. Se ha ensayado en la extracción de tierras raras (72,73) en la extracción de hierro (III) en diferentes medios acuosos (74,75,76,77), también se ha ensayado el uso del Primene 81R en la extracción de oro (I) en medio cianuro (46).

En la Tabla 2.4. se expresan algunas de las concentraciones molares de la amina Primene 81R e Iso-decanol, en la relación 2:1, disuelto en xileno y la misma concentración expresada en % v/v en el mismo diluyente, obtenidas en la presente Memoria de Investigación.

**Tabla 2.4.** Concentraciones de amina Primene 81R empleadas.

CONCENTRACION MOLAR	CONCENTRACION % V/V
0,04	1%
0,10	2,5%
0,20	5%
0,41	10%
0,81	20%

#### 2.1.2.2. Tridecilamina.

La amina primaria Tridecilamina utilizada en esta memoria de Tesis Doctoral es una amina alifática líquida, mezcla de isómeros, de fórmula general  $C_{13}H_{29}N$ , cuyo peso molecular medio es 199,38, y densidad  $0,816 \text{ g/cm}^3$ . Se trata de un reactivo comercial, no disponiéndose de datos bibliográficos sobre su uso en el campo de la extracción con disolventes aplicada a la recuperación de metales. La amina se obtuvo a partir de la casa comercial FLUKA.

### 2.1.2.3. Amina Primene JMT.

La amina primaria Primene JMT (Rohm & Haas Co.) es una amina alifática líquida, mezcla de isómeros, con un contenido en carbonos en el rango  $C_{18-22}$ , el peso molecular medio es de 336 y la densidad  $0,84 \text{ g/cm}^3$  (70) y, al igual que la amina Primene 81R, se caracteriza porque el grupo  $NH_2$  está unido a un carbono terciario, lo que hace que estas aminas sean muy estables a la oxidación y a la formación de derivados estables que las aminas con cadenas lineales no son capaces de formar.

Como propiedades físicas se pueden citar: su baja viscosidad, carácter fluido en un amplio rango de temperaturas y una gran solubilidad en derivados de petróleo.

Con esta amina se ha ensayado, entre otros sistemas, la extracción de hierro (III) en medio sulfato (78,79), la extracción de uranio también en medio sulfato (80) y la extracción de oro (I) en medio cianuro (46).

### 2.1.2.4. Cyanex 923.

El reactivo Cyanex 923 (American Cyanamid Co.) es un óxido de fosfina, constituido por una mezcla de cuatro óxidos de fosfina trialquílicos cuya fórmula general se representa por:



donde  $R = CH_3(CH_2)_7$  y  $R' = CH_3(CH_2)_5$ , siendo el peso molecular medio 348 (81).

Este reactivo tiene la ventaja sobre otros agentes de extracción similares, de ser líquido y, por lo tanto, es totalmente miscible en los diluyentes orgánicos más comunes, incluso a temperatura baja. La mayor ventaja de su alta solubilidad reside en la posibilidad de preparar disoluciones concentradas estables capaces de recuperar solutos (ácido acético) que normalmente se extraen débilmente por este tipo de reactivos. En la Tabla 2.5. se

muestran las principales propiedades físicas del reactivo Cyanex 923.

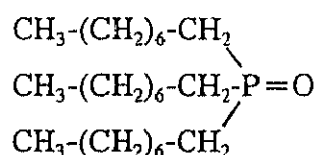
**Tabla 2.5.** Propiedades físicas del Cyanex 923.

Oxidos de trialquifosfina	93 %
Apariencia	Líquido incoloro
Densidad (25°)	0,88 g/cm <sup>3</sup>
Punto de congelación	-5°C hasta 0°C
Viscosidad	40 cp a 25°C, 13,7 cp a 50°C
Punto de ebullición	310°C a 50 mm Hg
Punto de inflamación	182°C
Temperatura de autoignición	218°C
Presión de vapor	0,09 mm Hg a 31°C
Solubilidad en agua	10 mg/l

El reactivo de extracción Cyanex 923 tiene la aplicación potencial de recuperar solutos, tanto orgánicos como inorgánicos, de disoluciones acuosas como son los ácidos carboxílicos a partir de efluentes y la eliminación de impurezas de arsénico de electrolitos de cobre, aunque todavía no se conocen datos bibliográficos sobre su aplicación debido a que es un reactivo nuevo.

#### 2.1.2.5. Cyanex 921.

El agente de extracción Cyanex 921 (American Cyanamid Co.), es; un óxido de fosfina, que en realidad responde al producto comercial conocido por TOPO, óxido de tri-n-octilfosfina, cuya fórmula es  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}=\text{O}$  y cuyo peso molecular es 386,6. Posee propiedades de extracción similares al Cyanex 923, aunque tiene el inconveniente, frente a éste, de ser sólido; su estructura es la siguiente:

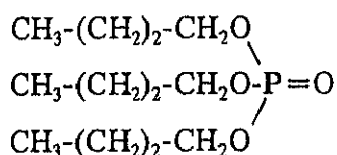


Con el nombre de TOPO ha sido utilizado durante muchos años, combinado con D2EHPA, para la recuperación de uranio de procesos con ácido fosfórico, basado en el comportamiento sinérgico de la mezcla D2EHPA-TOPO (82). También ha sido utilizado comercialmente en la recuperación de ácido acético y furfural de pulpas de lixiviación en medio sulfito. Otras de sus aplicaciones han sido en la recuperación de niobio y tántalo de disoluciones de lixiviación en medio sulfúrico-fluorhídrico, en la eliminación de arsénico de electrolitos de cobre y en la recuperación selectiva de renio a partir de disoluciones de ácido sulfúrico procedentes de la lixiviación de catalizadores agotados en las refinerías de petróleo.

Ha sido ensayado, también como TOPO, en la recuperación de oro (I) en medio cianuro, mediante mezclas del mismo con aminas (40).

#### 2.1.2.6. Tributyl fosfato (TBP).

Este reactivo es un éster fosfórico, de fórmula general  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$ , comercializado por Mobil Daihachi, cuyo peso molecular es 266,32, densidad (20°C) 0,98 g/cm<sup>3</sup>, punto de ebullición 154-157°C, y cuya estructura es:



Su aplicación ha sido muy diversa en el campo de la extracción con disolventes, se ha empleado en el refino de uranio y en la separación de zirconio y hafnio (64). También se ha ensayado su utilización en la recuperación del oro (I) de disoluciones cianuradas alcalinas tanto en estado puro como mezclado con aminas (46).



### **2.1.2.7. Metilisobutil cetona (MIBK).**

La metilisobutil cetona , de fórmula general  $C_6H_{12}O$ , posee un peso molecular de 100,16. Como propiedades físicas se pueden indicar: su densidad (20°C) 0,801 g/cm<sup>3</sup>; el punto de ebullición es 114-117°C.

Su aplicación está basada en la extracción de diversos metales, especialmente el oro (III) en medio cloruro y otros metales preciosos de distintos medios. Potencialmente puede ser un agente de extracción del oro en medio cianuro.

### **2.1.2.8. Metilisopentil cetona (MIPK).**

Posee una fórmula general  $C_7H_{14}O$ , su peso molecular es 114,19, su densidad (20°C) 0,811 g/cm<sup>3</sup> y punto de ebullición 142-145°C.

Como en el caso de la MIBK, esta cetona puede ser un potencial agente de extracción de diversos metales, entre ellos el oro, aunque su utilización práctica no es tan abundante como lo es la de la MIBK.

## **2.2. METODOS DE ANALISIS.**

Para la determinación de los distintos cationes y aniones empleados tanto en las disoluciones acuosas como en las orgánicas, ha sido necesaria la aplicación de distintas técnicas analíticas.

### **2.2.1. ANALISIS DE LA FASE ACUOSA.**

#### **2.2.1.1. Análisis de los distintos cationes metálicos en solución.**

La determinación de todos los cationes metálicos que se han empleado en los distintos ensayos, se ha realizado mediante espectrofotometría de absorción atómica. El aparato

utilizado ha sido un espectrofotómetro Perkin-Elmer 403. Las condiciones adecuadas para el análisis de cada uno de los elementos han sido las señaladas en el manual de trabajo de este aparato.

#### **2.2.1.2. Análisis de ion cianuro.**

Hay que diferenciar entre el cianuro complejado a los metales y el cianuro libre. Mediante el método analítico Liebig (83,84), que consiste en una turbidimetría con  $\text{AgNO}_3$ , se valoran todos los iones  $\text{CN}^-$ , tanto los libres como los complejados, que formen complejos menos estables que el formado entre la plata y el cianuro.

El análisis del ion cianuro libre se realiza mediante el electrodo selectivo de cianuro y el correspondiente de referencia. Este análisis sólo indica la concentración de cianuro libre en la disolución, no el que está como  $\text{Me}(\text{CN})_m^{n-}$ .

#### **2.2.1.3. Medidas de pH.**

Las medidas de pH de las disoluciones acuosas se han realizado mediante un pHmetro digital CRISON 506, provisto de un electrodo combinado.

### **2.2.2. ANALISIS DE LA FASE ORGANICA.**

#### **2.2.2.1. Determinación de la concentración de la amina Primene 81R en la fase orgánica.**

La determinación de la concentración de amina en la fase orgánica se ha realizado mediante valoración de las muestras de fase orgánica, disueltas en el volumen correspondiente de etanol mediante disoluciones de HCl y utilizando azul de Bromotimol como indicador (85).

#### **2.2.2.2. Análisis directo de la concentración de metal contenido en la fase orgánica.**

Para la determinación de la concentración de metal contenido en la fase orgánica se ha procedido a la destrucción total de la materia orgánica, mediante  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  y  $H_2O_2$  a temperatura elevada, y posterior disolución del precipitado obtenido mediante agua destilada o ligeramente ácida, analizando la disolución obtenida mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Esta técnica no se ha empleado en todos los casos, sino como método de comprobación de la exactitud de los resultados obtenidos cuando se determina la concentración de los distintos metales contenidos en la fase orgánica por diferencia entre la cantidad de metal en la disolución acuosa original y en la disolución acuosa equilibrada. En todos los casos la concordancia de los resultados obtenidos por ambos métodos ha sido excelente.

#### **2.2.2.3. Espectros Infrarrojos.**

Los espectros de Infrarrojos de muestras en disolución se han realizado mediante un espectrofotómetro PYE UNICAM SP3-200 S de la casa PHILIPS, utilizando ventanas de espesor variable de ZnSe.

Para la realización de los espectros de las muestras sólidas se han empleado ventanas de CsI, formando las correspondientes emulsiones con Nujol o Hexaclorobutadieno.

### **2.3. TECNICAS EXPERIMENTALES.**

#### **2.3.1. METODO EXPERIMENTAL.**

El estudio del sistema de extracción se ha realizado de la siguiente forma: en primer lugar la extracción de  $Au(CN)_2^-$  mediante la amina Primene 81R y, posteriormente, la extracción del metal mediante mezclas sinérgicas de amina y distintos agentes de extracción, el

método seguido ha sido el siguiente:

- 1.- Estudio del sistema de extracción con disolventes amina Primene 81R-KAu(CN)<sub>2</sub>, teniendo en cuenta todas las variables que puedan afectar a este sistema.
- 2.- Estudio de distintos sistemas de extracción amina Primene 81R-aminas, derivados organofosforados o cetonas-KAu(CN)<sub>2</sub>, y elección de los dos sistemas más favorables.
- 3.- Estudio del sistema amina Primene 81R-Cyanex 923-KAu(CN)<sub>2</sub>, teniendo en cuenta las variables que afectan a la extracción del metal. Estudio de la reextracción de oro mediante NaOH y NaCN.
- 4.- Estudio del sistema amina Primene 81R-Cyanex 921-KAu(CN)<sub>2</sub>, siguiendo el mismo método y criterio que en el apartado anterior.

### **2.3.2. DETERMINACION DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO.**

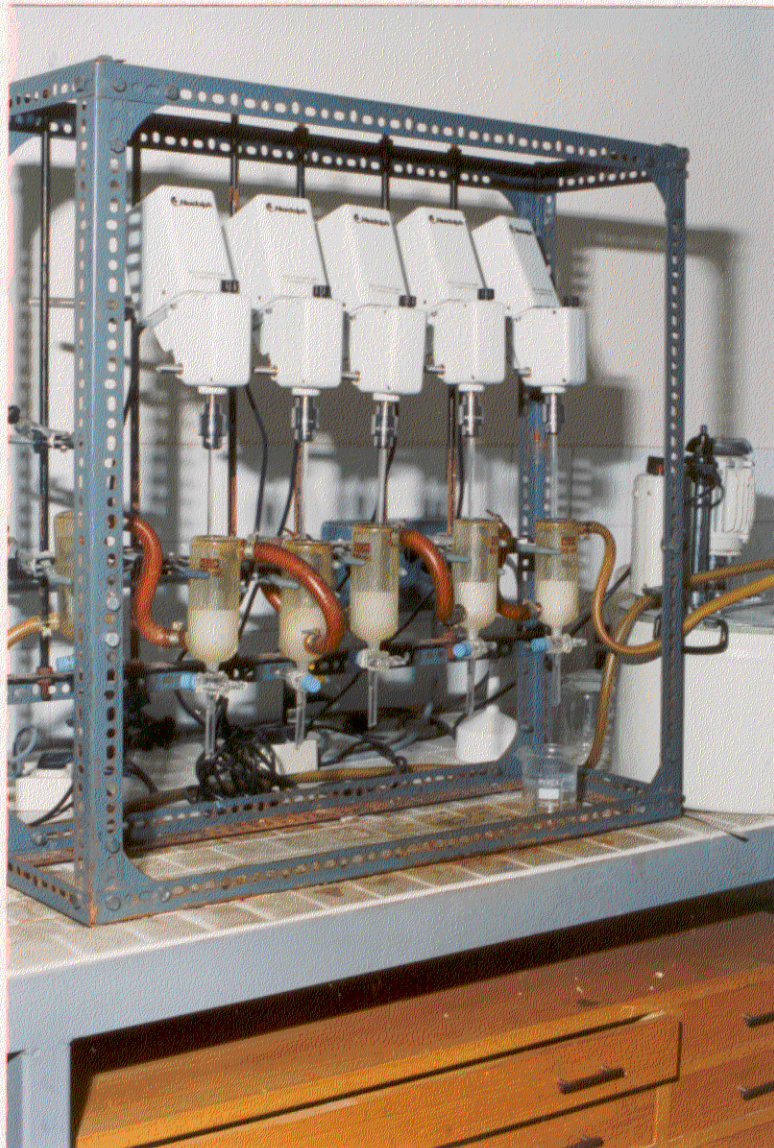
#### **2.3.2.1. Equipos empleados para ensayos discontinuos.**

Los ensayos en discontinuo se han realizado en el sistema de agitación que se muestra en la Figura 2.1, formado por una serie de embudos de separación de 100 cm<sup>3</sup> de capacidad, contruidos en vidrio, provistos de una llave de descarga en su parte inferior y de un agitador de palas también de vidrio. Cada embudo está provisto de una camisa de vidrio por la que circula agua procedente de un baño termostático, con el fin de realizar los ensayos de extracción a temperatura constante.

#### **2.3.2.2. Métodos experimentales para la determinación de las curvas de extracción frente a pH.**

El método experimental consiste en poner en contacto volúmenes iguales de fase orgánica





**Figura 2.1.** Sistema de agitación para ensayos discontinuos.



y fase acuosa conteniendo al metal y distintas concentraciones de ácido o base, según se requiera. Después de agitar y separar las fases, se mide el pH de la fase acuosa equilibrada y se analiza ésta; determinando la concentración de metal en la fase orgánica por diferencia y representando posteriormente el tanto por ciento de metal extraído frente al pH de la fase acuosa equilibrada.

#### **2.3.2.3. Métodos experimentales para la determinación de las curvas de equilibrio.**

Se han seguido dos métodos. El primero de los métodos para la determinación de una curva de equilibrio consiste en poner en contacto fases orgánicas y acuosas en distintas relaciones de volúmenes, tantas como puntos de equilibrio se deseen obtener, de forma que los valores de la relación volumen de fase acuosa/volumen de fase orgánica, varíen según intervalos apropiados para obtener una serie de puntos de equilibrio distribuidos uniformemente. Después de agitar y separar las fases se analiza la concentración del metal de interés en ambas fases.

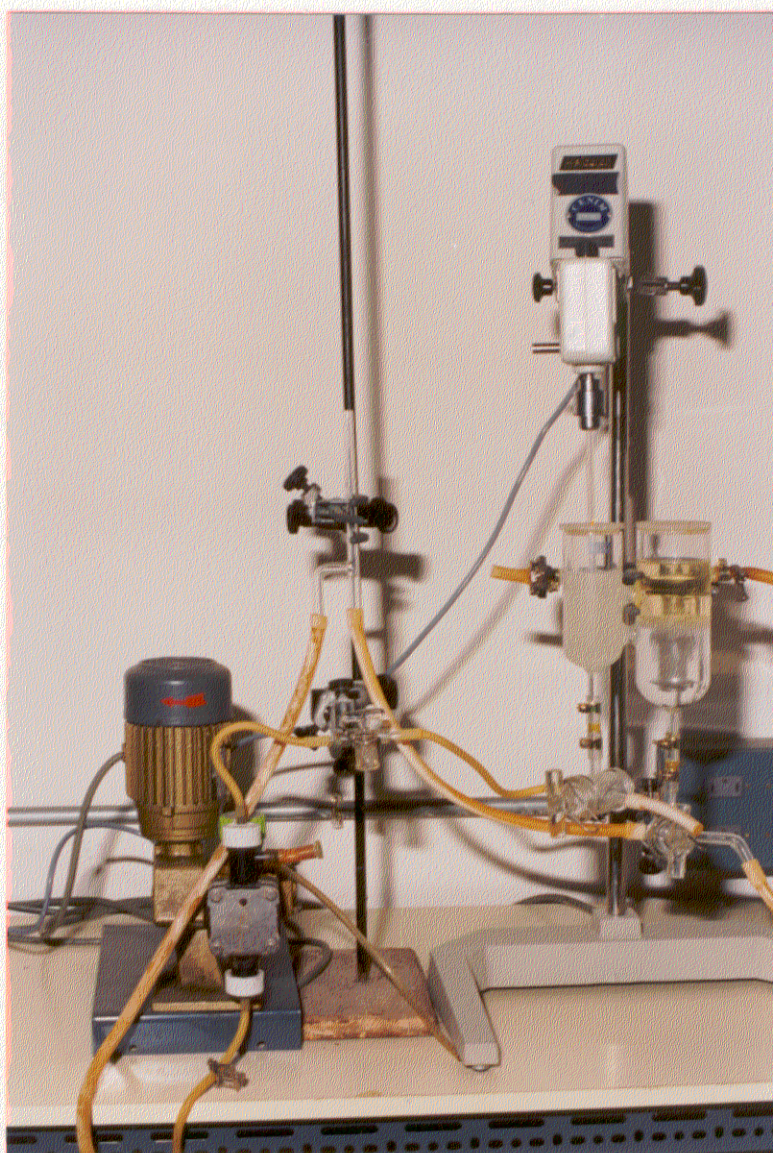
El segundo método consiste en poner en contacto volúmenes iguales de fases orgánicas y acuosas en la que se varía la concentración inicial del metal de interés. Después de agitar y separar las fases se analiza la concentración del metal de interés en ambas fases.

En la presente Memoria de Tesis Doctoral se han utilizado ambas técnicas; para la determinación de las curvas de equilibrio de extracción se ha utilizado la segunda técnica, mientras que para la obtención de las curvas de equilibrio de reextracción se ha utilizado la primera.

#### **2.3.2.4. Determinación de las pérdidas de fase orgánica.**

Los ensayos para determinar las pérdidas por solubilidad y arrastre en el proceso de extracción se han llevado a cabo en el aparato que se muestra en la Figura 2.2, y que se describe a continuación:





**Figura 2.2.** Equipo utilizado para la determinación de las pérdidas de fase orgánica.



El aparato consta de un mezclador-sedimentador conectados entre sí por dos conductos, el inferior permite la salida de la mezcla de ambas fases desde el mezclador al sedimentador, y el superior la recirculación de la fase orgánica desde el sedimentador al mezclador, de esta forma es posible mantener la fase orgánica continua. El mezclador estaba provisto de agitación mecánica y ambos sistemas estaban convenientemente tapados.

El método operativo seguido se describe a continuación: se carga el equipo descrito, con un volumen de fase orgánica, medido con exactitud, el cual permanecerá siempre en el sistema. La fase acuosa se alimenta mediante una bomba dosificadora, poniéndose en funcionamiento todo el sistema; transcurrido el tiempo de operación, se decantan bien ambas fases y se procede a medir el volumen de fase orgánica.

Las pérdidas de fase orgánica ocasionadas por arrastre y solubilidad se determinan mediante la expresión:

$$\frac{V_I - V_F}{V_A} \times 100 = \% \text{ de pérdidas de fase orgánica}$$

En esta operación,  $V_I$  y  $V_F$  son, respectivamente, los volúmenes inicial y final de la fase orgánica y  $V_A$  es el volumen total de fase acuosa pasado. Mediante esta ecuación, también se pueden expresar las pérdidas de fase como litros de fase orgánica por 1000 litros de fase acuosa, multiplicando por 10 la cantidad calculada mediante la expresión anterior (85,86). Las fases orgánicas empleadas presentaban la composición que se muestra en la Tabla 2.6.

La fase acuosa correspondiente a la fase orgánica I era agua a un  $\text{pH}=7$ , mientras que, en el caso de las fases orgánicas II y III, el  $\text{pH}$  era de 10. En todos los casos, el flujo de la fase acuosa empleado fue de  $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.7.



Tabla 2.6. Composición de las fases orgánicas empleadas.

	DILUYENTE	AMINA P81R	CYANEX 921	CYANEX 923	ISO-DECANOL
F.ORGANICA I	XILENO	5% V/V	-	-	2,5% V/V
F. ORGANICA II	XILENO	10% V/V	10% P/V	-	5% V/V
F.ORGANICA III	XILENO	10% V/V	-	10% V/V	5% V/V

59

Tabla 2.7. Determinación de las pérdidas por arrastre y solubilidad de la fase orgánica.

F. ORGANICA	TEMPERATURA (°C)	V <sub>i</sub> F. ORG. cm <sup>3</sup>	V <sub>total</sub> F.Ac. pasado <sup>(1)</sup> /V F. ORG.	V <sub>F</sub> F. ORG. cm <sup>3</sup>	Pérdidas F. ORG. en %, según ec. [1]	Pérdidas F. ORG. en l F.org./1000 l.F.Ac.
I	25	400	75	398	0,007	0,07
II	25	250	80	248	0,01	0,1
III	25	250	80	246	0,02	0,2

<sup>(1)</sup> El volumen total de fase acuosa pasada ha sido: F. orgánica I: 30 litros; F. orgánicas II y III: 20 litros cada una.

Si se tiene en cuenta el error de operación debido a la parte de fase orgánica que se queda, inevitablemente, en el mezclador, sedimentador, conductos etc., durante el transvase, se observa que estas pérdidas son de poca consideración, según se desprende de los resultados que se muestran en la Tabla 2.7.

## **CAPITULO III**

**ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION  
CON DISOLVENTES AMINA PRIMENE 81R-  
KAu(CN)<sub>2</sub>**

## **ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION CON DISOLVENTES AMINA PRIMENE 81R -K<sub>2</sub>Au(CN)<sub>2</sub>.**

### **3.1. INFLUENCIA DE LA ADICION DE MODIFICADOR.**

Es conocido que las aminas se comportan como bases débiles, y por tanto sólo son capaces de extraer, bajo ciertas condiciones, determinados aniones de disoluciones acuosas, generalmente ácidas o neutras. En la presente Memoria de Investigación se ha comprobado que para obtener unos rendimientos de extracción de oro (I) adecuados, son necesarias ciertas condiciones experimentales que pueden dar lugar a determinados problemas en la separación de fases, por lo cual se hace necesaria la adición de un modificador a la fase orgánica.

En la técnica de la extracción con disolventes, la adición de un modificador a la fase orgánica se hace para prevenir los posibles problemas de formación de terceras fases, evitar la formación de emulsiones, favorecer la separación de fases y aumentar la solubilidad en la fase orgánica de las especies extraídas en ellas.

Estos modificadores, que no son otra cosa que determinados compuestos orgánicos, han de reunir, al igual que el agente de extracción y el diluyente, una serie de propiedades como son: ser muy solubles en la fase orgánica, ser insolubles en la fase acuosa, fácilmente disponibles y baratos, ser poco volátiles, tener un punto de inflamación elevado etc., es decir, deben reunir las mismas cualidades que deben acompañar a un diluyente o al agente de extracción, en vista a su utilización práctica.

Algunos de los compuestos orgánicos que más se utilizan como modificador son : el 2-etilhexanol, el iso-decanol, el TBP o el p-nonilfenol (64).

En la presente Memoria se han utilizado, como modificadores de la fase orgánica, alcoholes, por ser fácilmente disponibles y tener un relativo bajo precio, siendo además los compuestos que normalmente se utilizan con este fin en los sistemas de extracción

mediante aminas (64)(85). Los alcoholes utilizados experimentalmente han sido: el n-decanol, el iso-decanol, el 1-dodecanol y el 2-etilhexanol; algunas de sus propiedades se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Propiedades de los alcoholes empleados como modificador.

MODIFICADOR	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	PUNTO DE EBULLICION (°C)	PUNTO DE INFLAMACION (°C)	SOLUBILIDAD EN AGUA (% peso)
n-decanol	0,83	232	-	0,02
Iso-decanol	0,84	215-225	104	-
1-dodecanol	0,83	249-250	-	-
2-etilhexanol	0,83	182-185	85	0,05

No existen muchos datos bibliográficos acerca de la estabilidad o solubilidad de estos modificadores, excepto para el TBP (64); quizás esto es debido a que en realidad es un agente de extracción muy utilizado en diversos campos, no pudiéndose saber si las pérdidas de modificador son proporcionales a su concentración en la fase orgánica o si son función de su solubilidad en la fase acuosa.

Sobre los alcoholes se puede decir que la solubilidad disminuye al aumentar el número de átomos de carbono y que, probablemente, la solubilidad disminuye también al disminuir la concentración del alcohol en la fase orgánica (87).

Aunque la adición de un modificador a una fase orgánica puede ser la solución a ciertos problemas en un determinado sistema de extracción con disolventes, en cambio puede que las propiedades que presenta el agente de extracción, respecto a la extracción de un metal, se pueden ver afectadas por la presencia del modificador en la fase orgánica. En general, se puede decir que al aumentar la concentración del modificador en la fase orgánica, disminuye el valor del coeficiente de distribución del metal de interés. Este efecto ha sido observado por algunos autores en diferentes sistemas de extracción (79)(88), aunque en

algunos casos este efecto puede ser contrario (85).

Normalmente, la cantidad de modificador que es necesario añadir a la fase orgánica es aproximadamente de un 2% a un 5% en volumen de la misma, aunque en algunos casos es necesario un 20% o más, sobre todo cuando la concentración del agente de extracción es elevada.

Por el contrario, algunos sistemas de extracción con disolventes, como son los formados por ácidos carboxílicos/queroseno o los que forman diversas mezclas de agentes de extracción quelantes, no necesitan la adición de un modificador (89).

En cualquier caso y para cada sistema de extracción con disolventes, es necesario determinar experimentalmente la concentración adecuada de modificador y el modificador que se precisa añadir a la fase orgánica para eliminar los problemas relacionados con la separación de fases y, a su vez, no disminuir, en su caso, la efectividad del agente de extracción.

Los ensayos realizados se han llevado a cabo equilibrando volúmenes iguales de fases orgánicas y acuosas durante 10 minutos a 20°C. La fase orgánica estaba compuesta por amina Primene 81R 20% v/v en xileno y distintas concentraciones de diversos modificadores; la fase acuosa estaba formada por una disolución de 100 ppm de oro (I) en medio cianuro y ácido sulfúrico 0,5 N.

Como ya se ha indicado, los ensayos se han llevado a cabo agitando ambas fases durante 10 minutos; previamente se había realizado una serie de ensayos, los cuales indicaban que este tiempo de agitación era suficiente, en todos los casos ensayados, para alcanzar el equilibrio.

En la Tabla 3.2. se muestran los valores obtenidos para la extracción de oro (I) a 20°C mediante las fases orgánicas indicadas anteriormente.

**Tabla 3.2.** Resultados de extracción de oro obtenidos mediante el Primene 81R 20% v/v en xileno y distintas concentraciones de diferentes modificadores.

MODIFICADOR	Concentración (% v/v)	pH	% E	Formación 3ª fase	Disminución fase org.	Separación de fases
n-decanol	2,5	7,19	-	si	no	mala
	5	7,36	98,5	si	no	mala
	10	7,44	99,5	no	no	buena
iso-decanol	2,5	7,28	-	si	no	mala
	5	7,36	96,4	si	no	mala
	10	6,53	99,5	no	no	buena
2-etilhexanol	2,5	7,25	-	no	10%	mala
	5	7,27	93,3	si	-	mala
	10	7,45	99,5	si	-	buena (*)
1-dodecanol	2,5	7,38	-	si	12,5%	mala
	5	7,48	-	si	-	mala
	10	7,29	99,5	-	-	buena (*)

(\*) separación de fases muy lenta.

A partir de estos valores se puede observar que los mejores resultados se obtienen con n-decanol e iso-decanol, no con respecto a la extracción del metal, sino por una mejor separación de fases y a la no formación de terceras fases, hecho que elimina totalmente la posible utilización de un sistema de extracción con disolventes en la recuperación de un metal.

También puede observarse que el tanto por ciento de modificador necesario para que se produzca una separación de fases aceptable es de un 10% v/v para la concentración de amina Primene 81R al 20% v/v en xileno ensayada. Con dicha concentración de modificador, el tanto por ciento de metal extraído en todos los casos es similar, pero existen diferencias en cuanto a la separación de fases.

Con el alcohol 2-etilhexanol, aunque el tanto por ciento de metal extraído es elevado y la separación de fases buena aunque algo lenta, existe el inconveniente de formar terceras fases cuando la concentración de modificador es superior a 2,5%. Cuando la concentración es del 2,5%, se produce una disminución del volumen de la fase orgánica; como ya se ha dicho anteriormente, la solubilidad de los alcoholes en agua disminuye al aumentar el número de átomos de carbono, y de todos los alcoholes ensayados éste es el de menor número de átomos de carbono y, por tanto, el más soluble en agua.

Respecto al 1-dodecanol, para concentraciones de modificador menores del 10%, se produce una disminución del volumen de fase orgánica con separación de fases mala para concentraciones de 2,5%, y formación de tercera fase y separación de fases mala para concentraciones del 5%. Además, este alcohol tiene el inconveniente de solidificar al disminuir la temperatura ambiente.

Con los otros dos alcoholes ensayados, n-decanol e iso-decanol, los resultados obtenidos son muy similares; para concentraciones del 2,5% y 5%, se produce formación de terceras fases y la separación de fases es mala; para concentraciones del 10% la separación junto con la extracción son buenas.

La elección del iso-decanol en lugar del n-decanol se ha basado en que, al tener el iso-decanol la cadena carbonada más ramificada, la solubilidad en agua debe ser menor, unido a sus otras propiedades de punto de inflamación elevado, etc.

De acuerdo con estos resultados, es conveniente añadir a la fase orgánica una concentración de iso-decanol que sea la mitad de la concentración de la amina Primene 81R, expresada en % v/v. Este resultado se ha confirmado mediante ensayos complementarios empleando distintas concentraciones de amina Primene 81R a las que se añadió iso-decanol en esta misma proporción; los resultados obtenidos muestran que en estas condiciones se obtiene una separación de fases relativamente rápida.

También se ha observado que en este sistema, al añadir el iso-decanol en la concentración



indicada anteriormente, no se produce una disminución de la capacidad de extracción del Primene 81R, sino que, por el contrario, esta aumenta aunque muy ligeramente, hecho observado con esta misma amina en otros sistemas de extracción (85).

### **3.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EQUILIBRADO EN LA EXTRACCION DE ORO (I) MEDIANTE EL PRIMENE 81R.**

El tiempo de agitación necesario para que se alcance el equilibrio puede tener gran importancia en un determinado sistema de extracción, ya que puede influir de manera notable en el tiempo de retención en las etapas de extracción y reextracción y, por lo tanto, en el tamaño del equipo a utilizar en el caso de una posible aplicación industrial.

En un sistema de extracción con disolventes hay que considerar un fenómeno difusional, al producirse una transferencia de materia entre las dos fases, acuosa y orgánica, pero también hay que considerar una cinética de reacción, al existir interacción química entre las distintas especies, y ésta va a influir en la formación de nuevas especies que se transfieren.

Esta cinética, por tanto, va a depender de la naturaleza del agente de extracción y del metal que se quiera extraer. En general, la cinética de extracción de las aminas es muy rápida, del orden de segundos, aunque a veces pueden durar minutos e incluso horas, debido a distintas causas que pueden retrasar la obtención del estado de equilibrio. Estas causas pueden ser de distinta naturaleza, entre las que se pueden indicar, que la formación de las especies en la fase orgánica sea un proceso lento o que la difusión de las distintas especies sea un proceso más lento que la propia extracción.

Para estudiar la influencia del tiempo de agitación en la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante la amina Primene 81R, se ha llevado a cabo una serie de ensayos equilibrando volúmenes iguales de fases acuosas y orgánicas durante tiempos variables a temperatura de 20°C.

La fase orgánica empleada en dichos ensayos estaba compuesta por Primene 81R al 20% v/v en xileno e iso-decanol al 10%. Como fase acuosa se han empleado tres disoluciones distintas, para poder comparar el efecto de la concentración de metal y de ácido sulfúrico; estas tres disoluciones contenían: 20 ppm de oro (I) y 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 ppm de oro y 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y por último 100 ppm de oro y 0,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.1. en la que se ha representado el tanto por ciento de oro extraído en la fase orgánica frente al tiempo de agitación. En esta figura se puede observar que el equilibrio se alcanza a los 10 minutos de agitación, independientemente de la concentración de metal y de ácido sulfúrico presente en la fase acuosa. Aunque la variación de la extracción de oro (I), para tiempos de agitación inferiores al indicado, no es tampoco excesiva y, con tiempos de agitación superiores a 10 minutos, no se consigue un aumento en la extracción del metal.

También se puede observar que al aumentar la concentración del metal, permaneciendo constante la concentración de ácido, de 20 ppm a 100 ppm de oro, se produce un aumento en el porcentaje de metal extraído, pero este incremento es prácticamente igual para todos los tiempos de agitación ensayados. La variación de la concentración inicial de oro (I) no afecta apreciablemente al tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio.

La variación de la concentración inicial de ácido sulfúrico, de 0,01 N a 0,5 N, hace que el tanto por ciento de metal extraído aumente al aumentar ésta, aunque en ambos casos el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es similar, así como el comportamiento general de ambos sistemas respecto a esta variable.

En esta figura también se puede observar que el tanto por ciento de extracción de metal se incrementa más al aumentar la concentración inicial de ácido, de 0,01 N a 0,5 N, que al aumentar la concentración inicial del metal, de 20 ppm a 100 ppm de oro (I).

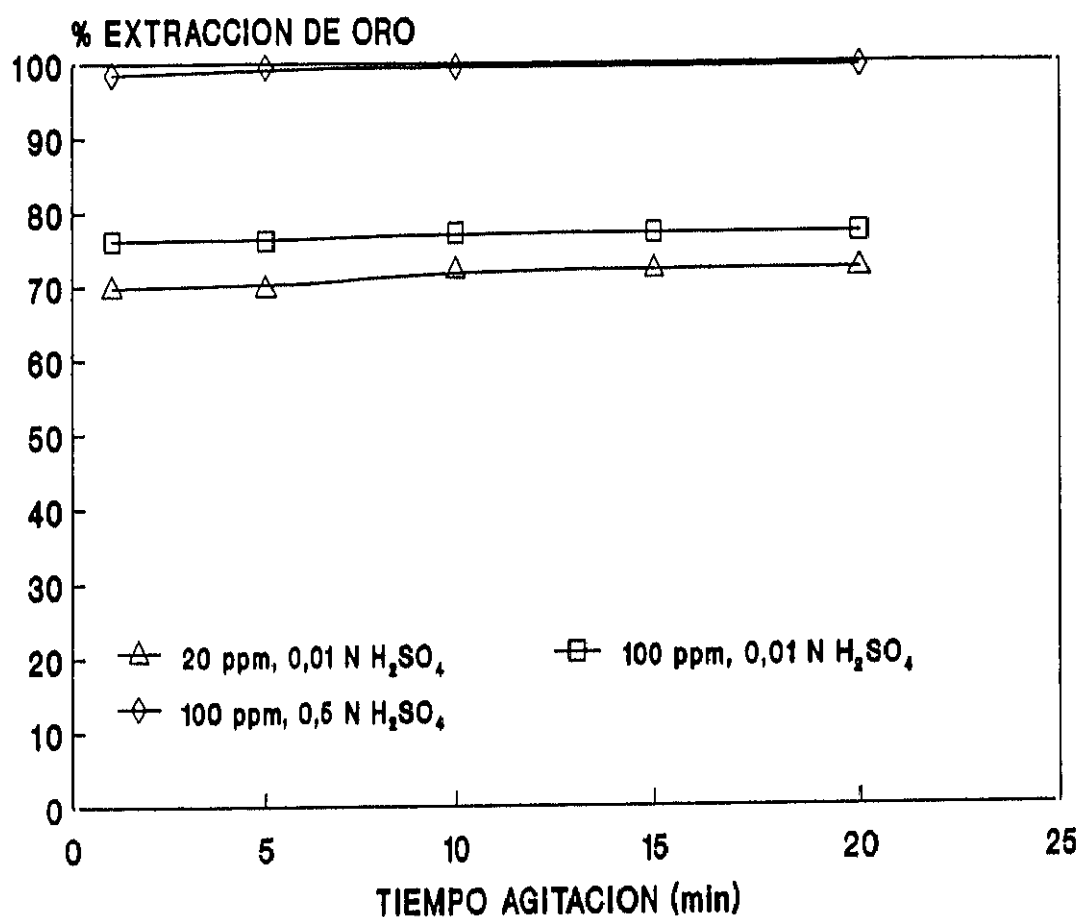
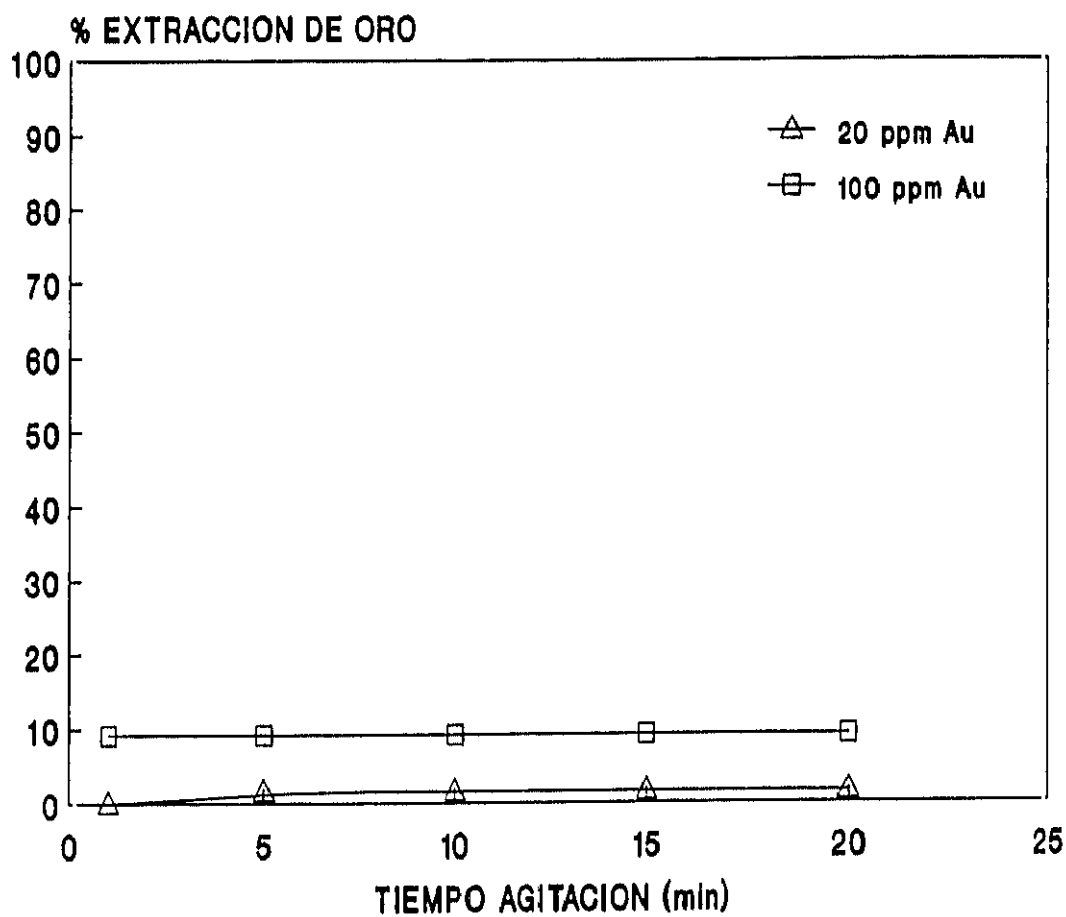


Figura 3.1. Influencia del tiempo de agitación en la extracción de oro (I) en medio cianuro. T = 20°C, A/O = 1/1. Fase orgánica: Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v en xileno.

En la Figura 3.2. se muestran los resultados obtenidos al equilibrar, durante tiempos diferentes, volúmenes iguales de fases orgánicas compuestas por Primene 81R 5% e isodecanol 2,5% v/v en xileno, y fases acuosas de concentraciones 20 ppm de oro 0,01 N  $H_2SO_4$  y 100 ppm de oro 0,01 N  $H_2SO_4$ .

Los resultados obtenidos muestran, como en el caso anterior, que al aumentar la concentración inicial de oro (I) aumenta el tanto por ciento de metal extraído, y que la disminución de la concentración inicial de amina hace que disminuya muy considerablemente el tanto por ciento de extracción de metal, cuando se comparan estos resultados con los obtenidos en la Figura 3.1., aunque esta disminución de la concentración de agente de extracción no parece que afecte apreciablemente al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, que en todos los casos es de 10 minutos, aunque la variación entre 2,5 y 20 minutos de agitación apenas es apreciable.



**Figura 3.2.** Influencia del tiempo de agitación en la extracción de oro (I) en medio cianuro. F. org.: Primene 81R 5%, iso-decanol 2,5% v/v en xileno; F. ac.: 20 ppm y 100 ppm Au 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 3.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

La temperatura puede influir sobre la extracción de los metales, sobre la separación de fases y sobre la cinética del proceso de extracción.

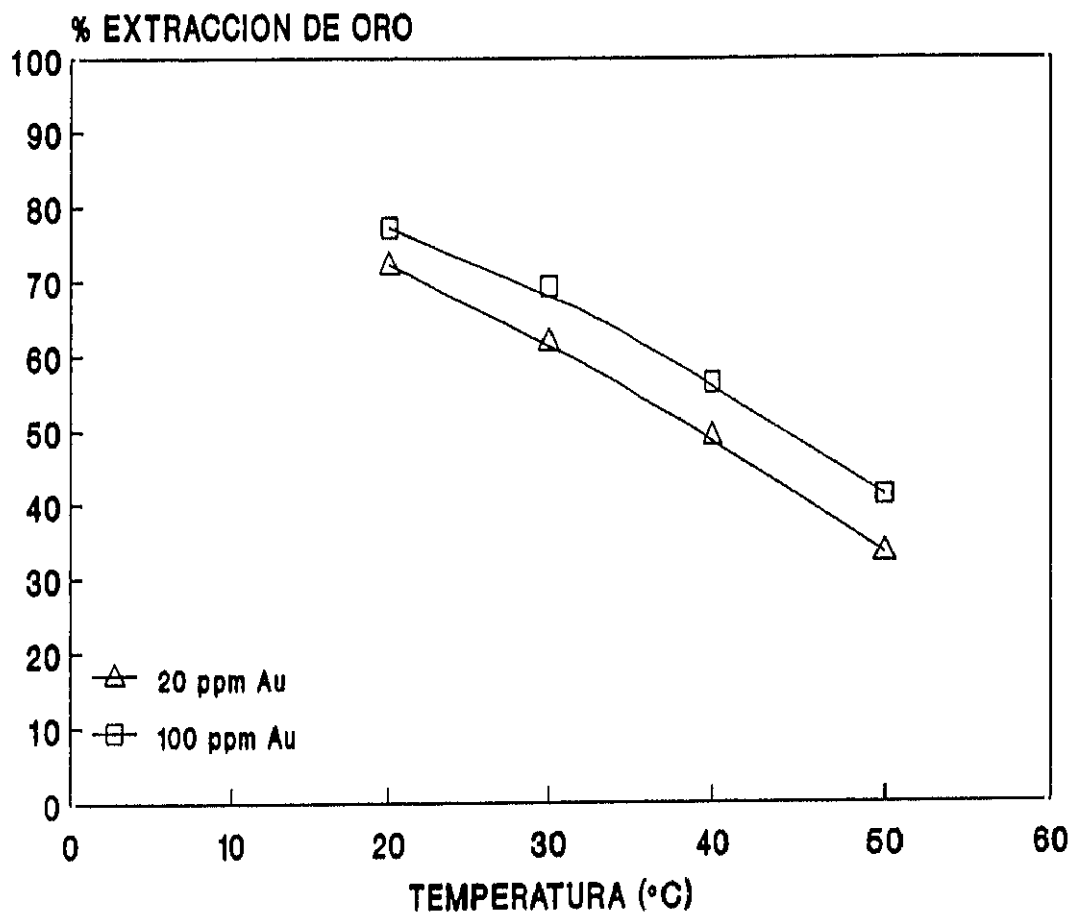
Para estudiar el efecto que ejerce la temperatura en el sistema de extracción Primene 81R-KAu(CN)<sub>2</sub>-xileno-iso-decanol, se han hecho ensayos equilibrando volúmenes iguales de fases orgánicas y acuosas a distintas temperaturas durante 10 minutos, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, en todas las temperaturas ensayadas, con lo que no parece que el aumento de temperatura afecte al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en el presente sistema de extracción.

La fase orgánica estaba compuesta por Primene 81R al 20%, iso-decanol 10% v/v en xileno y las fases acuosas tenían concentraciones de 20 ppm Au 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 100 ppm Au 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.3., en la cual se ha representado el tanto por ciento de extracción de oro (I) en medio cianuro frente a la temperatura de extracción. En esta figura se puede observar que al aumentar la temperatura disminuye la extracción del metal; esta disminución es similar para las dos concentraciones de metal ensayadas, aunque como se puede apreciar al aumentar la concentración de metal aumenta el tanto por ciento de oro (I) extraído, resultado similar a los resultados obtenidos en las Figuras 3.1. y 3.2.

Se ha comprobado este mismo comportamiento frente a la temperatura en todas las concentraciones de amina Primene 81R ensayadas.

Se deduce, por lo tanto, que la temperatura adecuada para el presente sistema de extracción Primene 81R-KAu(CN)<sub>2</sub>-xileno-iso-decanol es aproximadamente 20°C.



**Figura 3.3.** Influencia de la temperatura en la extracción de oro (I) en medio cianuro. A/O=1/1, t.agit.:10 min. F.org.: P81R 20%, iso-decanol 10% v/v xileno.

### 3.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE AMINA EN LA EXTRACCION DE ORO (I).

Para una concentración de metal determinada en la fase acuosa, la extracción de este metal aumenta a medida que aumenta la concentración de agente de extracción en la fase orgánica, si permanecen constantes las demás variables del sistema.

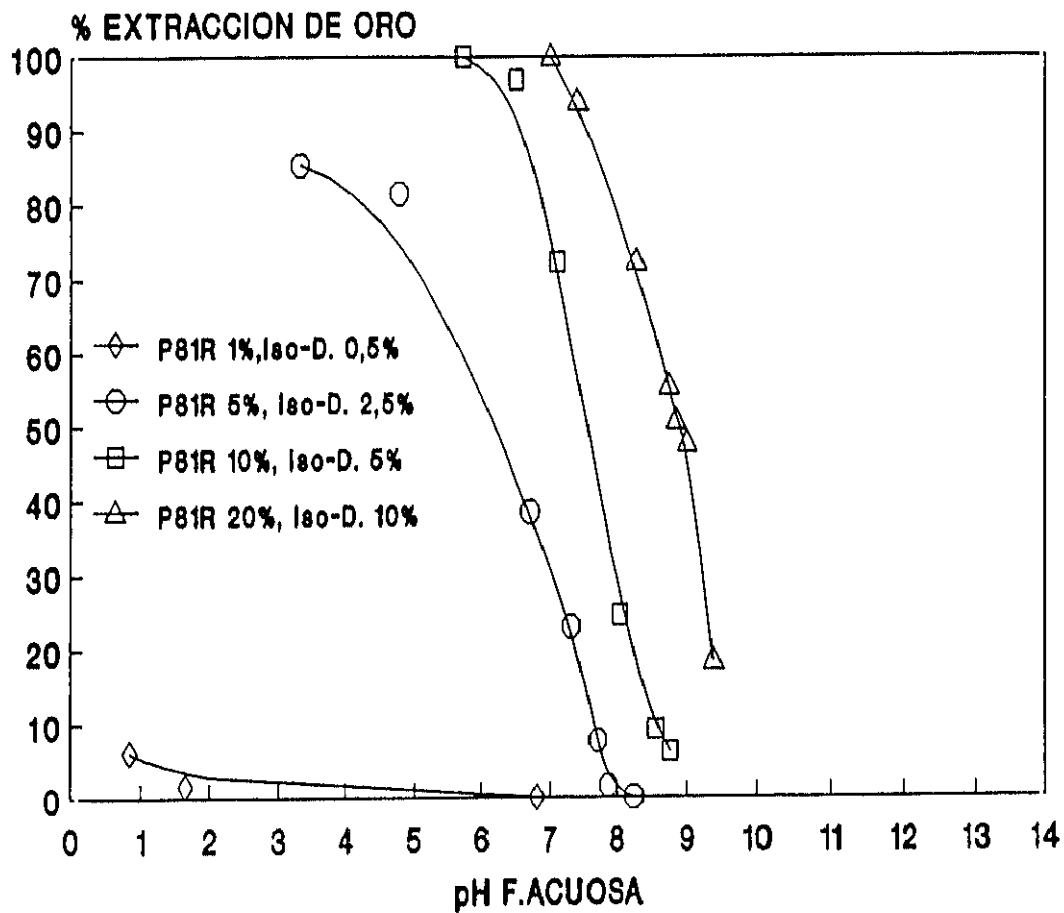
En la presente memoria de Tesis Doctoral se tomará, como valor de referencia para comparar la extracción de metal de los distintos sistemas de extracción con disolventes, el valor del  $pH_{50}$ , que por definición representa el pH al cual se extrae el 50% del metal de interés o, lo que es igual, el punto para el cual el coeficiente de distribución del metal,  $D_{Me}$ , es igual a uno; valor que se considera el mínimo que debe alcanzar un sistema de extracción con disolventes para que tenga un interés práctico.

El efecto del cambio de la concentración inicial de la amina Primene 81R sobre la extracción de oro (I) en medio cianuro se ha estudiado realizando una serie de ensayos, equilibrando volúmenes iguales de fases orgánicas compuestas por Primene 81R al 1%, 5%, 10% y 20% v/v en xileno y cantidades de iso-decanol en una relación amina:modificador de 2:1, y fases acuosas cuya concentración en oro eran 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm.

Dichas fases se agitaron a 20°C durante 10 minutos, tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio, como ya se describió en el apartado 3.2. de este capítulo.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 3.4., 3.5. y 3.6., respectivamente. En estas figuras se ha representado el tanto por ciento de oro (I) extraído frente al pH de la fase acuosa. En ellas se puede observar que a medida que aumenta la concentración de la amina en la fase orgánica, se produce un desplazamiento de las curvas de extracción de oro (I) en función del pH hacia la derecha, es decir, hacia valores de pH más básicos, produciéndose un aumento en el valor del  $pH_{50}$ .





**Figura 3.4.** Influencia de la concentración de amina en la extracción de oro(I). Fase acuosa: 20 ppm de oro.

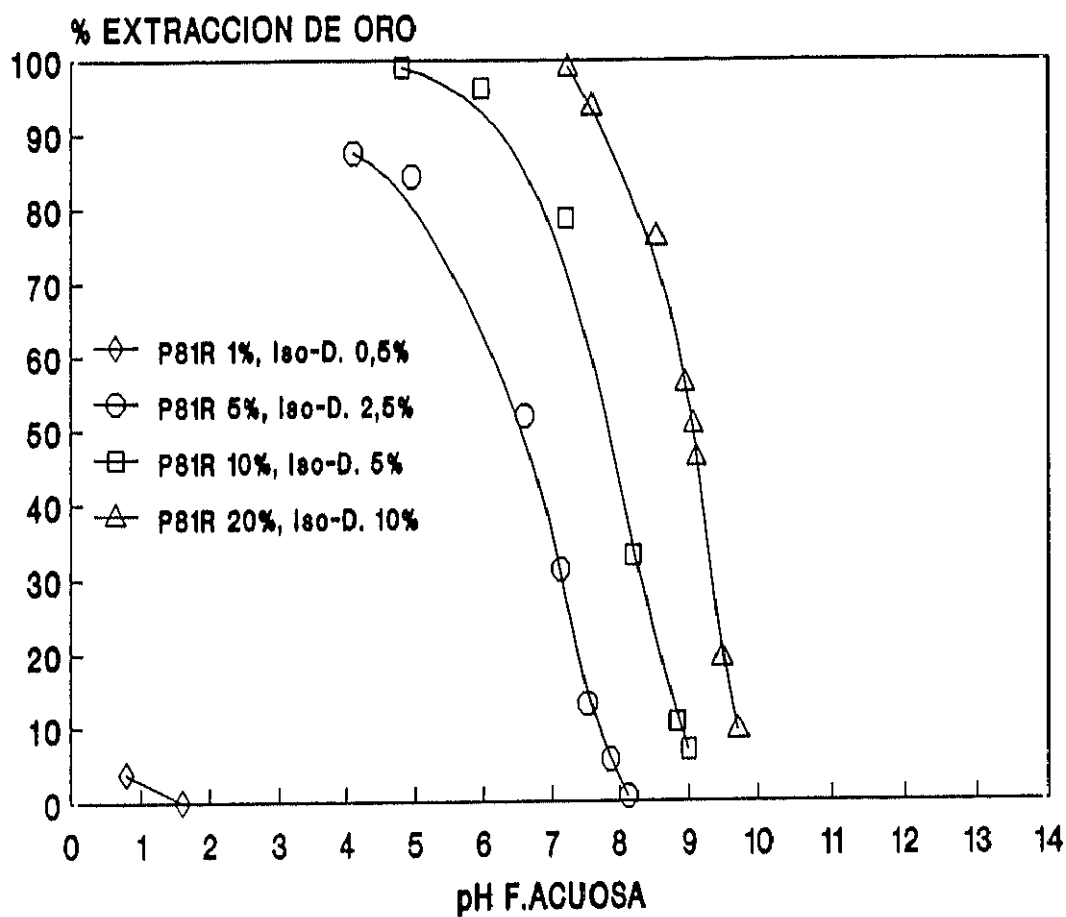
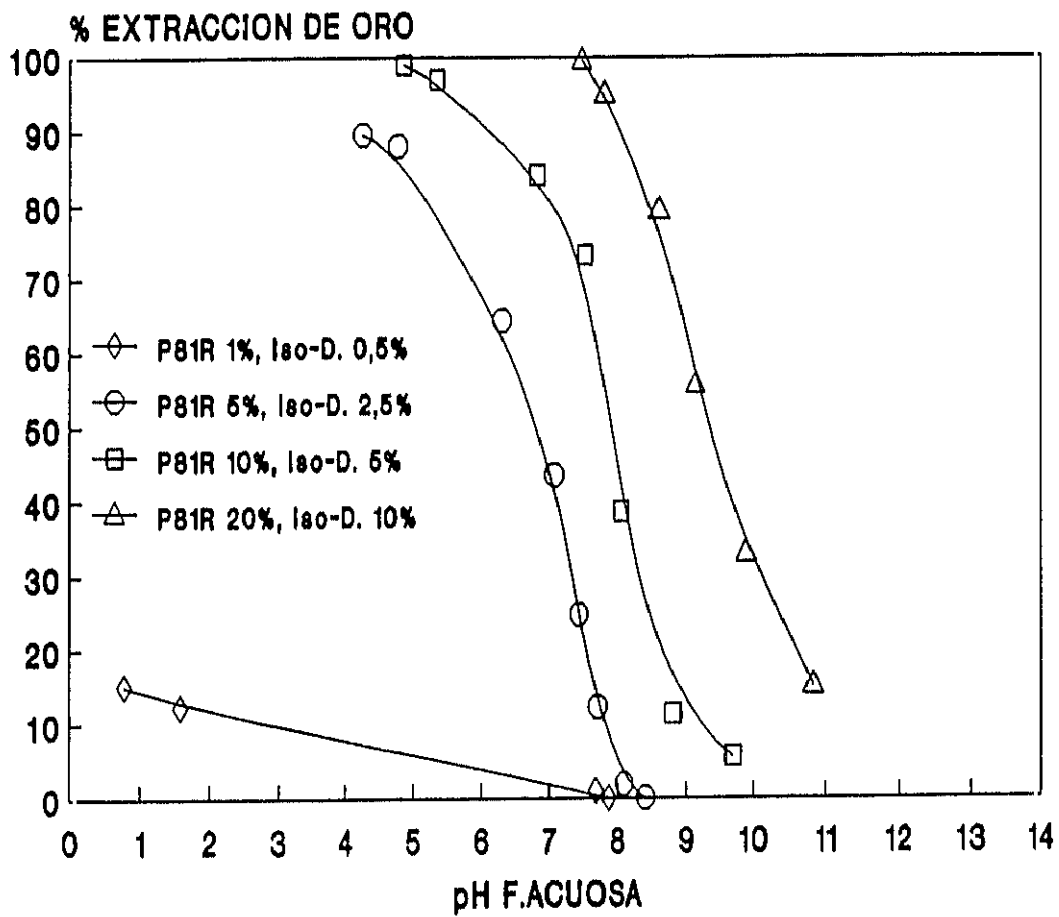


Figura 3.5. Influencia de la concentración de amina en la extracción de oro (I). Fase acuosa: 50 ppm de oro.



**Figura 3.6.** Influencia de la concentración de amina en la extracción de oro (I). Fase acuosa: 100 ppm de oro.

En las Tablas 3.3., 3.4. y 3.5., se muestran los valores de  $pH_{50}$  obtenidos para las concentraciones de amina y oro ensayadas.

**Tabla 3.3.** Valores de  $pH_{50}$  obtenidos a partir de la Figura 3.4., correspondientes a fases acuosas de concentración 20 ppm de oro.

CONCENTRACION AMINA (% v/v)	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
5	6,20	-
10	7,40	1,20
20	8,85	1,45

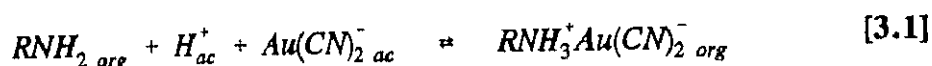
**Tabla 3.4.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a concentraciones de oro en la fase acuosa de 50 ppm, obtenidos a partir de la Figura 3.5.

CONCENTRACION AMINA (% v/v)	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
5	6,70	-
10	7,80	1,10
20	9,08	1,28

**Tabla 3.5.** Valores de  $pH_{50}$  obtenidos a partir de la Figura 3.6. correspondientes a concentraciones de 100 ppm de oro en la fase acuosa.

CONCENTRACION AMINA (% v/v)	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
5	6,80	-
10	7,85	1,05
20	9,30	1,45

A partir de los resultados obtenidos, se puede decir en el sistema de extracción con disolventes objeto del presente estudio, es decir, Primene 81R-KAu(CN)<sub>2</sub>, que a medida que aumenta la concentración de amina en la fase orgánica, para una concentración determinada de oro en la fase acuosa, y permaneciendo constantes las demás variables, se produce un aumento del valor del pH<sub>50</sub> de extracción, desplazándose las curvas de extracción hacia valores de pH más alcalinos. Esto es debido al efecto de acción de masas (37)(64)(79), que hace que, al aumentar la concentración de la amina, se produzca un desplazamiento en el equilibrio de extracción hacia la derecha, según está representado en la ecuación general [3.1]



donde R representa los grupos alquílicos de la amina, y ac y org las fases acuosa y orgánica respectivamente.

Respecto a los valores de ΔpH<sub>50</sub> para las tres concentraciones de oro ensayadas, se observa, a partir de las tablas correspondientes, que la variación de ΔpH<sub>50</sub> tiende a ser mayor al pasar de una concentración de amina del 10% al 20% que del 5% al 10%, hecho que puede ser atribuido a que el aumento de la concentración de amina Primene 81R hasta un 20% hace que el sistema de extracción sea mucho más efectivo en las condiciones experimentales descritas.

Si se comparan los valores del pH<sub>50</sub> obtenidos para una misma concentración de amina y distintas concentraciones de oro, se observa que al aumentar la concentración inicial del metal se produce un ligero aumento del pH<sub>50</sub>, es decir, aumenta la extracción a valores de pH más alcalinos.

### 3.5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL METAL.

Se ha estudiado la influencia de la concentración inicial de oro (I) en la extracción de este metal mediante la amina Primene 81R, para lo cual se ha realizado una serie de ensayos, equilibrando volúmenes iguales de fases acuosas y orgánicas durante 10 minutos, a 20°C.

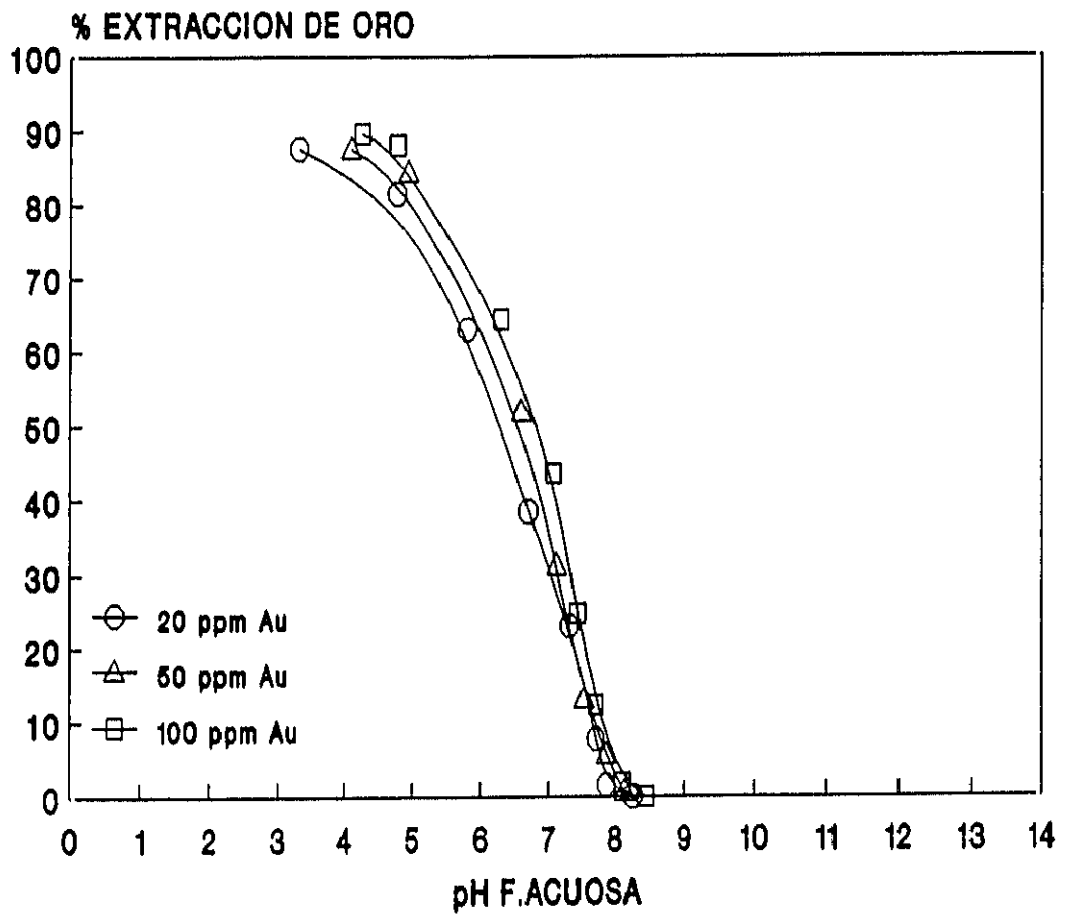
La primera serie de ensayos se llevó a cabo mediante una fase orgánica compuesta por Primene 81R al 5% e iso-decanol 2,5% v/v en xileno, y fases acuosas de concentraciones: 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm de oro, variando el pH de las mismas.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.7., en la cual se ha representado el porcentaje de oro extraído frente al pH de la fase acuosa. En dicha figura se puede observar que, al aumentar la concentración inicial de metal en la fase acuosa, permaneciendo constantes las demás variables, se produce un ligero desplazamiento de las curvas de extracción hacia valores de pH más alcalinos.

Este ligero aumento de la extracción se ve reflejado en los valores de  $pH_{50}$  de dichas curvas que, como ya se ha indicado en el apartado anterior de este mismo capítulo, se puede utilizar como una variable indicativa de la extracción. Los valores de  $pH_{50}$  de dichas curvas de extracción se muestran en la Tabla 3.6., en donde se observa que el  $\Delta pH_{50}$  es pequeño en todos los casos, aunque es mayor cuando se pasa de 20 ppm a 50 ppm, que de 50 ppm a 100 ppm del metal.

**Tabla 3.6.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a la extracción de oro mediante la amina Primene 81R al 5% v/v y distintas concentraciones iniciales del metal.

CONCENTRACION DE ORO (ppm)	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
20	6,20	-
50	6,70	0,50
100	6,80	0,10



**Figura 3.7.** Influencia de la concentración de oro (I) en la extracción de este mismo metal. Fase orgánica: Primene 81R 5%, iso-decanol 2,5% v/v en xileno.

La segunda serie de ensayos se ha realizado utilizando las mismas concentraciones de oro en la fase acuosa que en el caso anterior y fases orgánicas compuestas por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v en xileno.

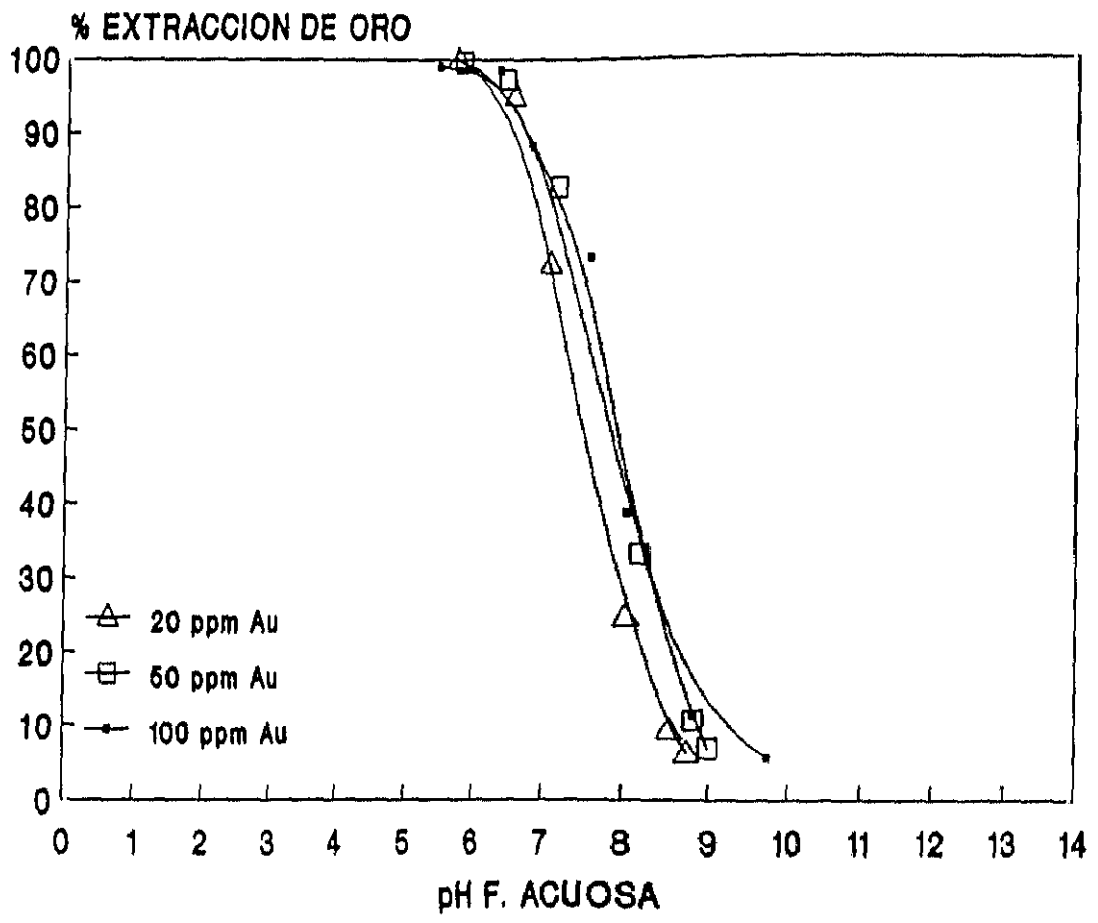
Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.8., en la cual se aprecia, como en el caso anterior, que el aumento de la concentración inicial de metal en la fase acuosa apenas influye sobre la extracción de oro. En este caso no se aprecia prácticamente diferencia entre las concentraciones de 50 y 100 ppm de oro, pero sí entre 20 ppm y estas dos concentraciones; produciéndose un ligero desplazamiento de las curvas de extracción hacia la derecha. Este desplazamiento queda reflejado en los valores de  $pH_{50}$  correspondientes a dichas curvas, los cuales se muestran en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a la extracción de oro mediante la amina Primene 81R al 10% y distintas concentraciones del metal.

CONCENTRACION DE ORO (ppm)	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
20	7,40	-
50	7,80	0,40
100	7,85	0,05

En ella puede observarse que los valores de  $pH_{50}$  correspondientes a las concentraciones de 50 ppm y 100 ppm de oro prácticamente son iguales, existiendo un  $\Delta pH_{50}$  de 0,4 unidades respecto a la concentración de 20 ppm.





**Figura 3.8.** Influencia de la concentración de oro (I) en la extracción de este mismo metal. Fase orgánica: Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v en xileno.

En la tercera serie de ensayos se utilizaron fases acuosas de concentraciones en oro de 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm variando, como en los casos anteriores, el pH de las mismas, y fases orgánicas compuestas por Primene 81R 20%, iso-decanol 10% v/v en xileno.

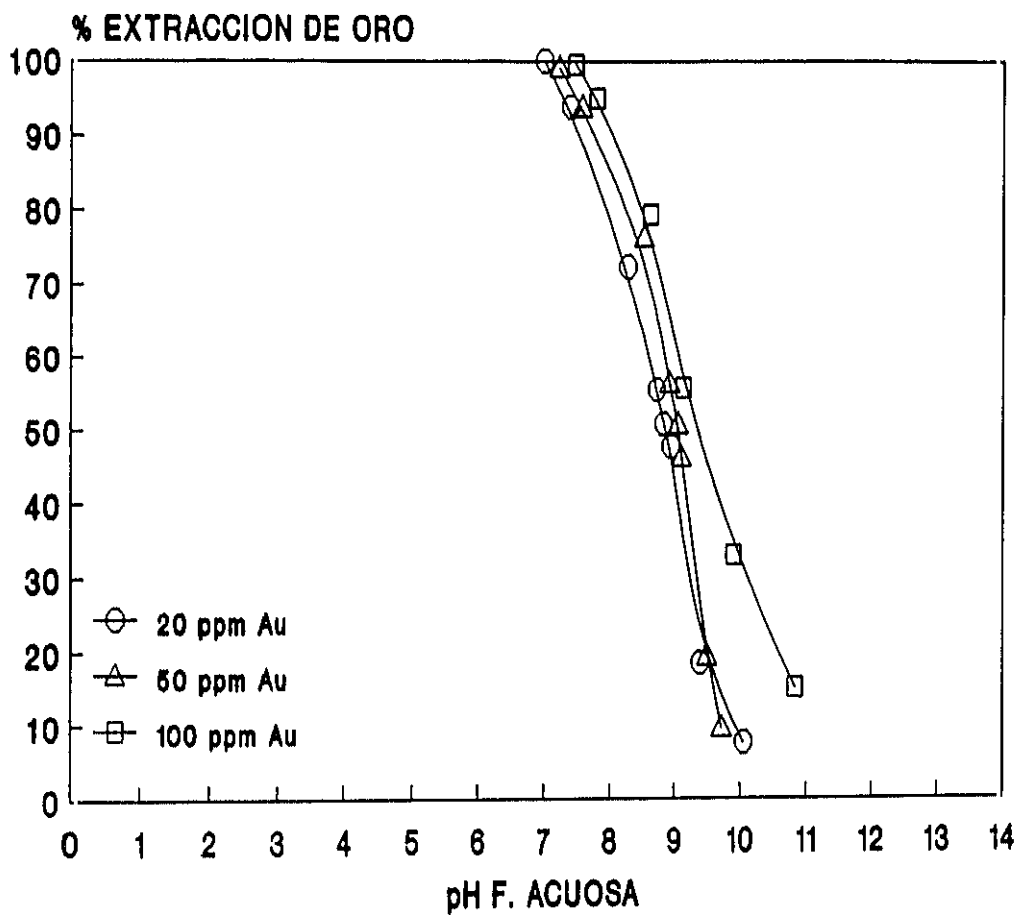
En la Figura 3.9. se muestran los resultados obtenidos mediante estos ensayos; en ella puede apreciarse un desplazamiento de las curvas de extracción hacia valores de pH más alcalinos, a medida que aumenta la concentración de metal de la fase acuosa, aunque dicho desplazamiento es muy pequeño, lo cual indica que la extracción de oro mediante esta concentración de amina no se ve afectada grandemente por el aumento de la concentración de metal ensayada.

Como en los casos anteriores, este ligero aumento en la extracción de oro al aumentar la concentración de este metal se ve reflejado en los valores de  $pH_{50}$  de las curvas de extracción; dichos valores se muestran en la Tabla 2.8.

**Tabla 3.8.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a la extracción de oro mediante la amina Primene 81R al 20% v/v y distintas concentraciones del metal.

CONCENTRACION DE ORO (ppm)	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
20	8,85	-
50	9,08	0,23
100	9,30	0,22

A partir de estos valores se puede observar que, en este caso, el  $\Delta pH_{50}$  correspondiente a las curvas de 20 ppm y 50 ppm de oro es similar al obtenido entre las curvas correspondientes a 50 ppm y 100 ppm de oro.



**Figura 3.9.** Influencia de la concentración de oro (I) en la extracción de este mismo metal. Fase orgánica: Primene 81R 20%, iso-decanol 10% v/v en xileno.

Los resultados obtenidos indican que, en el presente sistema de extracción, la variación de la cantidad inicial de oro (I) tiene una influencia muy pequeña sobre la extracción de este metal mediante la amina Primene 81R. Se puede deducir que, independientemente de la concentración de amina empleada, el aumento de la concentración de oro (I) desplaza muy ligeramente las curvas de extracción de este metal hacia la derecha, es decir, a valores de pH más alcalinos.

Este efecto puede explicarse debido a la gran diferencia que existe entre las concentraciones de amina y oro empleadas en la presente memoria, que hace que el efecto debido a la variación de la concentración de oro (I), según se deduce de la ecuación [3.1], tenga poca influencia sobre la correspondiente reacción de extracción.

### **3.6. INFLUENCIA DE LOS DILUYENTES.**

Se conoce desde hace tiempo la influencia que ejercen los diluyentes sobre la extracción de los metales mediante los distintos agentes de extracción (62)(77)(88)(90), aplicándose el término diluyente al líquido orgánico en el cual el agente de extracción se disuelve para formar la fase orgánica.

Como ya se ha indicado en el apartado 3.1 de este capítulo, en algunos casos es necesario utilizar un tercer componente o modificador, siendo el diluyente en la mayoría de los casos el componente mayoritario de la fase orgánica.

En la práctica, el diluyente tiene como misión principal disminuir la concentración de agente de extracción hasta valores para los cuales sea más adecuado o fácil realizar la extracción del metal o metales de interés. En la industria, los diluyentes más comunes son aquellos cuya base son hidrocarburos, alifáticos o aromáticos, sobre todo, como puede ser el queroseno u otras mezclas comerciales de distintas compañías.

Actualmente el número de posibles diluyentes para uso práctico es muy alto, por lo que es necesario realizar un estudio experimental previo para determinar cual es el más

indicado para un determinado proceso, pues las propiedades del diluyente influirán favorable o desfavorablemente en la extracción de los metales por el agente de extracción.

En general, los diluyentes deben reunir, en mayor o menor grado, las siguientes propiedades:

- 1.- Ser miscible con el agente de extracción, y en su caso con el modificador, en todas las proporciones.
- 2.- No presentar problemas de formación de terceras fases y permitir que la fase orgánica alcance una concentración elevada del metal de interés en ella, aumentando la solubilidad en esta fase de los compuestos metálicos formados durante la extracción.
- 3.- Ser poco volátil y tener un punto de inflamación elevado para evitar pérdidas por volatilización y peligro de ignición.
- 4.- Ser insoluble en la fase acuosa.
- 5.- Tener una tensión superficial baja.
- 6.- Ser barato y fácilmente disponible, además no debe ser tóxico y debe ser estable químicamente.

La utilización del diluyente en un sistema de extracción con disolventes sirve además para:

- 1.- Disminuir la viscosidad del agente de extracción, ya que muchos de los agentes de extracción que se usan en procesos de este tipo son líquidos viscosos y no se pueden utilizar, normalmente, en esas condiciones.
- 2.- Utilizar el agente de extracción en las condiciones deseadas para cada proceso en

particular.

- 3.- Disminuir la posible formación de emulsiones a las que tienden los agentes de extracción, debido a que la mayoría de éstos son agentes activos superficialmente.
- 4.- Favorecer las propiedades de dispersión y coalescencia de la fase orgánica.

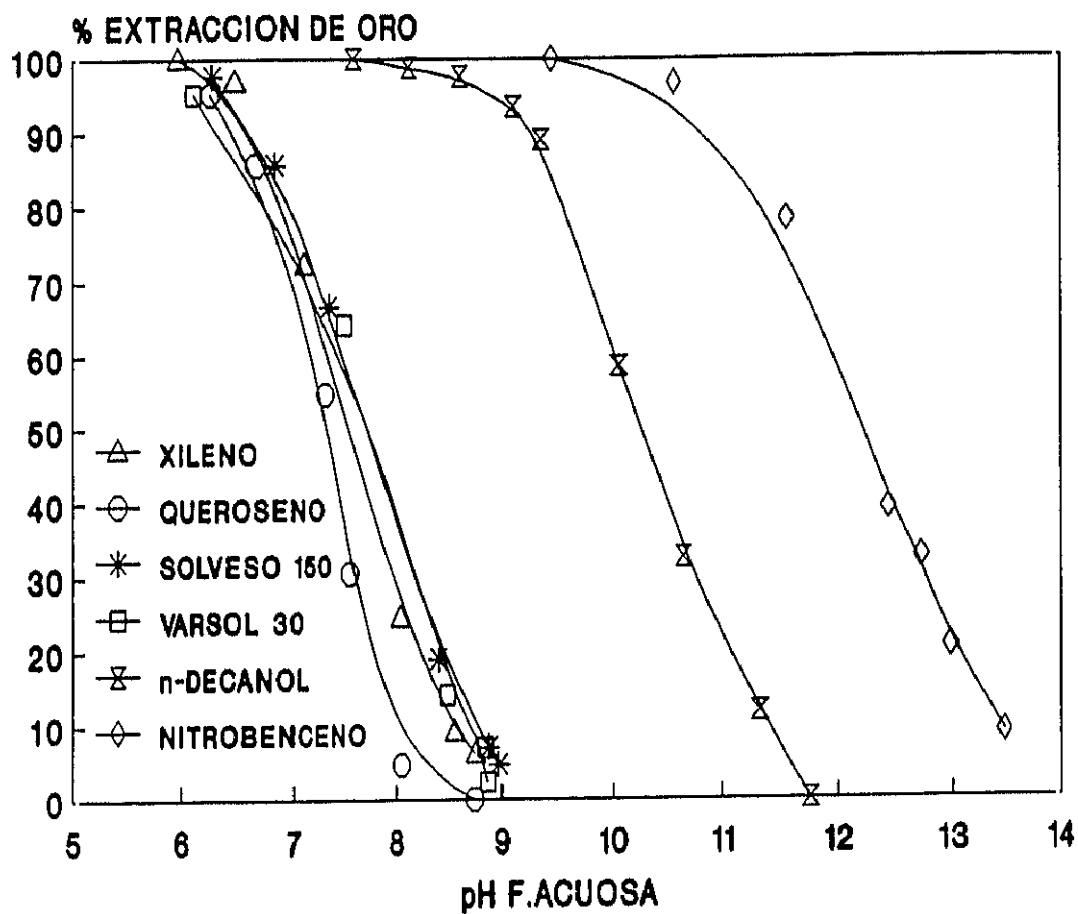
Se ha estudiado (62)(90) la importancia de la elección del diluyente en la extracción de los metales mediante aminas, llegándose a la conclusión de que el agente de extracción efectivo es la combinación formada por la amina y el diluyente, y no el agente de extracción por sí solo.

En el estudio realizado en esta memoria de Tesis Doctoral, se ha utilizado como diluyente el xileno, debido a que es un reactivo comercialmente disponible, presenta una baja solubilidad en agua y da lugar a una buena separación de fases. Además de éste, se ha ensayado una serie de diluyentes orgánicos cuyas propiedades se muestran en la Tabla 2. en el capítulo II.

Se ha realizado una serie de ensayos de extracción previos con cada uno de estos diluyentes solamente y disoluciones acuosas de oro (I) en medio cianuro, en las mismas condiciones experimentales que las descritas en este apartado, observándose que en ningún caso estos diluyentes por sí solos extraen al oro (I) de estas disoluciones acuosas cianuradas.

Las fases orgánicas ensayadas en el estudio de la influencia de los diluyentes en la extracción de oro, contenían Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v en cada uno de los diluyentes. Los ensayos se han realizado equilibrando volúmenes iguales de las fases orgánicas ya mencionadas y fases acuosas cuyo contenido en oro era de 20 ppm, durante 10 minutos, tiempo necesario para que se alcance el equilibrio en todos los casos.

En las Figuras 3.10. y 3.11. se muestran los resultados obtenidos en dichos ensayos.



**Figura 3.10.** Influencia de los diluyentes en la extracción de oro (I). Fase orgánica: Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v diluyente. Fase acuosa: 20 ppm de oro.

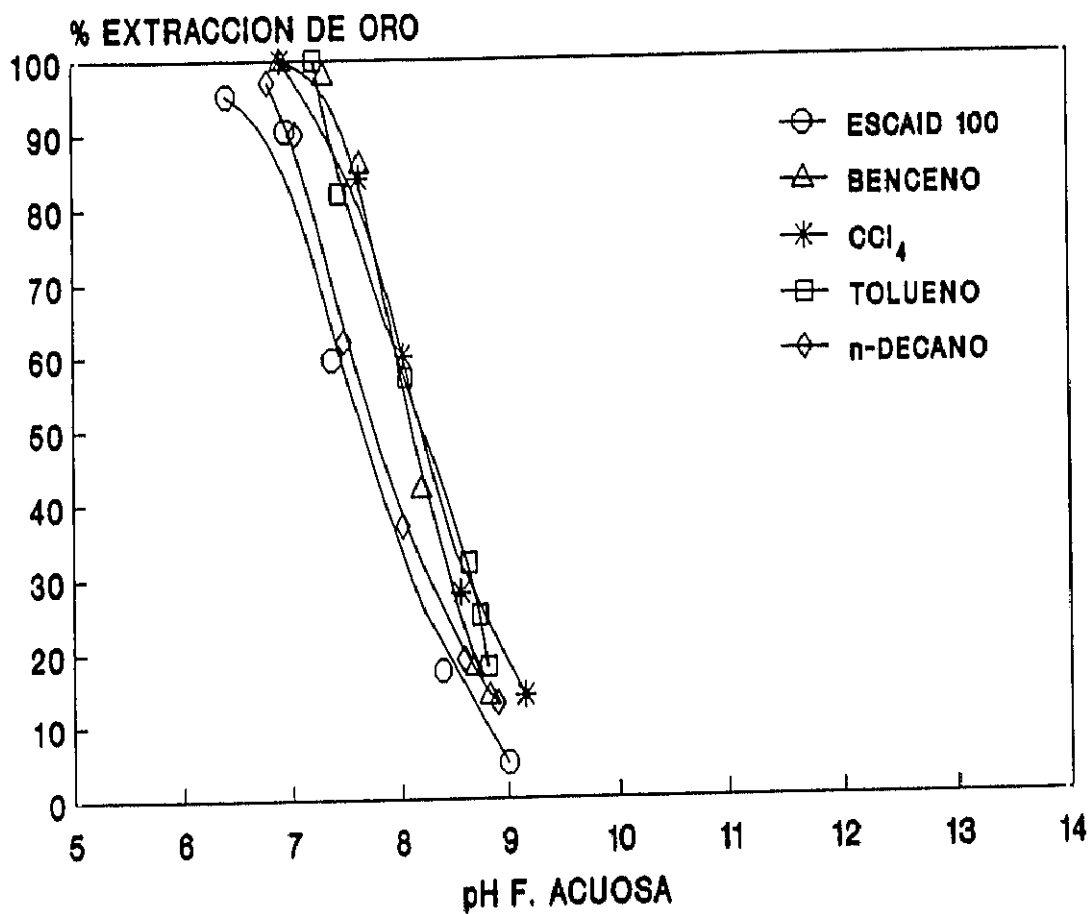


Figura 3.11. Influencia de los diluyentes en la extracción de oro (I). Fase orgánica: Primene 81R, iso-decanol 5% v/v diluyente. Fase acuosa: 20 ppm de oro.



En la Tabla 3.9. se muestran los valores del  $pH_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción obtenidas con los distintos diluyentes, sacados a partir de las Figuras 3.10. y 3.11.

**Tabla 3.9.** Valores del  $pH_{50}$  obtenidos en función de los diluyentes.

DILUYENTE	$pH_{50}$	CONSTANTE DIELECTRICA	MOMENTO DIPOLAR (debye)
Queroseno	7,25	2,0	-
Xileno	7,40	2,3	0
Escaid 100	7,55	2,0	-
Solveso 150	7,65	2,2	-
n-decano	7,70	1,9	-
Varsol 30	7,70	-	-
Benceno	8,15	2,26	0
Tetracloruro de carbono	8,20	2,24	0
Tolueno	8,25	2,32	0,36
n-decanol	10,55	8,1	1,7
Nitrobenceno	12,25	36,4	4,22

### 1. Naturaleza polar.

La naturaleza polar del diluyente afecta a la extracción de los iones metálicos. En algunos casos (91) se ha observado una disminución en la extracción de los metales al aumentar la naturaleza polar del diluyente, debido a que este aumento produce una mayor interacción entre el agente de extracción y el diluyente, modificándose la solvatación del agente de extracción, y cambiando, por lo tanto, sus propiedades de extracción.

Se puede observar, a partir de los resultados experimentales que se muestran en la Tabla 3.9., que, en el caso de la extracción de oro (I) por la amina Primene 81R, aquellos diluyentes que presentan un momento dipolar más alto son los que más favorecen la

extracción del metal, a valores de pH más alcalinos.

Los resultados obtenidos permiten deducir que existe algún tipo de interacción entre el diluyente y la amina, en la fase orgánica; este hecho, contrario a los datos encontrados en la bibliografía para la mayoría de los sistemas de extracción metal-amina, ha sido observado, no obstante, para sistemas específicos de extracción de oro en medio cianuro mediante aminas (40)(62).

En el presente sistema de extracción, los resultados indican que el aumento de la naturaleza polar del diluyente favorece la extracción de oro; este hecho puede ser atribuido a la naturaleza iónica del complejo formado en la fase orgánica.

## **2. Constante dieléctrica.**

La mayoría de los diluyentes que se usan en procesos de extracción con disolventes son del tipo queroseno, y presentan una constante dieléctrica cuyo valor oscila entre 2 y 3, aunque en algún momento se podría utilizar algún diluyente cuya constante dieléctrica fuera mayor.

Distintos autores (77)(92), han mostrado que los diluyentes que presentan una constante dieléctrica pequeña son los que más favorecen la extracción de los metales, mientras que aquellos que presentan constantes dieléctricas mayores disminuyen la extracción.

Si se comparan las constantes dieléctricas de los diluyentes empleados en la presente memoria con los resultados experimentales obtenidos, Tabla 3.9., se observa que aquellos diluyentes que poseen constante dieléctrica más baja son los que presentan valores de  $pH_{50}$  más bajos, es decir, son los que extraen al oro a pH más ácidos.

Los diluyentes, cuyo valor de la constante dieléctrica está próximo al intervalo 2-3, no presentan grandes diferencias en los correspondientes valores del  $pH_{50}$  entre sí; pero sí presentan gran diferencia con los valores correspondientes a los diluyentes cuya constante

dieléctrica sea mayor o igual a 8, para los cuales las curvas de extracción de oro se desplazan hacia valores de pH más alcalinos.

Este hecho es más acusado en el caso del nitrobenzono, habiendo sido observado este comportamiento en otros sistemas de extracción con disolventes de oro en medio cianuro mediante aminas (40)(62,63), y también en el caso específico de esta amina, Primene 81R, en la extracción de hierro (III) en medio sulfato (77).

### **3. Composición del diluyente.**

La influencia de la composición del diluyente sobre la extracción de los metales mediante aminas ha recibido una atención particular (64)(85). En general, estos agentes de extracción tienden a asociarse en los diluyentes no polares, variando por lo tanto su efectividad como agentes de extracción de los metales. En los sistemas de extracción mediante aminas, la presencia de un diluyente aromático favorece, en general, la extracción de los metales.

A partir de los resultados obtenidos en la presente memoria, se deduce que no es posible, en este caso, establecer una relación entre la composición del diluyente contenido en componentes alifáticos o aromáticos y el valor del  $pH_{50}$  para la extracción de oro mediante la amina Primene 81R.

En el caso del nitrobenzono el elevado valor del  $pH_{50}$  obtenido para la extracción de oro mediante la amina Primene 81R también puede ser explicado en base a su composición aromática que permite la estabilización del catión alquilamina a través de la interacción con los electrones de la nube  $\pi$  del anillo aromático, hecho observado en otros sistemas de extracción con aminas (85)(93).

Las diferentes propiedades de los diluyentes influyen en la extracción de oro por la amina Primene 81R, aunque los valores de extracción obtenidos no se pueden correlacionar con una propiedad particular de estos diluyentes, sino con el conjunto de todas ellas.

### 3.7. INFLUENCIA DEL EFECTO SALINO SOBRE LA EXTRACCION DE ORO.

El tipo y la concentración de las especies aniónicas presentes en la fase acuosa afecta a la extracción de los metales. Generalmente, se puede esperar que cuando un complejo metálico en la fase acuosa tiene mayor estabilidad que el complejo metal-agente de extracción, éste no se extraerá; por ejemplo: especies hidrolizadas y asociaciones ion-metal pueden afectar a la extracción del metal de manera importante.

La extracción de metales mediante aminas, generalmente, requiere la formación de especies metálicas aniónicas en la fase acuosa, lo cual se logra mediante concentraciones altas de sales o ácido. Normalmente, si el metal se encuentra en la disolución acuosa como una especie neutra, dichas especies no serán extraídas por este tipo de reactivos; la formación de especies metal-anión o de complejos de asociación iónica no extraíbles en la fase acuosa depende del anión y de su concentración en dicha fase.

En la presente memoria de Tesis Doctoral se ha estudiado cómo influye la presencia de sales inorgánicas en la fase acuosa y la variación de la concentración de las mismas en la extracción de oro (I), pese a que este metal forma ya de por sí una especie aniónica,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , debido al proceso de lixiviación que permite poner a este metal en disolución.

Los ensayos se han realizado equilibrando volúmenes iguales de fases orgánicas compuestas por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v en xileno y fases acuosas con 20 ppm de oro y distintas concentraciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaCl}$ , a  $20^\circ\text{C}$  durante 10 minutos.

En la Figura 3.12., se han representado los resultados obtenidos cuando se empleaban disoluciones acuosas con concentraciones de  $\text{NaCl}$  de 0,01 M, 0,1 M, 1 M y sin sal. Como puede observarse en la figura, la presencia de  $\text{NaCl}$  en la disolución acuosa favorece, en general, la extracción, produciéndose un desplazamiento de las curvas de extracción hacia la derecha. También se observa que a medida que aumenta la concentración de la sal de 0,01 a 1 M disminuye la extracción de oro.

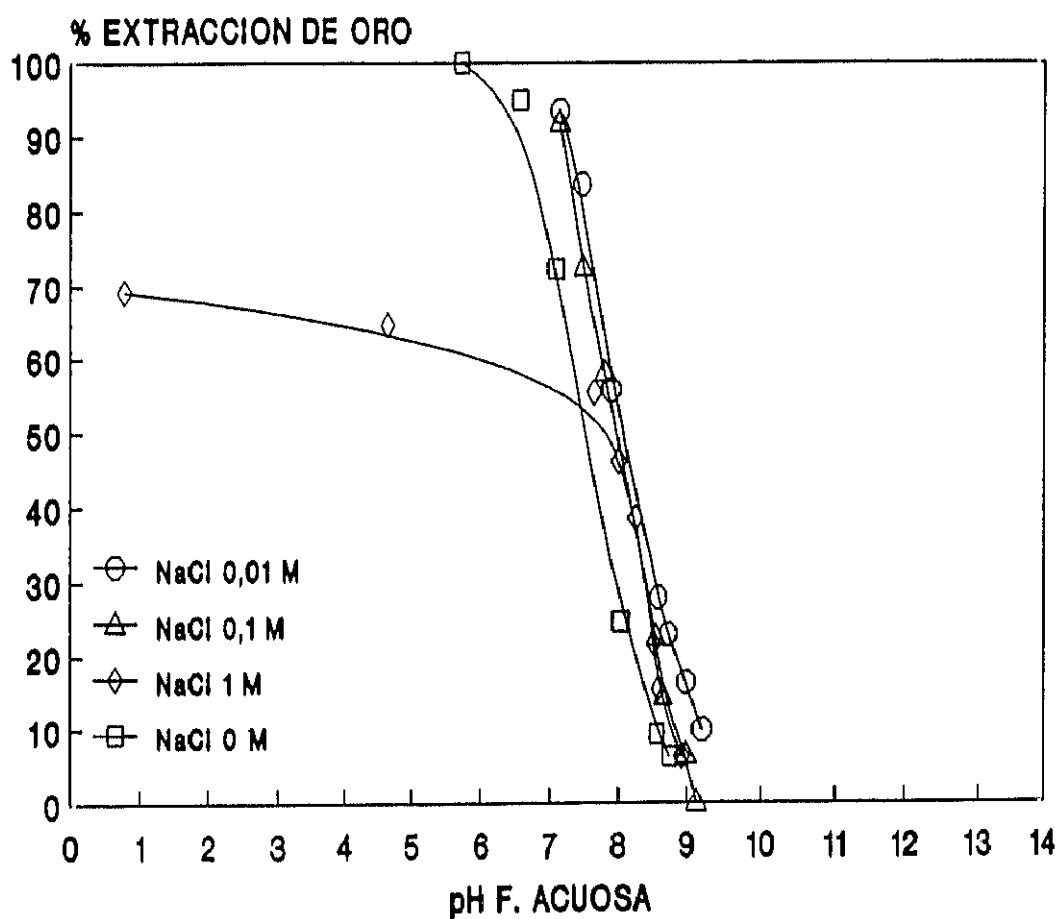


Figura 3.12. Extracción de oro (I) en presencia de NaCl. Fase orgánica: Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v en xileno. Concentración de oro inicial 20 ppm.

Los resultados obtenidos cuando en la disolución acuosa estaba presente el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en lugar de  $\text{NaCl}$ , se muestran en la Figura 3.13. Como en el caso anterior, la presencia de la sal en la disolución acuosa favorece la extracción de oro, produciéndose un desplazamiento de las curvas de extracción hacia pH más alcalinos, pero en este caso se observa que el aumento de la concentración de sulfato sódico desde 0,01 M hasta 1 M favorece la extracción del metal.

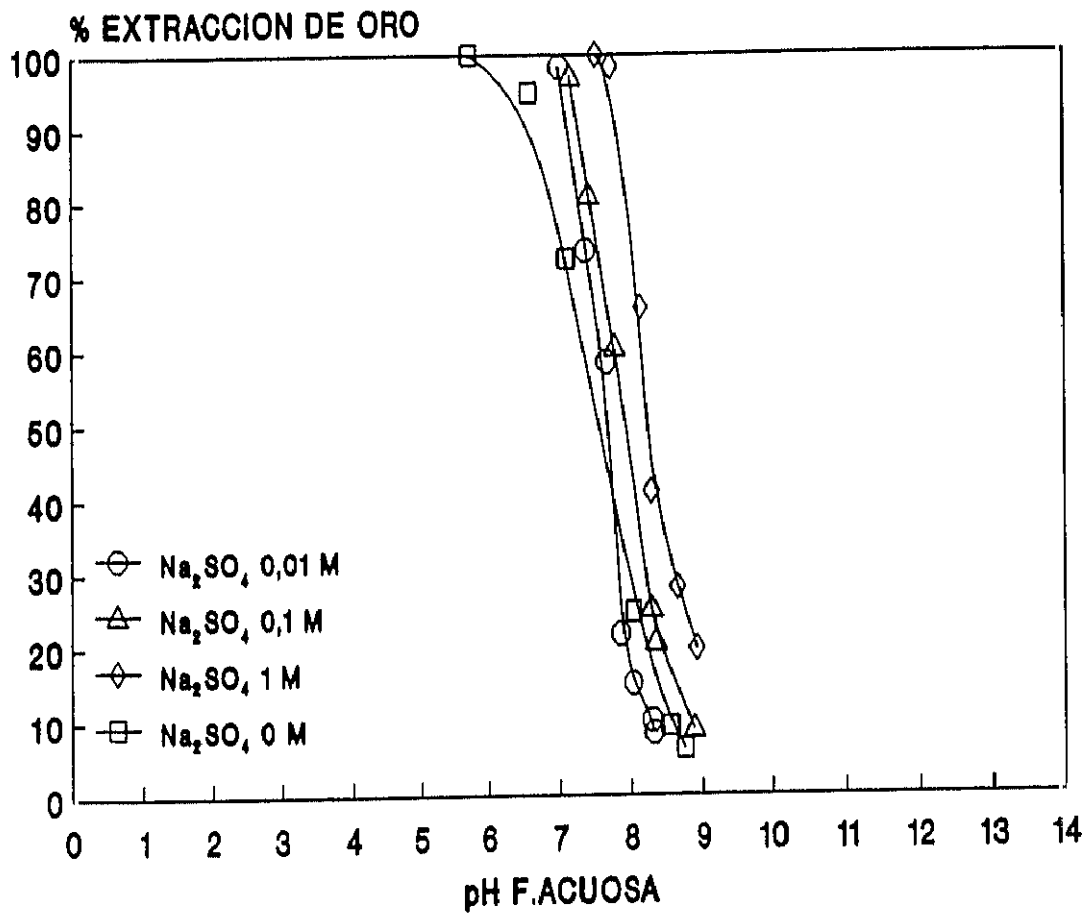


Figura 3.13. Extracción de oro (I) en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Fase orgánica: Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v en xileno. Concentración inicial de oro 20 ppm.

En las Figuras 3.14., 3.15. y 3.16. se ha comparado el efecto del cambio del anión de la sal ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) cuando ésta está presente en la disolución acuosa en la misma concentración. Los ensayos se han realizado en las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente.

Cuando la concentración de sal es de 0,01 M, Figura 3.14., se observa que el aumento de extracción de oro es mayor con NaCl que con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Para concentraciones de sal de 0,1 M, Figura 3.15., el efecto producido por las dos sales en la extracción del metal es semejante.

En la Figura 3.16. se muestran los resultados obtenidos cuando se emplean concentraciones de sal de 1 M; en ella se observa que el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  produce un aumento mayor de la extracción de oro que el NaCl; este hecho es más evidente para valores de pH inferiores a 7,5, valores en los que la presencia de NaCl incluso da lugar a peores rendimientos de extracción que cuando no hay ningún tipo de sal libre presente en la disolución acuosa.

En general, en el presente sistema de extracción con disolventes se observa que la adición de una sal a la disolución acuosa produce un aumento en la extracción de oro en el orden:  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  para disoluciones inferiores a 0,1 M de la correspondiente sal; invirtiéndose este orden para concentraciones de las sales superiores a 0,1 M. Este hecho ha sido observado también en otros sistemas de extracción metal-amina (64).



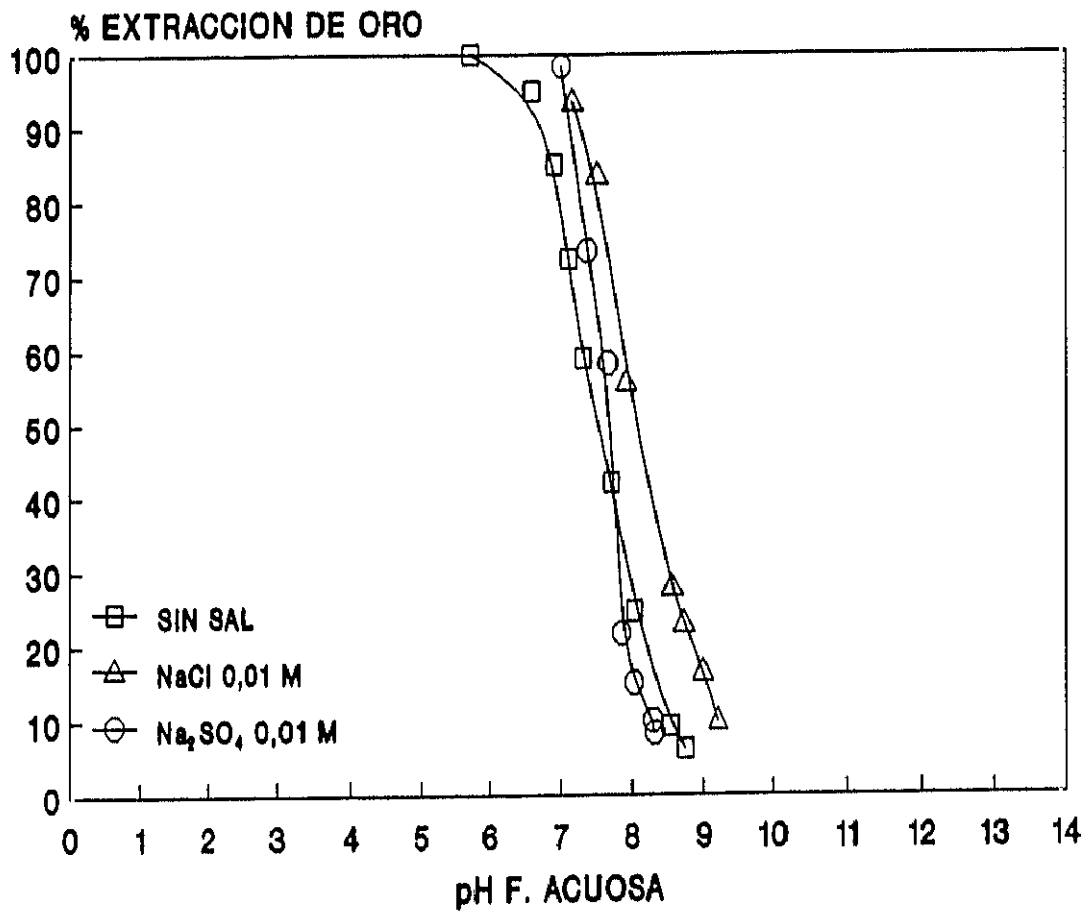


Figura 3.14. Efecto del cambio de anión de la sal en la extracción de oro mediante el Primene 81R al 10% v/v, para disoluciones de 0,01 M en la sal

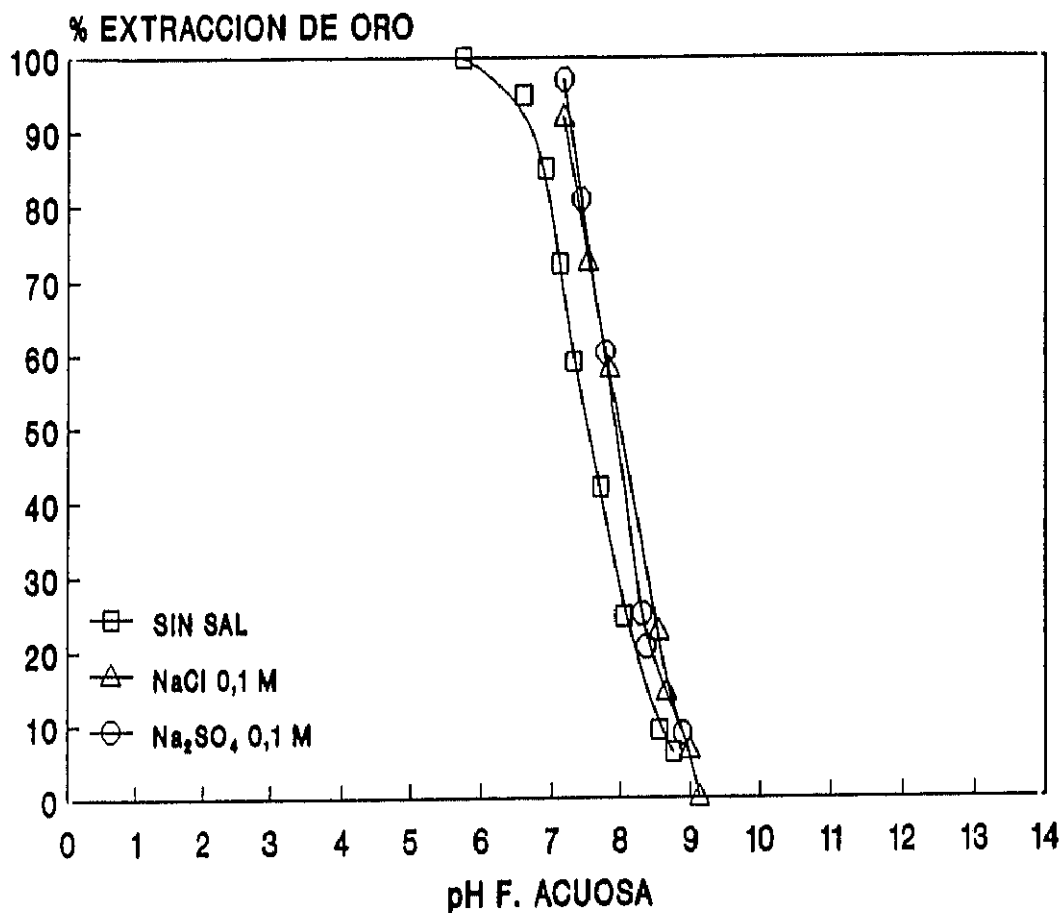


Figura 3.15. Efecto del cambio de anión de la sal en la extracción de oro mediante el Primene 81R al 10% v/v para disoluciones de 0,1 M en la sal.

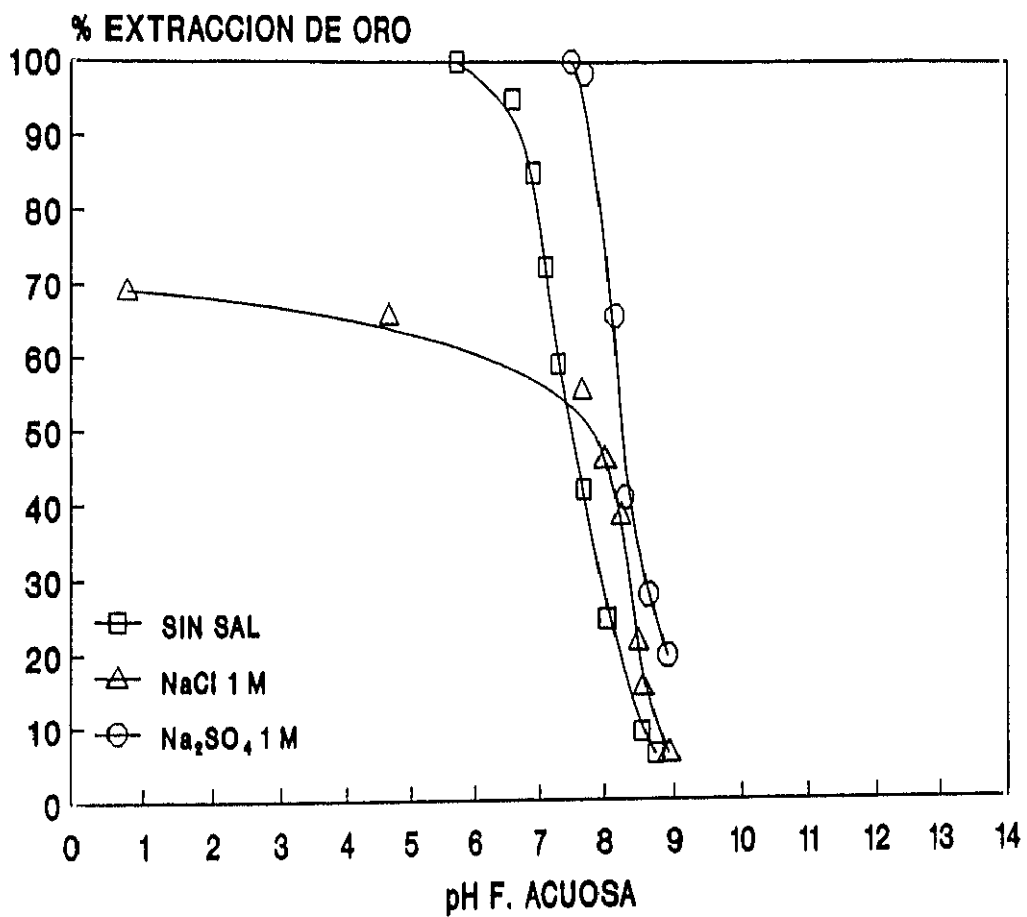


Figura 3.16. Efecto del cambio de anión de la sal en la extracción de oro mediante el Primene 81R al 10% v/v para disoluciones de 1 M en la sal.

### **3.8. ESTUDIO DE LA EXTRACCION DE OTRAS ESPECIES ANIONICAS PRESENTES EN LA DISOLUCION ACUOSA.**

En los procesos de recuperación de oro mediante lixiviación en medio cianuro, este metal precioso suele estar acompañado en la disolución de lixiviación por otros metales, sobre todo aquellos que también forman complejos estables con el ion  $\text{CN}^-$ . Junto a éstos, la disolución de lixiviación presenta iones  $\text{OH}^-$  propios del medio en el que se realiza esta operación, además de iones  $\text{CN}^-$  libres como resultado de emplear, en general, un exceso del agente de lixiviación.

Debido al carácter aniónico de estas especies presentes en la disolución, éstas son susceptibles de ser extraídas por el correspondiente agente de extracción, siendo necesario realizar un estudio experimental de la extracción de estos sistemas, para dilucidar las posibilidades de recuperación del oro mediante esta técnica de extracción con disolventes, y, en particular, en esta memoria de Tesis Doctoral, mediante la amina Primene 81R.

#### **3.8.1. Extracción de $\text{OH}^-$ .**

Se ha estudiado la extracción de  $\text{OH}^-$  de la disolución acuosa por la amina Primene 81R, para lo cual se han realizado ensayos de extracción equilibrando, durante 10 minutos, volúmenes iguales de fases orgánicas de concentraciones de Primene 81R: 2,5%, 5% y 10% v/v en xileno y las correspondientes cantidades de iso-decanol en la proporción amina:modificador 2:1, expresadas también en % v/v. Las fases acuosas empleadas contenían concentraciones de 0,1 M y 1 M de NaOH. Estos ensayos se han realizado a 20°C y 50°C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.10. En ella se puede observar que no se produce extracción de iones  $\text{OH}^-$  por la amina Primene 81R.

**Tabla 3.10.** Resultados de la extracción de NaOH mediante la amina Primene 81R.

CONCENTRACION AMINA (% v/v)	TEMPERATURA (°C)	[NaOH] INICIAL (M)	[NaOH] F.Ac. EQUILIBRADA (M)	% E
2,5 5, 10	20	0,1	0,099 0,099 0,099	< 1 < 1 < 1
2,5 5 10	20	1	1 1 1	0 0 0
2,5 5 10	50	0,1	0,099 0,099 0,099	< 1 < 1 < 1
2,5 5 10	50	1	1 1 1	0 0 0

### 3.8.2. Extracción de CN<sup>-</sup>.

Se ha realizado una serie de ensayos para estudiar si se produce la extracción del ion CN<sup>-</sup> libre de la disolución acuosa mediante la amina Primene 81R. Estos, se han llevado a cabo equilibrando volúmenes iguales de fases orgánicas compuestas por Primene 81R 2,5%, 5% y 10% v/v en xileno y las correspondientes cantidades de iso-decanol, y fases acuosas compuestas por disoluciones de NaCN 0,1 M; el tiempo de agitación empleado fue de 10 minutos, y se ensayaron temperaturas de 20°C y 50°C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.11., donde se puede observar que no se produce extracción de iones CN<sup>-</sup> por parte de la amina Primene 81R.

**Tabla 3.11.** Resultados de la extracción de NaCN mediante la amina Primene 81R.

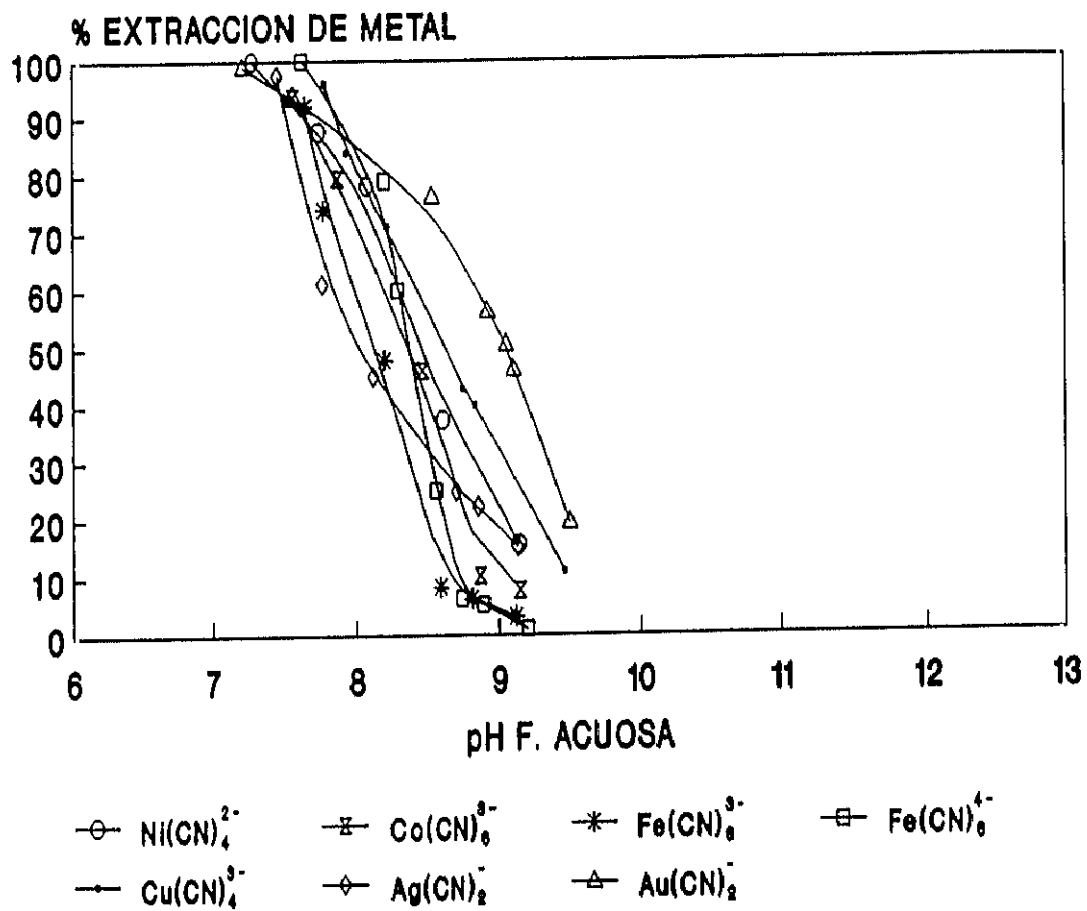
CONCENTRACION AMINA (% v/v)	TEMPERATURA (°C)	[NaOH] INICIAL	[NaCN] F.Ac. EQUILIBRADA	% E
2,5	20	0,1	0,099	1
5			0,1	0
10			0,099	1
2,5	50	0,1	0,1	0
5			0,1	0
10			0,099	1

### 3.8.3. Extracción de complejos metálicos cianurados.

Cuando se considera un sistema de extracción con disolventes para un metal determinado es importante tener en cuenta la selectividad respecto a otros metales que existan también en disolución acuosa, los cuales pueden interferir en la extracción del metal de interés.

Para estudiar la selectividad del oro frente a otros metales, mediante la amina Primene 81R, se ha realizado una serie de ensayos, en los cuales se han equilibrado volúmenes iguales de fases orgánicas compuestas por Primene 81R 20%, iso-decanol 10% v/v en xileno, y fases acuosas cuya concentración era de  $2,54 \cdot 10^{-4}$  M en cada uno de los metales ensayados. Dichas fases se han agitado durante 10 minutos a 20°C.

Los resultados de extracción de los distintos complejos cianurados, algunos de los cuales fueron sintetizados previamente, se muestran en la Figura 3.17.; en ella se puede observar que la extracción selectiva del metal de interés, es decir el oro, no se puede llevar a cabo bajo estas condiciones, ya que, como puede observarse a través de los de  $pH_{50}$ , de las correspondientes curvas de extracción los cuales se muestran en la Tabla 3.12. estos son valores muy próximos entre sí.



**Figura 3.17.** Extracción de distintos complejos metálicos cianurados mediante el Primene 81R al 20% v/v en xileno.

**Tabla 3.12.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a la extracción de los distintos complejos metálicos cianurados.

COMPLEJO CIANURADO	$pH_{50}$
$Au(CN)_2^-$	9
$Ag(CN)_2^-$	8
$Ni(CN)_4^{2-}$	8,4
$Cu(CN)_4^{3-}$	8,6
$Co(CN)_6^{3-}$	8,3
$Fe(CN)_6^{3-}$	8,1
$Fe(CN)_6^{4-}$	8,2

Además, y junto al hecho de que el sistema no es selectivo respecto a la extracción de oro, a partir de estos valores no se puede establecer una secuencia de extracción en función del número de coordinación o de la carga de dichos complejos cianurados.



### 3.9. ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA EXTRACCIÓN DE ORO (I) EN MEDIO CIANURO MEDIANTE LA AMINA PRIMENE 81R.

Las ecuaciones que describen el correspondiente equilibrio de extracción de oro mediante la amina Primene 81R se pueden deducir teniendo en cuenta la ecuación general:



según se ha descrito para otros sistemas de extracción de oro mediante aminas (37)(40)(46). En esta ecuación R representa las cadenas alifáticas unidas al átomo de nitrógeno de la amina, y org y ac las fases orgánicas y acuosas respectivamente.

De la ecuación [3.1] se deduce que:

$$K_{ext} = \frac{[RNH_3^+ Au(CN)_{2\ org}^-]}{[RNH_{2\ org}] [H^+]_{ac} [Au(CN)_{2\ ac}^-]} \quad [3.2]$$

por definición se tiene que:

$$D_{Au} = \frac{[Au]_{org}}{[Au]_{ac}} \quad [3.3]$$

y sustituyendo este valor en la ecuación [3.2], se obtiene la siguiente expresión:

$$K_{ext} = \frac{D_{Au}}{[RNH_{2\ org}] [H^+]_{ac}} \quad [3.4]$$

tomando logaritmos en la ecuación [3.4] y reordenando, se tiene:

$$\log D_{Au} = \log K_{ext} + \log [RNH_2]_{org} - pH \quad [3.5]$$

A partir de esta ecuación se pueden conocer los coeficientes referentes al pH y a la concentración de amina.

En la Figura 3.18. se representa la variación del coeficiente de distribución de oro,  $D_{Au}$ , frente al pH de la disolución acuosa para extracciones llevadas a cabo con distintas concentraciones de amina y disoluciones acuosas que contenían 50 ppm de oro.

De esta figura, se deduce que el valor de las pendientes que se obtienen es próximo a -1, valor que corresponde al coeficiente esperado para esta relación según, se deduce de la ecuación [3.5]. Se obtienen valores similares cuando la extracción se realiza con otras concentraciones iniciales de oro.

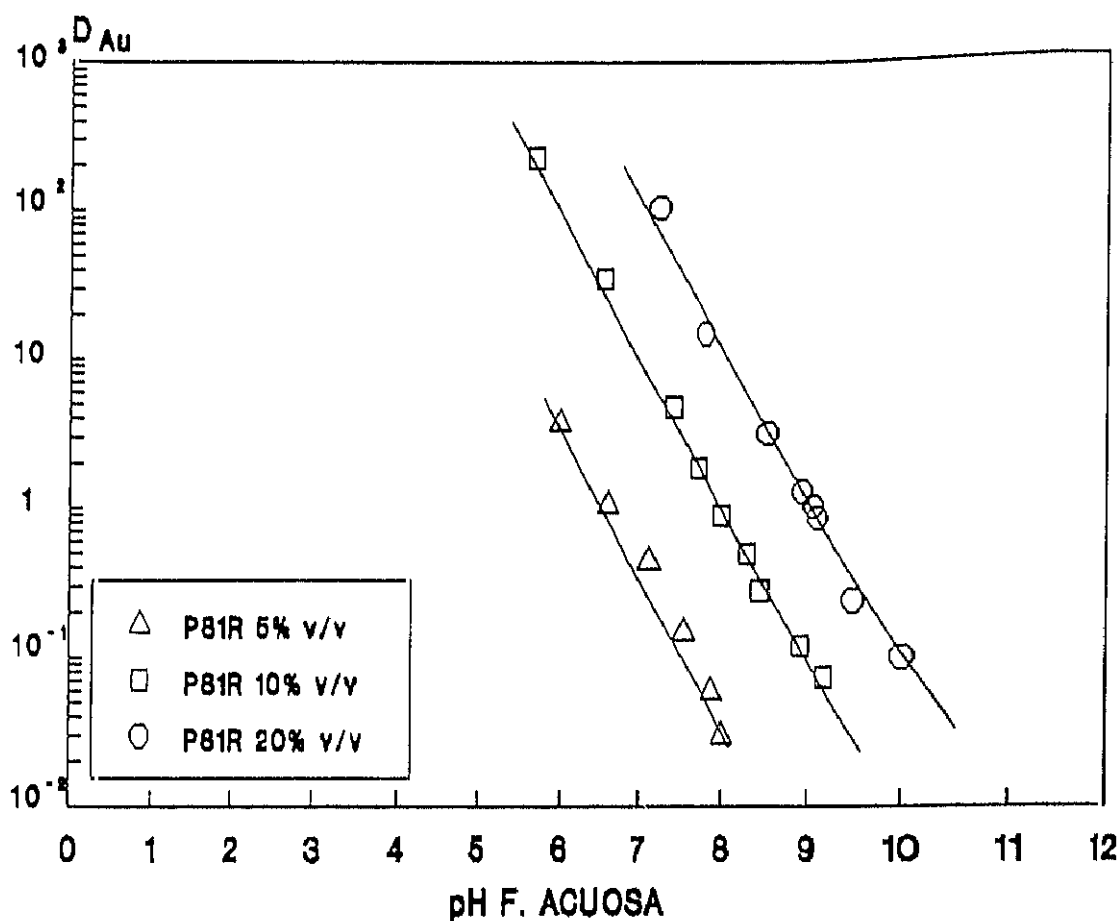


Figura 3.18. Variación del coeficiente de distribución de oro frente al pH de la fase acuosa para extracciones del metal mediante el Primene 81R. Au inicial 50 ppm.

Primene 81R 5% v/v		Primene 81R 10% v/v		Primene 81R 20% v/v	
pH	$D_{Au}$	pH	$D_{Au}$	pH	$D_{Au}$
8,00	0,03	9,19	0,07	9,99	0,10
7,86	0,06	8,92	0,12	9,50	0,24
7,52	0,15	8,45	0,28	9,11	0,86
7,12	0,45	8,30	0,50	9,06	1,03
6,60	1,08	7,99	0,90	8,93	1,29
6,00	3,80	7,70	1,86	8,53	3,20
		7,40	4,80	7,78	14,97
		6,56	35,36	7,23	105,4
		5,70	226,27		
$r^2: 0,990$		$r^2: 0,998$		$r^2: 0,992$	

Por definición, se tiene que cuando el coeficiente de distribución de un metal es igual a uno, se alcanza el valor del  $pH_{50}$  y sustituyendo estos valores en la ecuación [3.5], se obtiene:

$$pH_{50} = \log K_{ext} + \log [RNH_2]_{org} \quad [3.6]$$

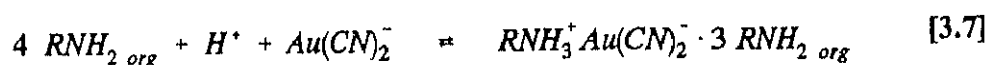
por lo tanto, la representación de los valores del  $pH_{50}$  para la extracción de oro frente a la concentración de amina correspondiente permitirá conocer el valor del coeficiente asociado a la amina.

Este tipo de representación se ha llevado a cabo en la Figura 3.19, para valores tomados de las respectivas curvas de extracción.

El valor de la pendiente que se obtiene es igual a 4, lo que indica que en principio el mecanismo de extracción mostrado en la ecuación [3.1] no representa exactamente el mecanismo real de extracción para el presente sistema.

De igual forma, la representación de la variación del  $\log D_{Au}$  frente a  $\log [RNH_2]$ , según se muestra en la Figura 3.20., obtenida en las mismas condiciones experimentales que las descritas con anterioridad, da lugar a una recta cuya pendiente tiene un valor próximo a 4, valor que tampoco coincide con el esperado para esta relación según se deduce de la ecuación [3.1].

Teniendo en cuenta estos datos experimentales se propone el siguiente mecanismo para la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante la amina Primene 81R :



mecanismo que en sí es similar al propuesto en la ecuación [3.1] para otros sistemas de extracción amina-oro-cianuro, pero que difiere de éste en que implica la solvatación del compuesto formado en la fase orgánica por tres moléculas de amina.

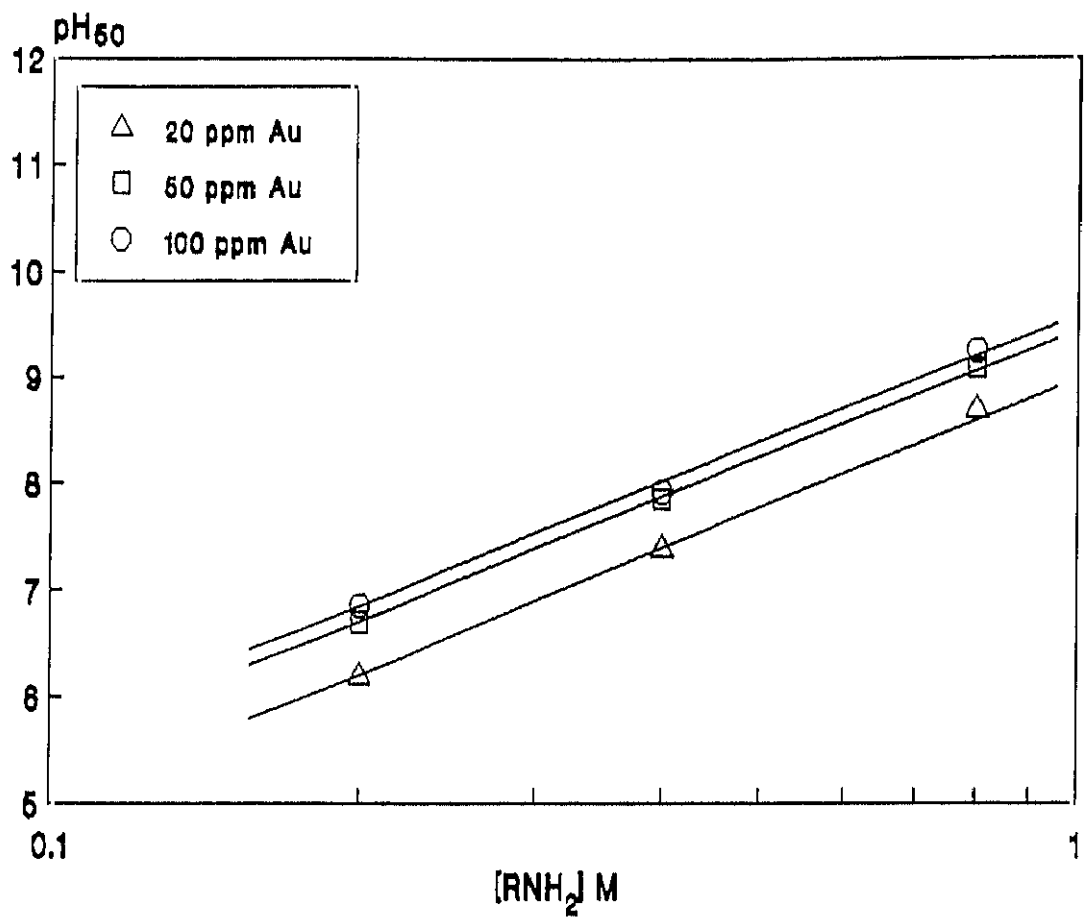


Figura 3.19. Variación del pH<sub>50</sub> frente a la concentración de amina Primene 81R.

[RNH <sub>2</sub> ] M	pH <sub>50</sub>		
	20 ppm Au	50 ppm Au	100 ppm Au
0,2	6,20	6,70	6,85
0,4	7,40	7,85	7,92
0,8	8,70	9,08	9,25
	r <sup>2</sup> : 0,996	r <sup>2</sup> : 0,998	r <sup>2</sup> : 0,992

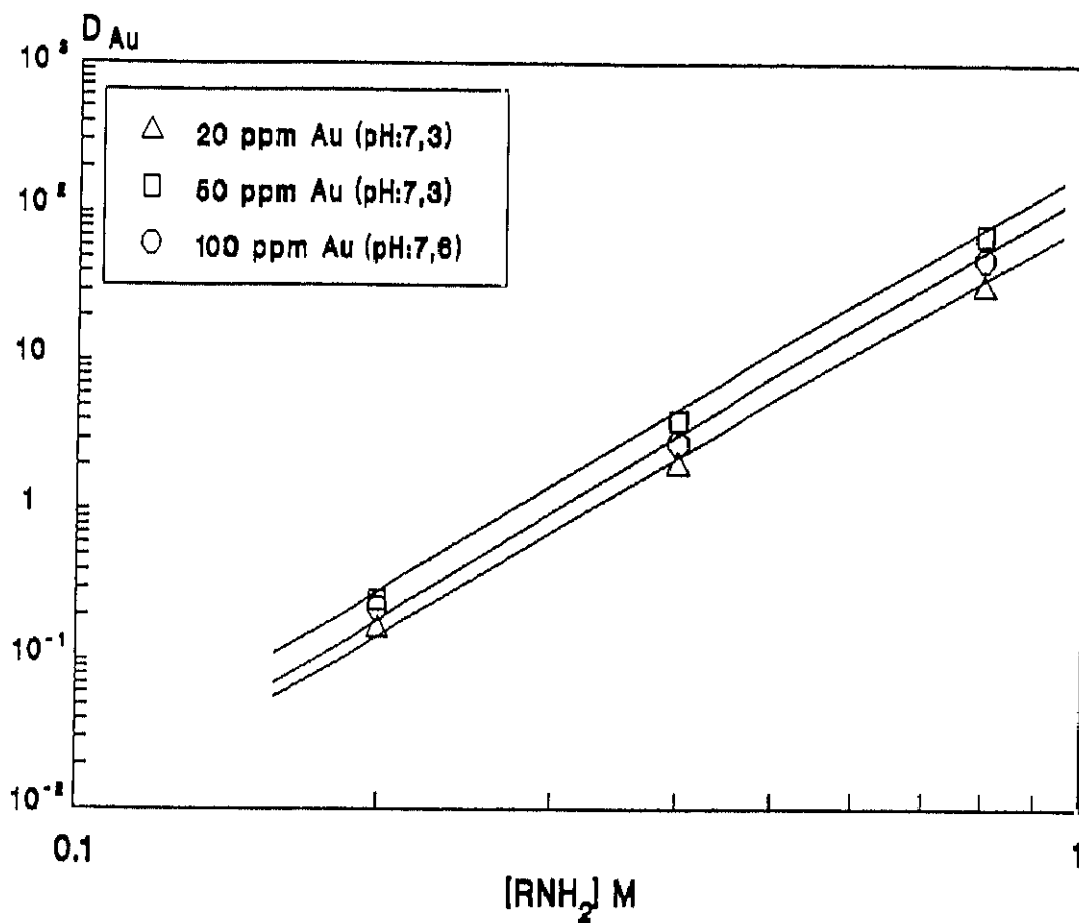


Figura 3.20. Variación del coeficiente de distribución del oro frente a la concentración de amina Primene 81R, para extracciones del metal a pH constante.

$[RNH_2]$ M	$D_{Au}$		
	20 ppm (pH=7,3)	50 ppm (pH=7,3)	100 ppm (pH=7,6)
0,2	0,16	0,25	0,22
0,4	1,99	3,98	2,82
0,8	31,62	70,79	49,0
	$r^2: 0,998$	$r^2: 0,998$	$r^2: 0,998$

A partir de los datos experimentales obtenidos, es posible conocer aproximadamente el valor de la constante de extracción para este sistema. Así, a partir de la ecuación [3.7] y siguiendo la misma secuencia que para la ecuación [3.1] se llega a la expresión siguiente:

$$\log D_{Au} = \log K_{ext} + 4 \log [RNH_2] - pH \quad [3.8]$$

Cuando en esta expresión el valor del pH es igual a cero, se puede conocer por extrapolación de los datos obtenidos en la Figura 3.18, el correspondiente valor de  $D_{Au}$  para una concentración de amina conocida, y sustituyendo en la ecuación [3.8], se puede conocer el valor aproximado de la  $K_{ext}$ . En la Tabla 3.13. se muestran los valores correspondientes de la constante de extracción.

**Tabla 3.13.** Valores de las constantes de extracción obtenidas a partir de los resultados experimentales.

$[RNH_2]$ M	$D_{Au}$	$\log K_{ext}$
0,2	$5,02 \cdot 10^8$	9,40
0,4	$1,59 \cdot 10^9$	9,60
0,8	$2,83 \cdot 10^9$	9,55

Estos mismos valores de  $K_{ext}$  se obtienen a partir de la Figura 3.20, así cuando  $\log [RNH_2] = 0$ , y obteniendo el correspondiente valor de  $D_{Au}$  y del pH, se puede conocer el valor de la  $K_{ext}$ , coincidiendo los valores con los obtenidos anteriormente a través de la ecuación [3.8], mostrándose dichos valores en la Tabla 3.14.

**Tabla 3.14.** Valores de las constantes de extracción obtenidas a valores de pH constantes, a partir de la ecuación [3.8].

$\log D_{Au}$	pH	$\log K_{ex}$
2,10	7,3	9,40
2,30	7,3	9,60
1,95	7,6	9,55

Se ha obtenido el espectro infrarrojo de la amina Primene 81R sin diluir, empleando una ventana de ZnSe de espesor variable, hasta 6 mm; el espectro se muestra en la Figura 3.21, observándose las siguientes bandas, a 3350 y 3290  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, dos bandas que pueden ser asignadas a las vibraciones de estiramiento N-H del grupo amina, mientras que a 1600  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda que puede ser asignada a la vibración de deformación de este mismo grupo. Sobre 1180-1160  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda asignada al enlace C-N del grupo amino (85)(94).

Las bandas en la zona 3000-2800, 1450 y 1370  $\text{cm}^{-1}$  son debidas a las vibraciones de los enlaces C-H de las cadenas alifáticas asociadas al grupo  $\text{NH}_2$  (95,96).

También se ha obtenido el espectro de una disolución orgánica cargada con 3,3, g/l de oro, obtenida mediante extracción de una disolución acuosa que contenía 5 g/l de oro (I) en medio cianuro por una fase orgánica compuesta por amina Primene 81R 30% v/v (1,2 M) y 15% v/v de iso-decanol en xileno. Estas concentraciones elevadas se escogieron con el fin de aumentar la intensidad de la absorción del grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  asociado al oro en el complejo  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ :

El espectro infrarrojo de esta fase orgánica se muestra en la Figura 3.22., observándose la aparición de una banda aguda a 2140  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente, que se asigna a la vibración del grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  del anión  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (37)(40)(97,98). La posición de esta banda aparece en la zona descrita para este anión y, puesto que permanece sin desplazarse, parece



indicar que no existe una interacción específica entre la amina y el complejo de oro, este hecho ha sido descrito para otros sistemas amina-oro (40). Cualquier tipo de interacción fuerte, por ejemplo, la complejación al grupo amino, se hubiera manifestado en un desplazamiento de la frecuencia de vibración de este grupo  $C \equiv N$ ; además, la inexistencia de una interacción específica concuerda con la poca tendencia que tiene el anión  $Au(CN)_2^-$  a aumentar la coordinación (99).

El espectro también muestra en la zona  $3400-3250\text{ cm}^{-1}$  dos bandas que pueden ser asignadas a las vibraciones N-H del grupo amino; la existencia de las mismas y el que no se observe un desplazamiento de éstas, parece apoyar el hecho de que no exista una interacción específica entre la amina y el anión.

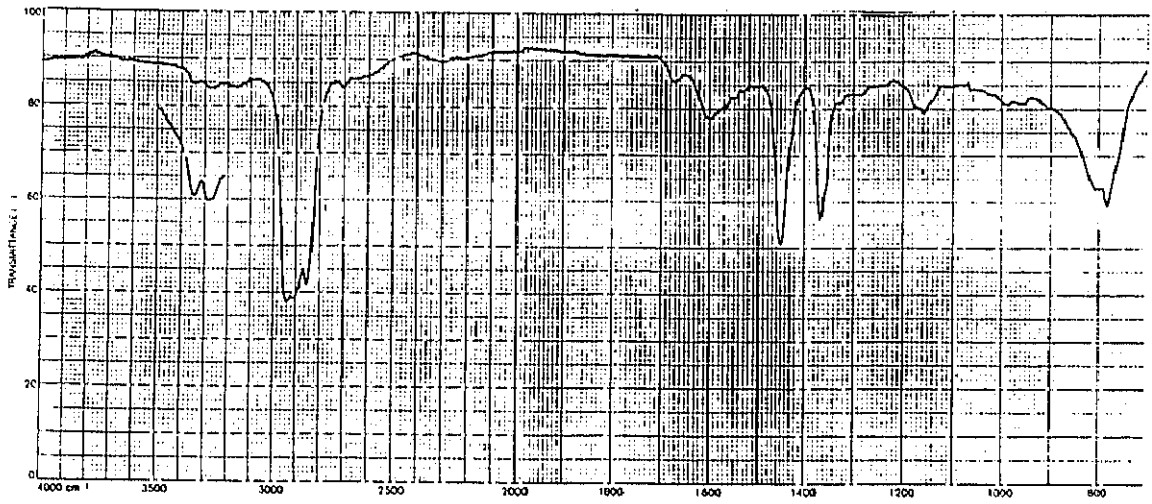


Figura 3.21. Espectro infrarrojo de la amina Primene 81R. Ventanas de ZnSe.

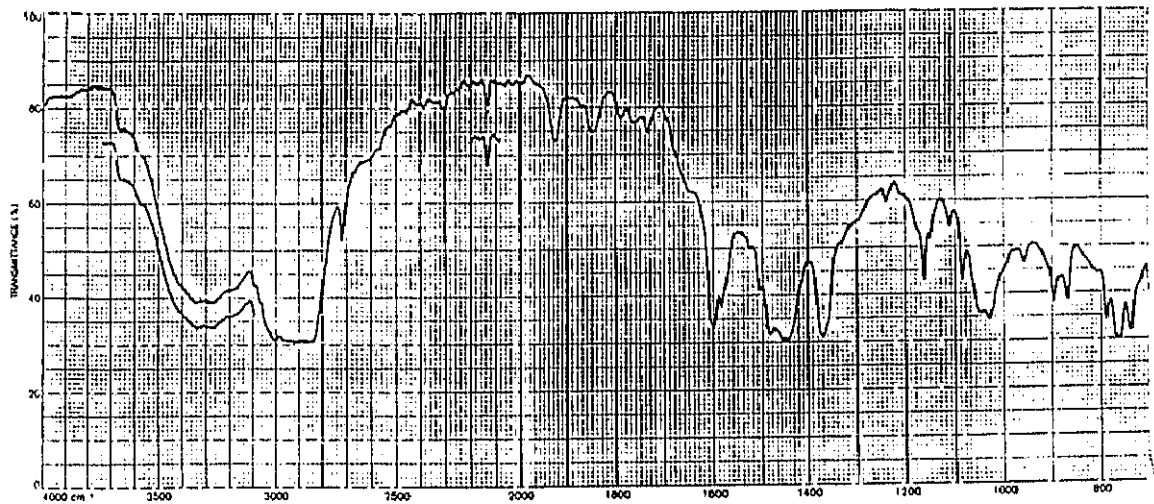


Figura 3.22. Espectro infrarrojo de una fase compuesta por la amina Primene 81R 30% v/v iso-decanol 15% en xileno y cargada con 3,3 g/l de oro. Ventanas de ZnSe.

## **CAPITULO IV**

**EXTRACCION DE ORO (I) EN MEDIO  
CIANURO MEDIANTE MEZCLAS DE LA  
AMINA PRIMENE 81R Y OTROS AGENTES  
DE EXTRACCION**

## **EXTRACCION DE ORO (I) EN MEDIO CIANURO MEDIANTE MEZCLAS DE LA AMINA PRIMENE 81R Y OTROS AGENTES DE EXTRACCION.**

El principal objetivo del empleo de mezclas de agentes de extracción para la recuperación de los metales mediante la técnica de la extracción con disolventes, es aprovechar el posible efecto sinérgico que se pueda producir, es decir, que el uso conjunto de los distintos agentes de extracción haga que la extracción del metal de interés sea mayor que la producida por cada uno de estos mismos agentes considerados separadamente. El efecto contrario se denomina antisinergismo.

Desde el primer informe sobre sinergismo en extracción con disolventes de metales (100), se han estudiado muchos sistemas de mezclas de agentes de extracción para aprovechar dicho efecto, sobre todo en el campo nuclear. Aunque desde los años 1960 se han estudiado muchos sistemas de mezclas de agentes de extracción, ninguno de ellos se ha empleado industrialmente y sólo alguno a escala de planta piloto (64).

El proceso químico implicado en dicho efecto sinérgico es complejo, no conociéndose ecuaciones generales y siendo las especies formadas muy difíciles de definir. Se han postulado algunas condiciones necesarias para que se produzca el sinergismo, aunque parece ser que esta mezcla de agentes de extracción favorece la separación de los metales y aumenta la capacidad de carga de las fases orgánicas.

Otra posibilidad del uso de mezclas de agentes de extracción es la extracción simultánea del catión y del anión; dichos sistemas son fácilmente reversibles, por lo cual las especies extraídas pueden ser reextraídas con agua. En la mayoría de los casos, este tipo de sistemas actúa como método de concentración (64).

En el caso de la extracción de oro (I) en medio cianuro se ha estudiado dicho efecto utilizando mezclas aminas-distintos derivados organofosforados neutros (40)(101).

En la presente memoria de Tesis Doctoral se ha estudiado el efecto que produce sobre la

extracción de oro (I) el empleo de mezclas de agentes de extracción de distinta naturaleza, para lo cual se han realizado una serie de ensayos equilibrando volúmenes iguales de fases acuosas, cuyo contenido en oro era de 20 ppm, y fases orgánicas compuestas por la amina Primene 81R al 10%, iso-decanol 5% y 10% v/v o p/v de cada uno de los diferentes agentes de extracción ensayados, disueltos en xileno. El tiempo de agitación empleado fue de 10 minutos y la temperatura de extracción de 20°C.

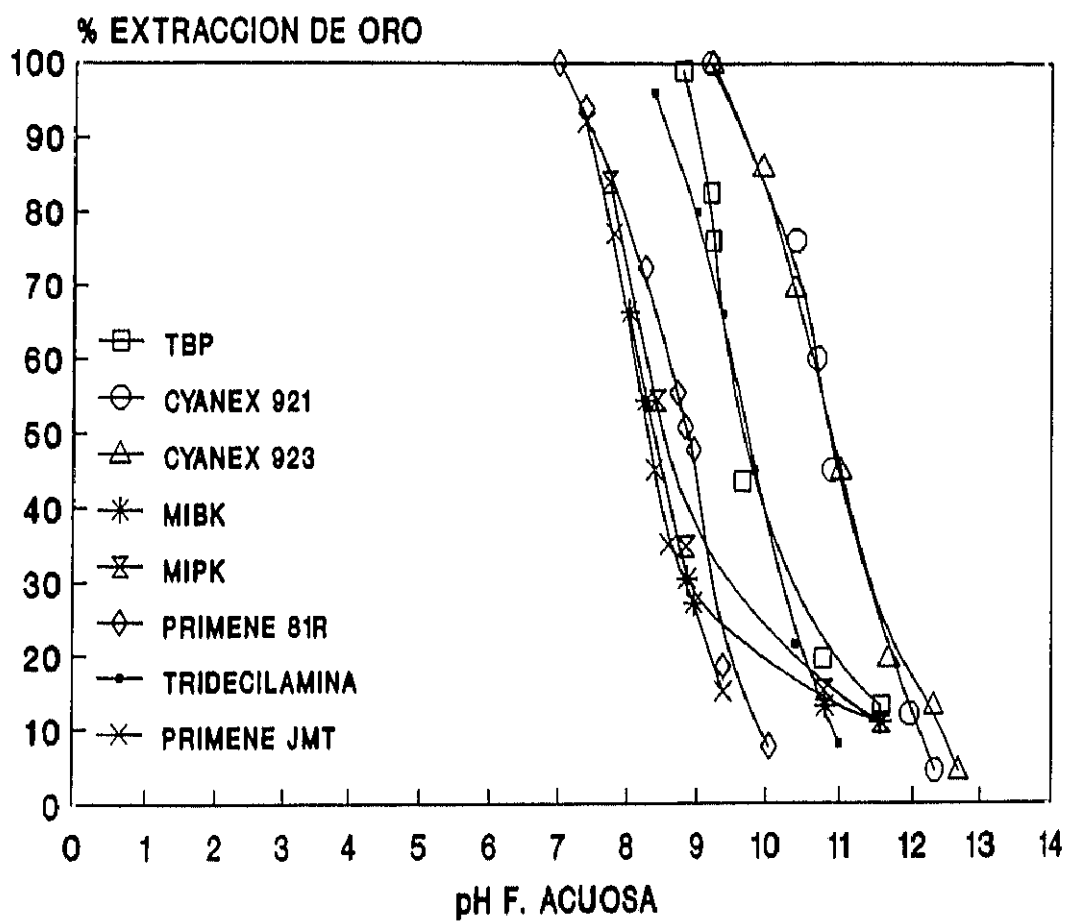
Los agentes de extracción empleados conjuntamente con la amina fueron : amina Primene JMT, Tridecilamina, Metilisobutil cetona, Metilisopentil cetona, TBP, Cyanex 923 y Cyanex 921.

En la Figura 4.1. se muestran los resultados obtenidos en dichos ensayos; en ella se puede observar que cuando se emplean mezclas amina-cetonas se obtienen peores resultados de extracción que cuando se emplea la amina sola; igual ocurre con el empleo de la mezcla de aminas Primene 81R-Primene JMT. Es decir, se produce un desplazamiento de las curvas de extracción hacia la izquierda, hacia pH más ácidos; por tanto, en este caso, el efecto producido por dichas mezclas es un efecto antisinérgico .

Sin embargo, cuando se emplean mezclas amina Primene 81R-Tridecilamina o amina Primene 81R-derivado organofosforado neutro, se produce un desplazamiento de las curvas de extracción hacia valores de pH más básicos, es decir, en estos casos se produce un efecto favorable para la extracción de oro (I) en medio cianuro.

El orden de extracción observado para estas mezclas, si se comparan con la extracción de oro mediante la amina sola, es Primene JMT  $\approx$  MIBK  $\approx$  MIPK < Tridecilamina  $\approx$  TBP < Cyanex 923  $\approx$  Cyanex 921.

Es decir, la extracción de oro (I) se desplaza hacia valores de pH más alcalinos a medida que aumenta el carácter de Base de Lewis del agente de extracción utilizado en la mezcla, diferencia que radica en el tipo de enlace, C=O para cetonas, (RO)<sub>3</sub>P=O para el TBP y R<sub>3</sub>P=O para los reactivos Cyanex 923 y 921.



**Figura 4.1.** Extracción de oro (I) en medio cianuro mediante mezcla de amina Primene 81R y distintos agentes de extracción, utilizando iso-decanol como modificador.

En general, en el caso de los reactivos organofosforados neutros, se puede decir que el poder de extracción aumenta al aumentar en número de enlaces C-P, es decir, fosfato < óxido de fosfina (64). Este orden de extracción es semejante al observado con otras mezclas amina-agente de extracción para la extracción de oro (I) (37)(40)(102).

En la Figura 4.2. se ha representado el tanto por ciento de extracción de oro frente al pH de la fase acuosa, para ensayos realizados en las mismas condiciones experimentales que en el caso anterior, con la única diferencia de que en este caso no se ha añadido iso-decanol como modificador a la fase orgánica.

Como se observa, el aumento de extracción de oro (I) en medio cianuro producido al utilizar las mezclas de agentes de extracción, sigue la misma secuencia que anteriormente TBP < Cyanex 923  $\approx$  Cyanex 921.

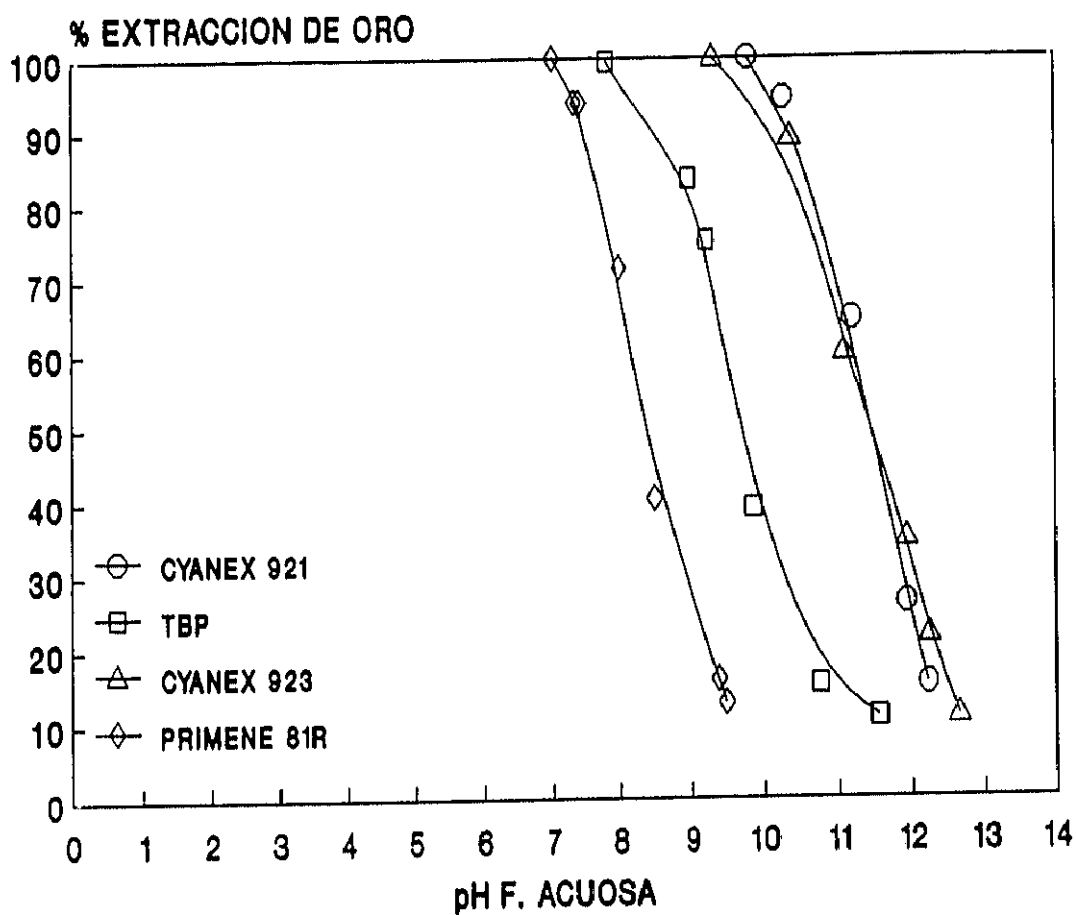


Figura 4.2. Extracción de oro (I) en medio cianuro mediante mezclas de amina Primene 81R y distintos agentes de extracción, en ausencia de iso-decanol.



Si se comparan las Figuras 4.1. y 4.2. se observa que cuando no se emplea modificador el incremento en el valor del  $pH_{50}$  de las curvas de extracción es mayor que cuando se emplea iso-decanol en la fase orgánica. Este efecto se aprecia mejor en la Tabla 4.1., donde se han representado para las distintas mezclas, los valores de  $pH_{50}$  y los  $\Delta pH_{50}$  correspondientes.

**Tabla 4.1.** Valores de  $pH_{50}$  y  $\Delta pH_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción de oro (I) mediante mezclas de agentes de extracción, con y sin iso-decanol.

MEZCLA AG. EXT.	Con iso-decanol		Sin iso-decanol	
	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
Primene 81R	8,90	-	8,30	-
P81R/PJMT	8,00	0,90	-	-
P81R/MIBK	8,40	0,50	-	-
P81R/MIPK	8,50	0,40	-	-
P81R/TDA	9,75	0,85	-	-
P81R/TBP	9,65	0,75	9,70	1,40
P81R/C923	10,90	2,00	11,45	3,15
P81R/C921	10,90	2,00	11,50	3,20

En esta tabla se puede observar que el  $pH_{50}$  de la curva correspondiente a la amina Primene 81R sin iso-decanol es menor que cuando se añade iso-decanol, es decir, está más desplazada hacia la izquierda, mientras que los valores de pH de la curva correspondiente a la mezcla Primene 81R/TBP son semejantes en los dos sistemas, con y sin iso-decanol.

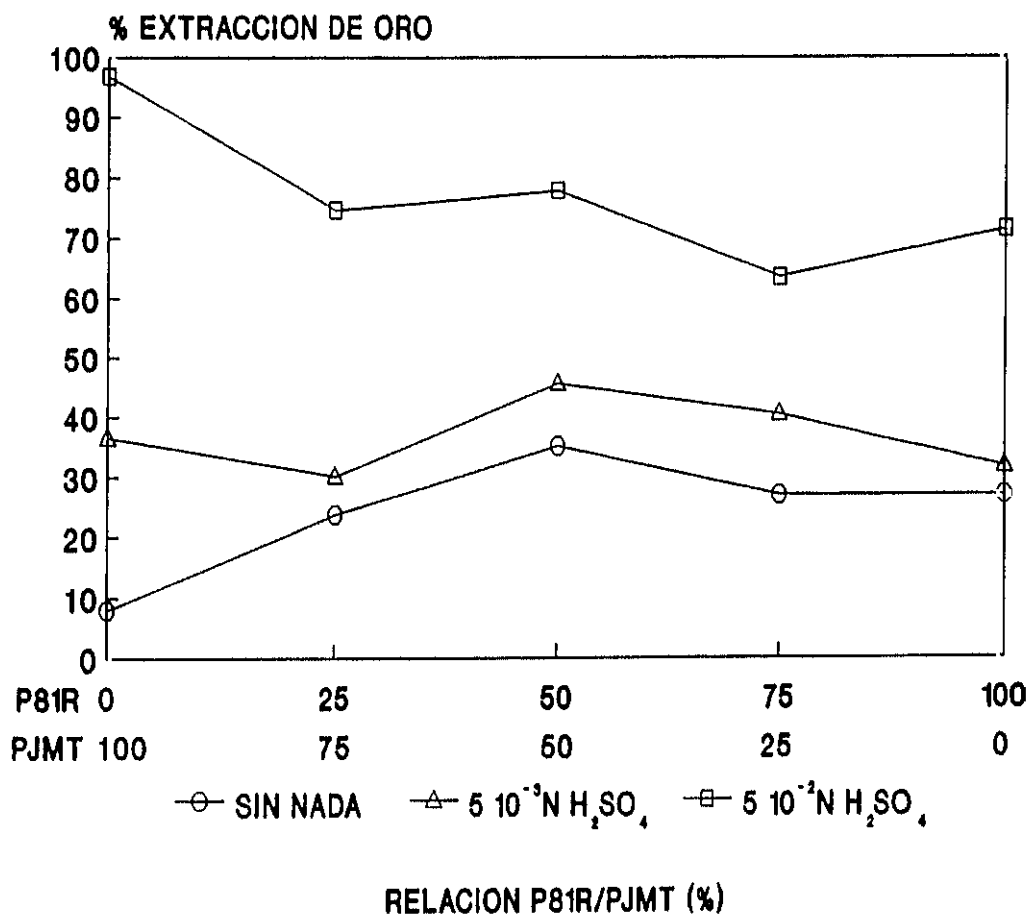
Respecto a las mezclas Primene 81R/Cyanex 923 o 921, en dichos sistemas, el pH correspondiente a estos agentes de extracción es similar, pero de nuevo se observa que, cuando no hay modificador en la fase orgánica, el  $pH_{50}$  de dichas curvas es mayor, del orden de 0,6 unidades de pH, valor que coincide con la diferencia en el  $pH_{50}$  entre las curvas de la amina Primene 81R con y sin modificador. Sin embargo, se han seguido utilizando en este estudio fases orgánicas que contienen iso-decanol, porque la presencia

de este modificador favorece sensiblemente la separación de fases en cualquiera de los sistemas de extracción descritos con anterioridad.

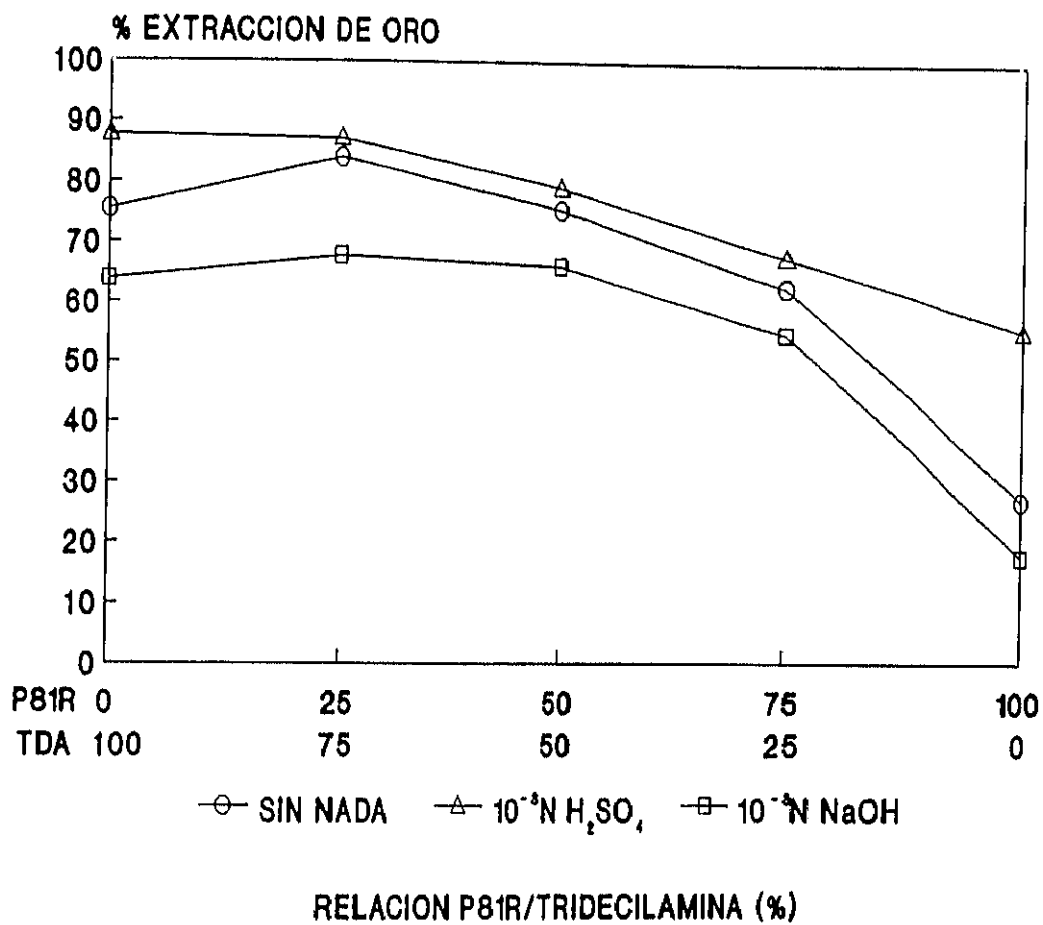
Como se ha mencionado anteriormente, estos ensayos se han realizado utilizando mezclas de la amina Primene 81R y distintos agentes de extracción en una proporción de 50%-50% v/v o p/v, para el caso del Cyanex 921. Para llegar a la conclusión de que esta relación era la adecuada, se realizaron una serie de ensayos previos, en los cuales se equilibraron fases acuosas, cuya concentración en oro (I) era de 20 ppm, y fases orgánicas en las cuales se variaba la relación amina/agente de extracción, siendo la cantidad total de la mezcla del 20% v/v o p/v en xileno; dichas fases orgánicas contenían iso-decanol en la proporción amina:modificador 2:1. Las fases se agitaban durante 10 minutos a 20°C.

En las Figuras 4.3., 4.4., 4.5., 4.6. y 4.7., se muestra el tanto por ciento de oro (I) extraído frente a la relación amina/agente de extracción en tanto por ciento, respecto a la mezcla total que, como se ha indicado anteriormente, era del 20% v/v o p/v en xileno.

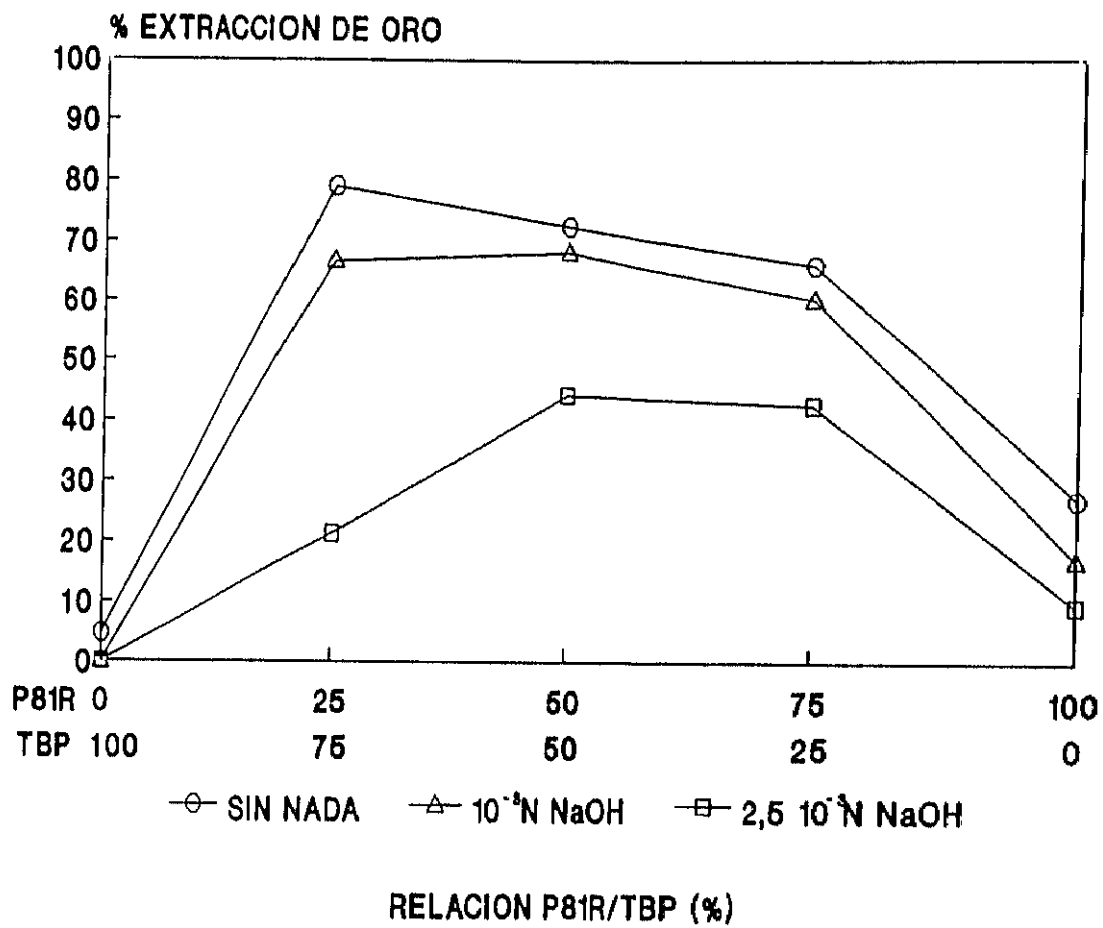
Como se puede apreciar en estas figuras, independientemente del tipo de agente de extracción que se ensaye en la mezcla e independientemente de la concentración de ácido sulfúrico o hidróxido sódico que contenga la fase acuosa, los mejores resultados se obtienen cuando se emplean relaciones 25% de amina y 75% de agente de extracción. Aunque esta relación es la más adecuada respecto a la extracción de oro (I) en medio cianuro, tiene el inconveniente de producir ciertos problemas en la separación de las fases, siendo en algunos casos muy difícil dicha separación, sobre todo en el caso de los óxidos de fosfina. Por ello se llega al compromiso de trabajar con relaciones 50%/50% que, aunque produce tantos por ciento de extracción algo más bajos, da mejores resultados en cuanto a la separación de fases.



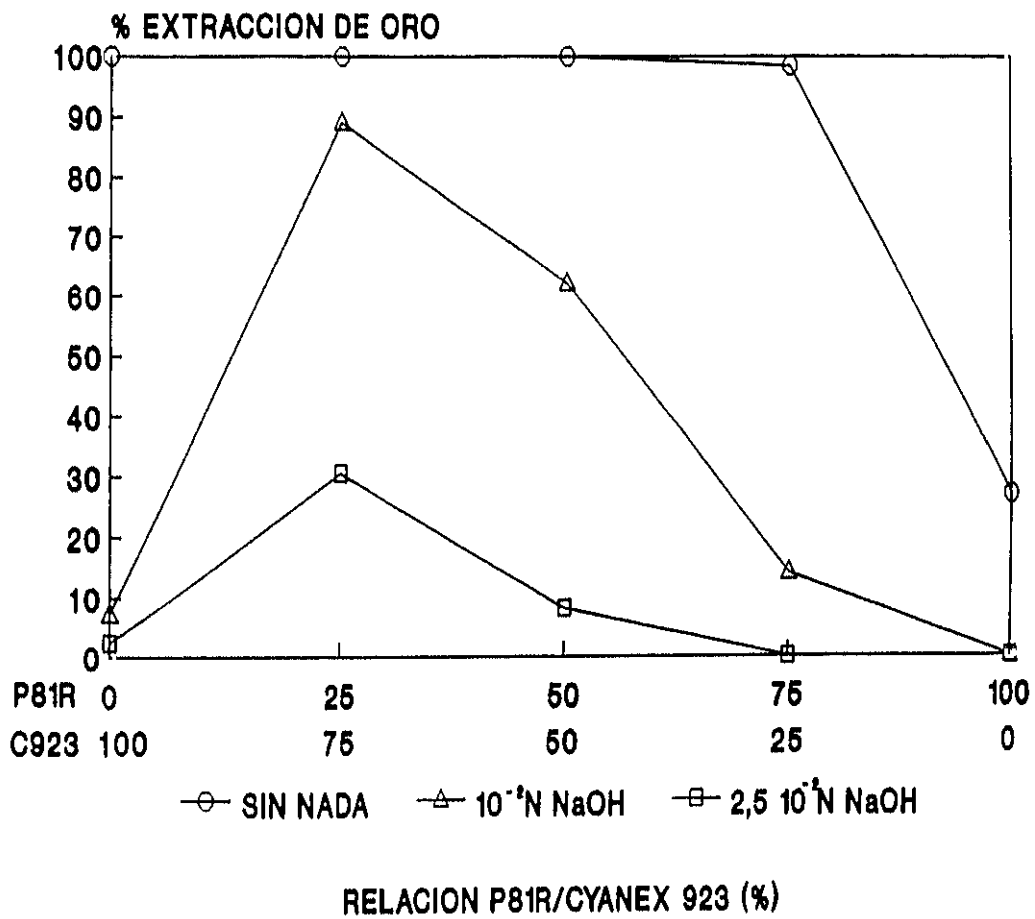
**Figura 4.3.** Extracción de oro (I) en función de la relación en % de la mezcla Primene 81R/Primene JMT. Fase acuosa: 20 ppm de oro.



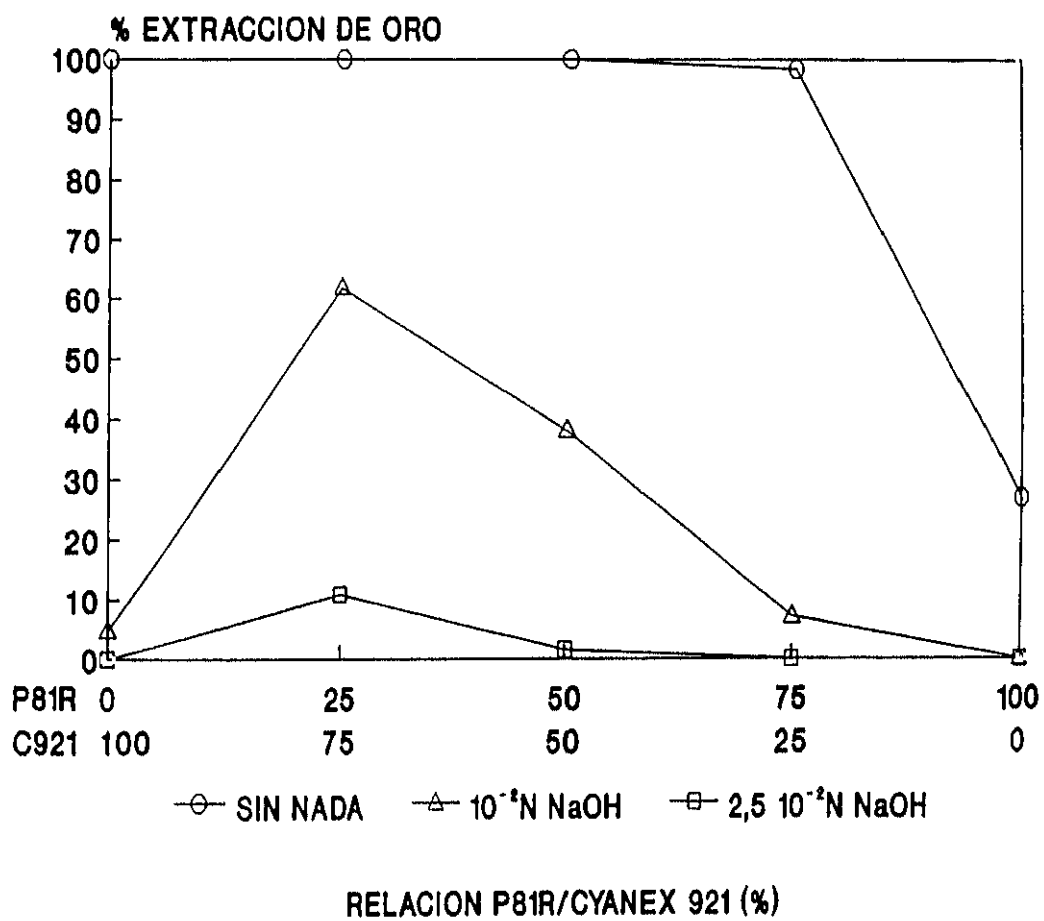
**Figura 4.4.** Extracción de oro (I) en función de la relación en % de la mezcla Primene 81R/Tridecilaamina. Fase acuosa: 20 ppm de oro.



**Figura 4.5.** Extracción de oro (I) en función de la relación en % de la mezcla Primene 81R/TBP. Fase acuosa: 20 ppm de oro.



**Figura 4.6.** Extracción de oro (I) en función de la relación en % de la mezcla Primene 81R/Cyanex 923. Fase acuosa: 20 ppm de oro.



**Figura 4.7.** Extracción de oro (I) en función de la relación en % de la mezcla Primene 81R/Cyanex 921. Fase acuosa: 20 ppm de oro.

En la Figura 4.1 se había observado que se obtienen los mejores resultados de extracción, a pH más alcalinos, cuando se empleaban como agentes de extracción de las citadas mezclas derivados organofosforados neutros. En las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se puede observar que dichos agentes de extracción, por sí solos, en medio básico no extraen prácticamente al oro (I) en medio cianuro; sin embargo la extracción de este metal aumenta cuando se utilizan dichos agentes mezclados con la amina. Esto es, por tanto, un claro ejemplo de efecto sinérgico.

En función de estos resultados y los anteriores, se ha decidido estudiar con mayor profundidad los dos sistemas sinérgicos con los cuales se obtienen los mejores resultados de extracción de oro (I) en medio cianuro; estos dos sistemas son los formados por la amina Primene 81R/Cyanex 923 y Primene 81R/Cyanex 921.



## **CAPITULO V**

**ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION  
CON DISOLVENTES AMINA PRIMENE 81R-  
OXIDO DE FOSFINA CYANEX 923-KAu(CN)<sub>2</sub>**

En este capítulo se va a estudiar el sistema de extracción con disolventes Primene 81R/Cyanex 923-KAu(CN)<sub>2</sub>, que, como se ha indicado en el capítulo anterior, es una de las mezclas sinérgicas que mejores resultados de extracción ha dado respecto al oro (I), es decir, uno de los sistemas de extracción, entre los ensayados, que nos permite la recuperación de este metal en medio cianuro a pH más alcalinos, lo cual supone una gran ventaja sobre las aminas, agentes de extracción que necesitan, como se ha indicado en el capítulo III, un medio más ácido para que sean realmente efectivas, lo cual es un inconveniente cuando existe en el medio iones CN<sup>-</sup> libres, por la posibilidad de formación de HCN.

El objetivo del estudio de este sistema sinérgico es ver las posibilidades de separar selectivamente el oro, a pH alcalinos, del resto de los metales menos valiosos y, por lo tanto, aplicar la técnica de la extracción con disolventes directamente sobre las disoluciones obtenidas en una etapa previa de lixiviación en medio cianuro.

En este capítulo se estudiarán las variables que afectan tanto a la extracción como a la reextracción de oro (I) en medio cianuro, mediante esta mezcla de agentes de extracción; como complemento se ha hecho un estudio previo del sistema de extracción de oro (I) en este medio mediante el Cyanex 923 en xileno; viendo las variables que afectan a la extracción del metal mediante este agente de extracción de nueva aplicación en este campo.

Como se ha indicado en el capítulo II, el agente de extracción Cyanex 923 es un óxido de fosfina comercial, formado por una mezcla de cuatro óxidos de fosfina, cuya principal característica es la de ser líquido, lo cual facilita mucho su manejo.

## **5.1. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION CYANEX 923-KAu(CN)<sub>2</sub>.**

### **5.1.1. Influencia del tiempo de agitación.**

Se ha indicado en capítulos anteriores que el tiempo de agitación necesario para que se

alcance el equilibrio puede tener gran importancia en un sistema de extracción con disolventes.

En este apartado, se ha estudiado la influencia de la variación del tiempo de agitación sobre la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante el agente de extracción Cyanex 923 disuelto en xileno. Para realizar dicho estudio se han llevado a cabo una serie de ensayos de extracción, en los cuales se han equilibrado volúmenes iguales de fases acuosas cuyo contenido en oro (I) era de 50 ppm, y fases orgánicas compuestas por Cyanex 923 10% v/v en xileno. Estas fases se agitaron a 20°C durante diferentes tiempos.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Figura 5.1., en la cual se ha representado el tanto por ciento de oro (I) extraído en la fase orgánica frente al tiempo de agitación.

En esta figura se observa que el tiempo de agitación apenas tiene influencia sobre la extracción de oro (I) mediante el reactivo de extracción Cyanex 923 en las presentes condiciones experimentales, puesto que el equilibrio de extracción prácticamente se alcanza a los 2,5 minutos de agitación, permaneciendo este valor de extracción prácticamente constante para tiempos de agitación mayores.

Para toda la serie de ensayos posteriores se ha elegido un tiempo de agitación de diez minutos, por ser éste un tiempo de equilibrado adecuado, tanto desde un punto de vista de utilidad práctica del sistema, como de equilibrio del mismo.

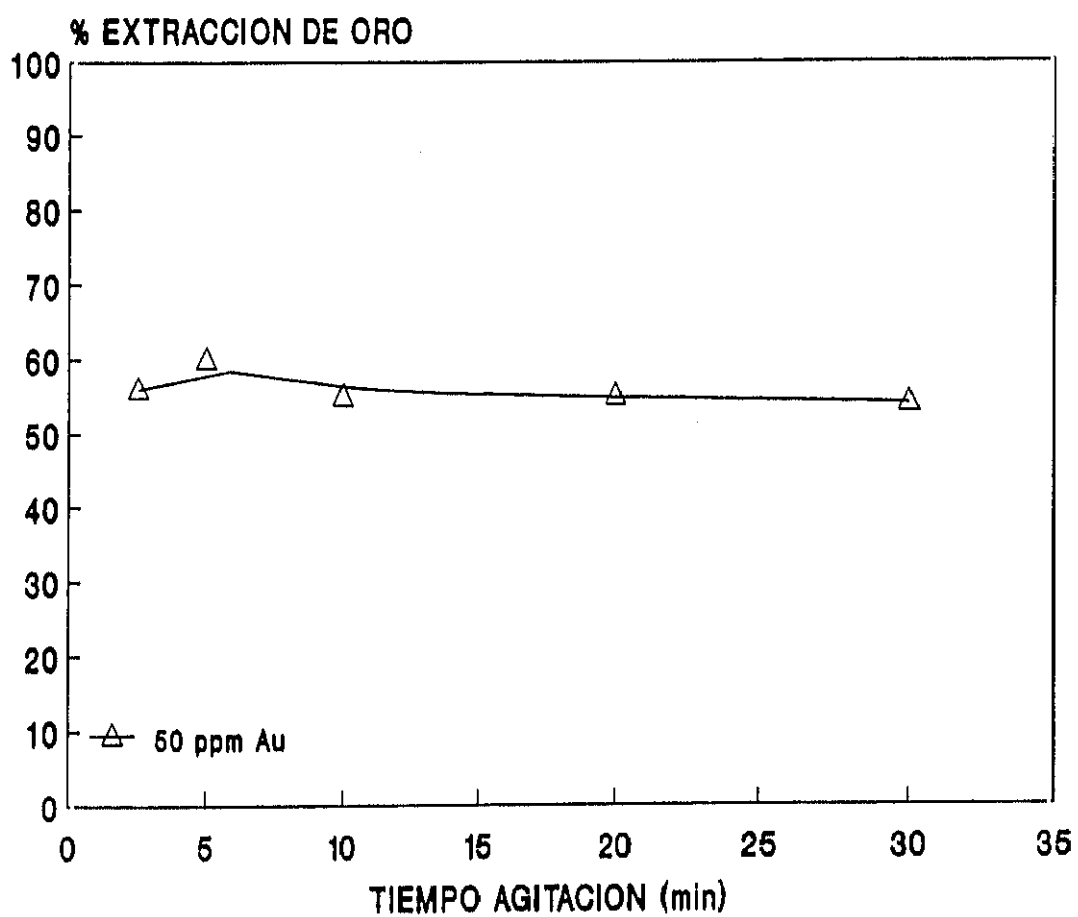


Figura 5.1. Influencia del tiempo de agitación sobre la extracción de oro (I) mediante Cyanex 923 10% v/v en xileno.

### 5.1.2. Influencia de la temperatura.

Para estudiar el comportamiento del sistema de extracción con disolventes Cyanex 923- $\text{Au}(\text{CN})_2$  frente a la temperatura de extracción, se han realizado una serie de ensayos equilibrando fases orgánicas compuestas por Cyanex 923 10% v/v en xileno y fases acuosas cuya concentración en oro (I) era de 50 ppm. Dichas fases, en la relación de volumen A/O = 1/1, se han agitado durante 10 minutos a diferentes temperaturas.

En la Figura 5.2. se muestran los resultados obtenidos en dichos ensayos; en ella se puede observar que al aumentar la temperatura se produce un descenso en el tanto por ciento de oro (I) extraído en la fase orgánica.

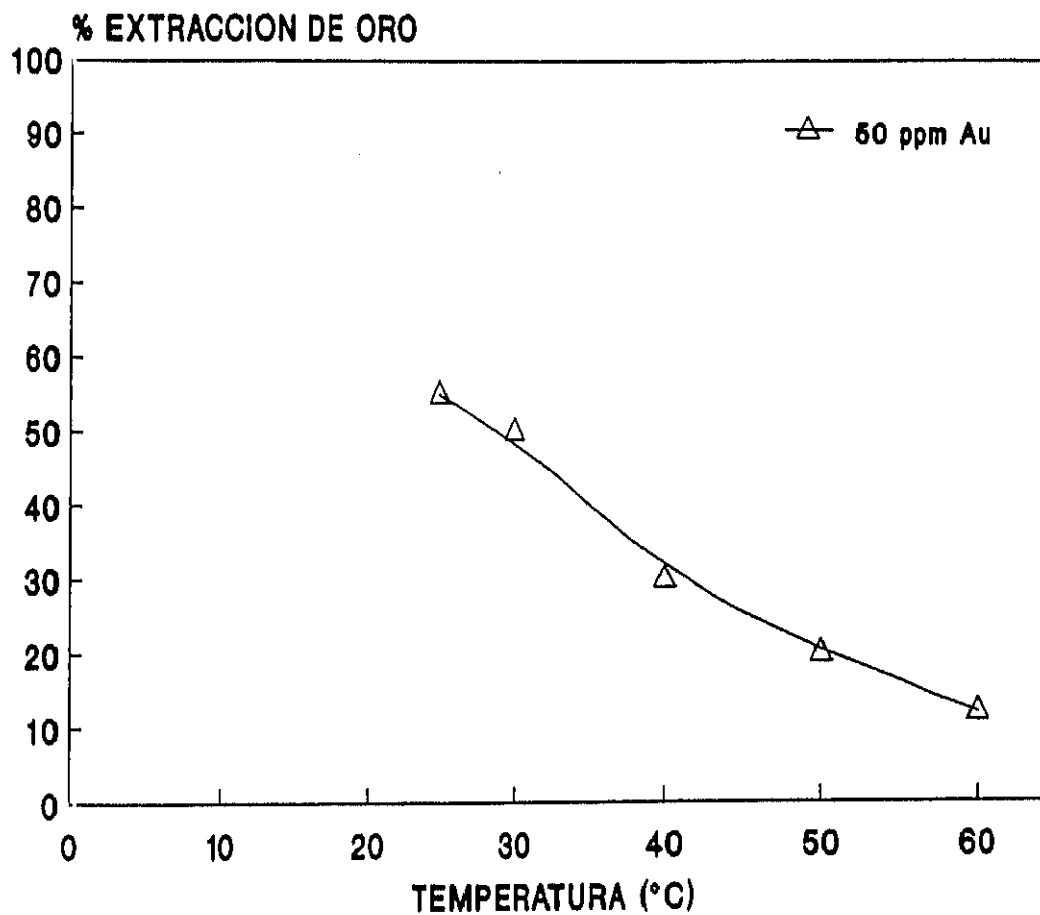


Figura 5.2. Influencia de la temperatura sobre la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante el Cyanex 923 10% v/v en xileno.

### 5.1.3. Influencia del efecto salino sobre la extracción de oro (I).

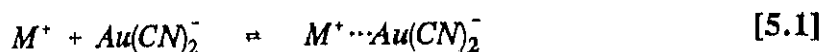
Se han realizado ensayos de extracción para ver cómo afecta la presencia de una sal inorgánica en la fase acuosa sobre la extracción de oro mediante el Cyanex 923. Los ensayos se han llevado a cabo equilibrando a 20°C, y durante 10 minutos, volúmenes iguales de fases orgánicas de Cyanex 923 10% v/v en xileno y dos fases acuosas compuestas por: 50 ppm de oro y 50 ppm de oro y LiCl 1 M.

Se ha elegido el LiCl para la realización de estos ensayos, porque en un estudio previo en el que se ensayaron distintas sales, se observó que dicha sal era la que más influía de un modo favorable en la extracción de oro (I) mediante este agente de extracción (103).

En la Figura 5.3., donde se ha representado el tanto por ciento de oro (I) extraído frente al pH de la fase acuosa, se muestran los resultados obtenidos. En esta figura se puede observar que la presencia de LiCl produce un efecto positivo en la extracción de oro.

Hasta un valor de  $\text{pH} \approx 3$ , las dos curvas de extracción son prácticamente iguales, pero a partir de ese valor de pH, mientras que la curva correspondiente a la extracción de oro en presencia de sal se mantienen prácticamente constante en un 55% de extracción, la curva correspondiente a la extracción del metal en ausencia de sal disminuye hasta un valor aproximado del 7%.

Este comportamiento puede ser atribuido al efecto salino, al aumentar el contenido en sal de la fase acuosa, aumenta la extracción del metal, este efecto también ha sido observado en otros sistemas, agente de extracción solvatante- $\text{KAu}(\text{CN})_2$  (104), empleando otras sales inorgánicas, sugiriéndose la formación de un par iónico según la siguiente reacción:



donde  $M^+$  representa al catión de la sal, y es este par iónico el que se extrae en la fase

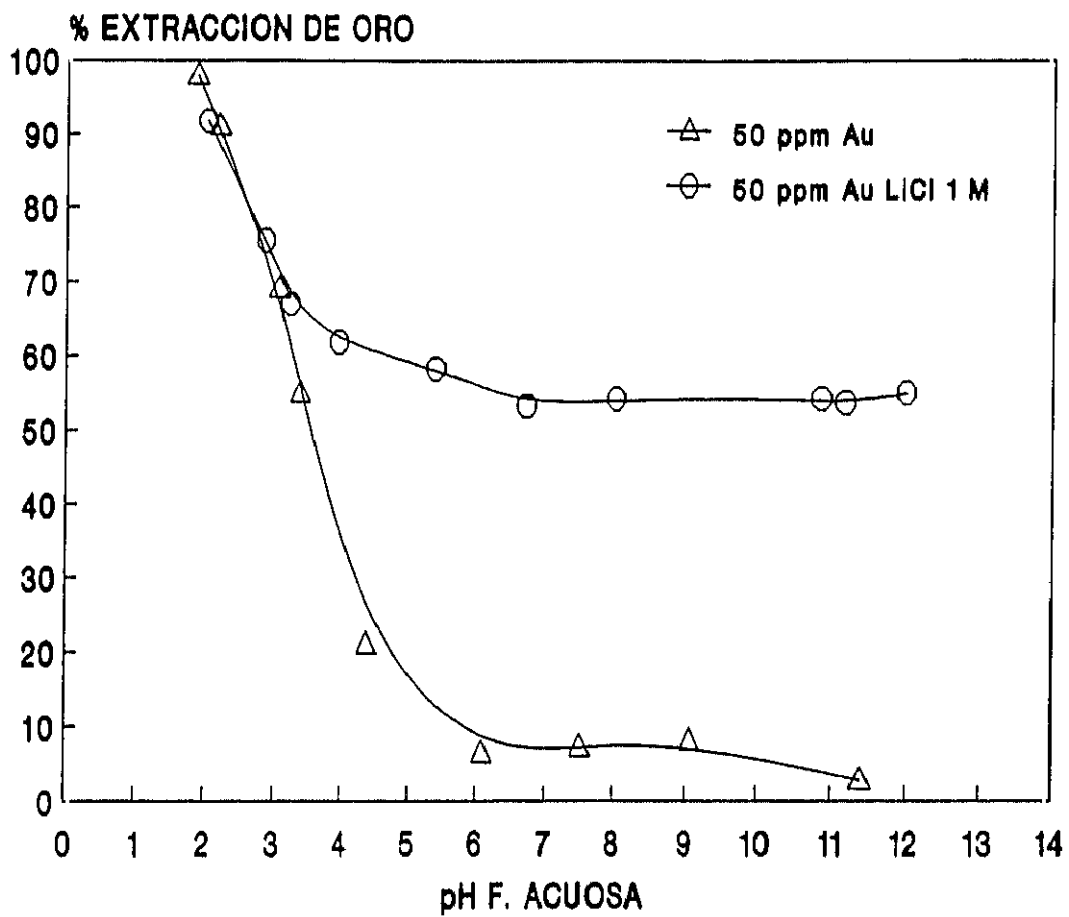


Figura 5.3. Efecto de la presencia de una sal inorgánica en la fase acuosa sobre la extracción de oro (I) mediante Cyanex 923 10% v/v en xileno.



orgánica. Dicho fenómeno ha sido observado en otros sistemas de extracción (104,105), aunque en el caso del  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  no se indica en la bibliografía que este anión tenga grandes propiedades de formación de pares iónicos. La formación de un complejo Cyanex 923- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  estequiométrico o un aducto parece poco probable, debido a la estabilidad del complejo cianurado de oro. Por lo tanto, es difícil, en una primera aproximación, describir el mecanismo de extracción en este sistema.

#### **5.1.4. Efecto de la variación de la concentración del agente de extracción.**

Se conoce que una variación en la concentración del agente de extracción en la fase orgánica afecta a la extracción de un determinado metal.

En la presente memoria de Tesis Doctoral se ha estudiado el efecto que produce la variación de la concentración de Cyanex 923 en la extracción de oro (I) en medio cianuro, para lo cual se han llevado a cabo ensayos de extracción equilibrando volúmenes iguales de fases acuosas y orgánicas, en las cuales se ha variado la concentración del agente de extracción; ambas fases se han agitado durante 10 minutos, tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio, a 20°C.

Las fases orgánicas estaban compuestas por Cyanex 923 en concentraciones de: 10%, 20% y 30% v/v en xileno; la composición de las fases acuosas era de 50 ppm de oro y LiCl 1 M.

Los resultados obtenidos en dichos ensayos se muestran en la Figura 5.4., en la cual se puede observar que al aumentar la concentración de Cyanex 923 aumenta la extracción de oro. También se observa que al aumentar el pH de la fase acuosa disminuye la extracción del metal, siendo este efecto más acusado para la concentración de Cyanex 923 más baja, y siendo prácticamente despreciable cuando se emplean concentraciones del 30% v/v.

Para valores de pH menores de 1, la extracción de oro es del 100%, es decir, la extracción en medio ácido es prácticamente cuantitativa, esto puede ser debido a la

formación de la especie  $\text{HAu(CN)}_2$ , la cual es extraída en la fase orgánica. Estos resultados coinciden con los obtenidos en otros sistemas de extracción con disolventes de  $\text{Au(CN)}_2^-$  en medio ácido mediante agentes de extracción solvatantes (57)(104). Este comportamiento se observa independientemente de la concentración de Cyanex 923 utilizada.

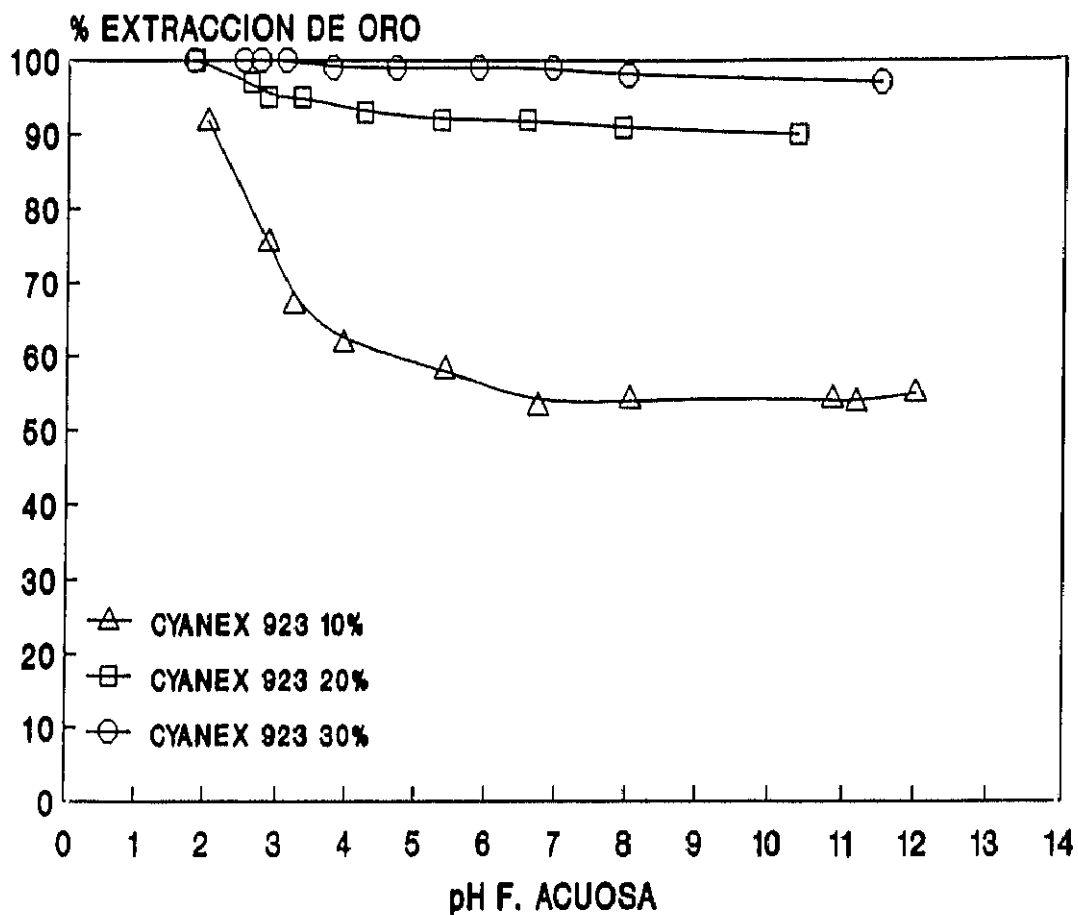


Figura 5.4. Efecto de la variación de la concentración del Cyanex 923 sobre la extracción de oro (I) en medio cianuro. Fase acuosa: 50 ppm de oro y LiCl 1 M.

### 5.1.5. Influencia del diluyente.

Como se ha indicado en el capítulo III, el diluyente de la fase orgánica tiene gran influencia en la extracción de un metal en un sistema de extracción con disolventes, teniendo que ser considerado, junto con el agente de extracción, como parte efectiva del sistema y no sólo como una parte inerte del mismo.

En este apartado, se ha estudiado dicha influencia sobre la extracción de oro (I) en medio cianuro. En los ensayos realizados para efectuar dicho estudio se han empleado fases acuosas que contenían 50 ppm de oro y LiCl 1 M, y fases orgánicas de Cyanex 923 10% v/v en xileno y en queroseno. La relación de volúmenes acuoso/orgánico empleada fue de 1/1, la temperatura de extracción fue de 20°C y el tiempo de agitación de 10 minutos.

Los resultados de dichos ensayos se muestran en la Figura 5.5., donde se representa el tanto por ciento de oro (I) extraído frente al pH de la fase acuosa. En esta figura se observa que se obtienen mejores resultados de extracción cuando se emplea queroseno en lugar de xileno.

Como ya se ha mencionado en el capítulo III, no es fácil correlacionar los valores de extracción con una propiedad en particular de los diluyentes, sino que ha de hacerse con el conjunto de ellas.

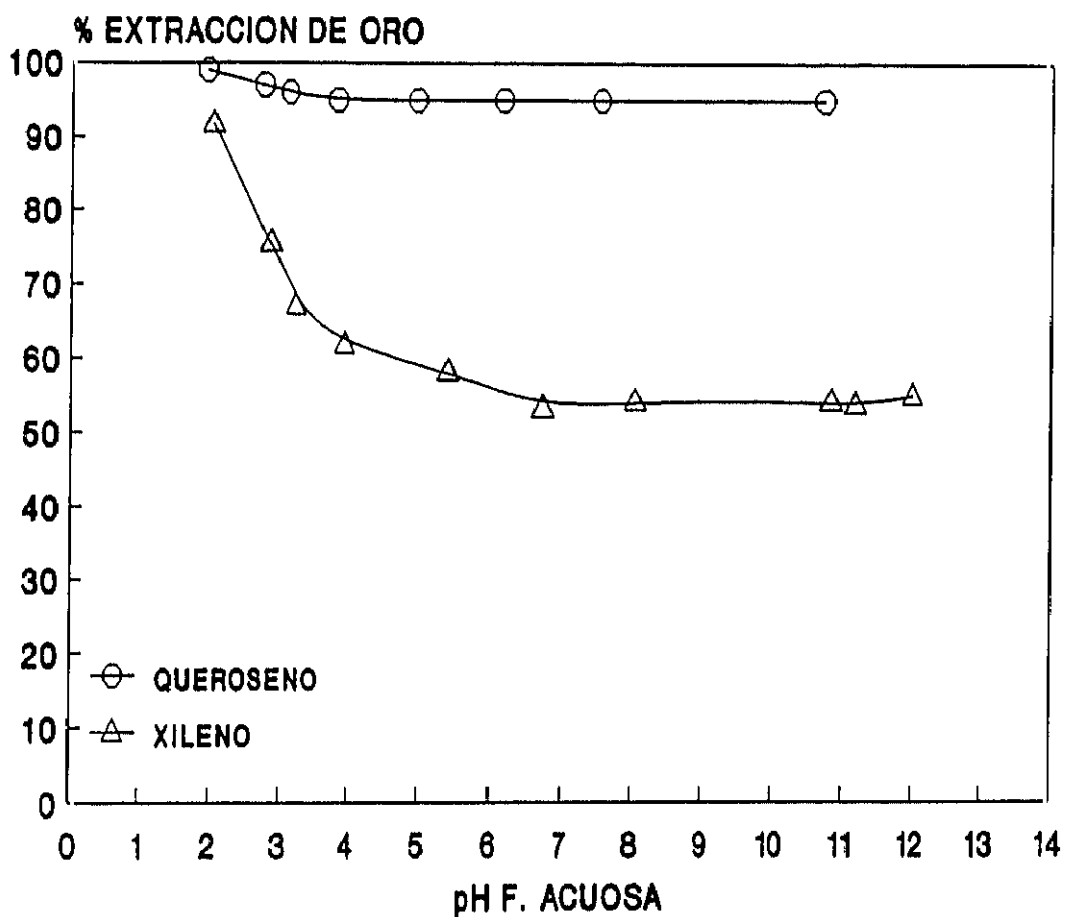


Figura 5.5. Influencia del diluyente de la fase orgánica sobre la extracción de oro (I) mediante el Cyanex 923. Fase orgánica: Cyanex 923 10% v/v en cada diluyente.

### 5.1.6. Comparación de la extracción de oro (I) entre la amina Primene 81R y el reactivo organofosforado Cyanex 923.

En la Figura 5.6. se ha representado el tanto por ciento de oro (I) extraído frente al pH de la fase acuosa, en ella se muestran las curvas de extracción obtenidas empleando fases acuosas de concentración 50 ppm de oro y fases orgánicas de Primene 81R 10% v/v, iso-decanol 5% v/v en xileno, Cyanex 923 10% v/v en xileno y la mezcla de Primene 81R 5%, iso-decanol 2,5% y Cyanex 923 5% v/v en xileno. Dichas fases se agitaron durante 10 minutos a 20°C.

Como se puede observar en la figura, el utilizar la mezcla Primene 81R/Cyanex 923 supone una gran ventaja respecto a la extracción de oro (I) en medio cianuro. Con la utilización de la mezcla de los dos agentes de extracción, se obtiene un desplazamiento de las curvas de extracción hacia valores de pH más alcalinos; este desplazamiento se aprecia más claramente al comparar los valores de  $pH_{50}$  de dichas curvas, los cuales se muestran en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción mostradas en la Figura 5.6.

CONCENTRACION DE AGENTE DE EXTRACCION	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
Primene 81R 10% v/v	7,80	4,25
Cyanex 923 10% v/v	3,55	-
P81R/C923 5%/5% v/v	10,20	6,65

Se observa en esta tabla, que cuando se emplea Cyanex 923 para obtener un 50% de extracción, en las condiciones experimentales indicadas, es necesario trabajar a pH ácidos, con el Primene 81R se puede trabajar a un pH ligeramente alcalino, siendo el  $\Delta pH_{50}$  entre estas dos curvas de 4,25 unidades.

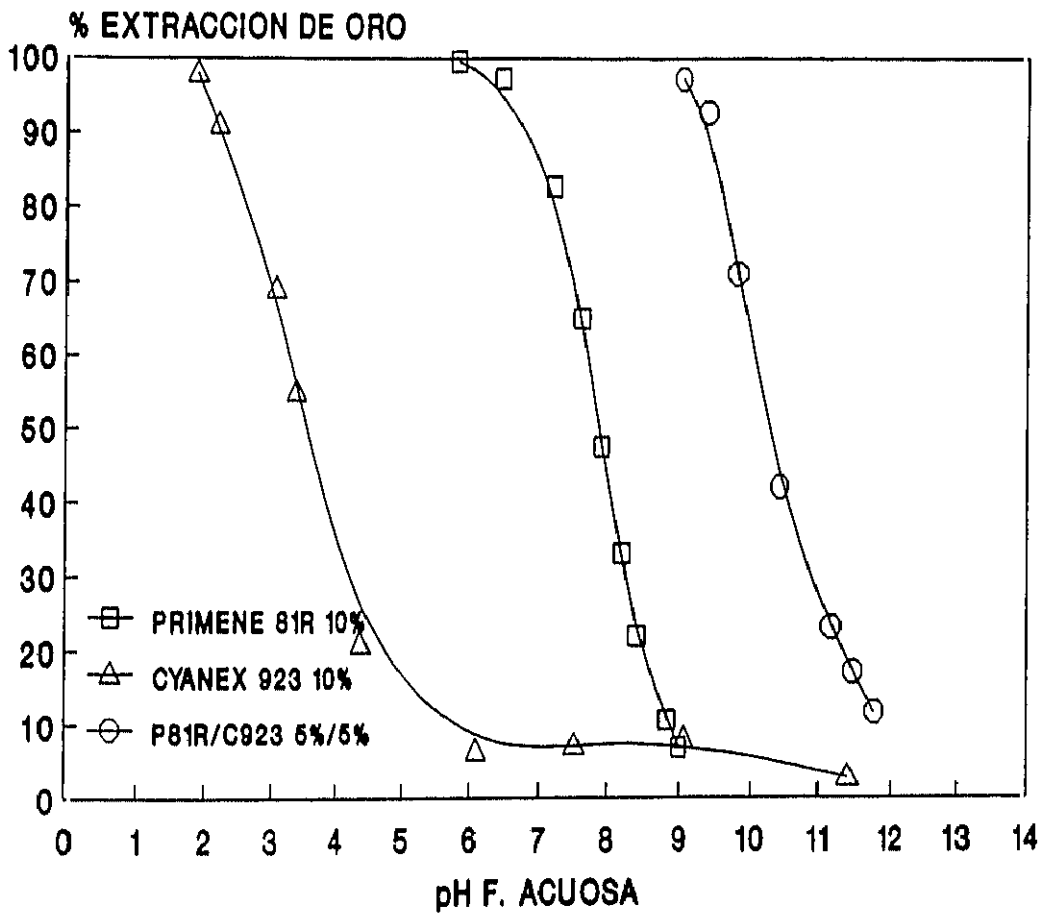


Figura 5.6. Efecto de la utilización de mezclas de agentes de extracción en la extracción de oro (I) en medio cianuro. Fase acuosa: 50 ppm de oro.

Sin embargo, cuando se emplea la mezcla Primene 81R/Cyanex 923, se puede trabajar a pH alcalinos; esto supone una gran ventaja, como se ha indicado, ya que las disoluciones que provienen de la lixiviación con cianuro de minerales auríferos tienen un  $\text{pH} \approx 9-10$ , por lo cual, utilizando estas mezclas no habría que modificar el pH de la disolución para poder extraer de ellas al oro (I) y tampoco habría la posibilidad de formación de HCN.

Tanto la Figura 5.6. como la Tabla 5.1. muestran que la mezcla Primene 81R/Cyanex 923 es un claro ejemplo de mezcla sinérgica; es decir, los resultados que se obtienen con la mezcla son mejores que los que se obtienen con los dos agentes de extracción por separado.

## **5.2. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION DE ORO (I) EN MEDIO CIANURO MEDIANTE LA MEZCLA SINERGICA PRIMENE 81R/CYANEX 923.**

En el capítulo III se ha descrito el estudio del sistema de extracción de oro (I) mediante la amina Primene 81R, mientras que en el capítulo IV se han estudiado distintas mezclas de agentes de extracción, llegándose a la conclusión de que las dos mezclas que daban los mejores resultados respecto a la extracción de oro eran las formadas por la amina Primene 81R y los óxidos de fosfina Cyanex 923 y Cyanex 921.

En este capítulo se ha estudiado el sistema de extracción con disolventes Cyanex 923- $\text{KAu}(\text{CN})_2$  y, a continuación, se estudiará con mayor profundidad las variables que influyen en la extracción de oro (I) en medio cianuro cuando se emplea la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923.

### **5.2.1. Influencia del tiempo de agitación.**

Como ya se ha indicado en capítulos anteriores, el tiempo de agitación necesario para que se alcance el equilibrio puede tener gran importancia en un sistema de extracción con disolventes, especialmente en aquellos que utilizan aminas (106).



En este apartado se estudia la influencia del tiempo de agitación en la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923, para lo cual se han realizado una serie de ensayos agitando volúmenes iguales de fases orgánicas y acuosas a 20°C durante distintos tiempos.

La fase acuosa empleada en dichos ensayos tenía un contenido en oro de 50 ppm y una concentración de hidróxido sódico de  $1,5 \cdot 10^{-2}$  N. La fase orgánica estaba compuesta por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% y Cyanex 923 10% v/v en xileno. Los tiempos de agitación ensayados oscilaban entre 1 minuto y 15 minutos.

En la Figura 5.7., donde se ha representado el tanto por ciento de oro (I) extraído frente al tiempo de agitación, se muestran los resultados obtenidos. En dicha figura se observa que el sistema alcanza un equilibrio de extracción para tiempos de agitación comprendidos aproximadamente entre 5 y 10 minutos, si bien la variación en la extracción de oro entre 1 minuto y 15 minutos es prácticamente despreciable.

En el estudio de las distintas variables que afectan a la extracción de oro en medio cianuro mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923, se ha optado por utilizar, como tiempo de agitación para la realización de los distintos ensayos de extracción, 10 minutos, pues aparentemente se alcanza un equilibrio en el sistema y además, a efectos comparativos, se mantienen las condiciones empleadas en el caso de la extracción de oro (I) con la amina sola.

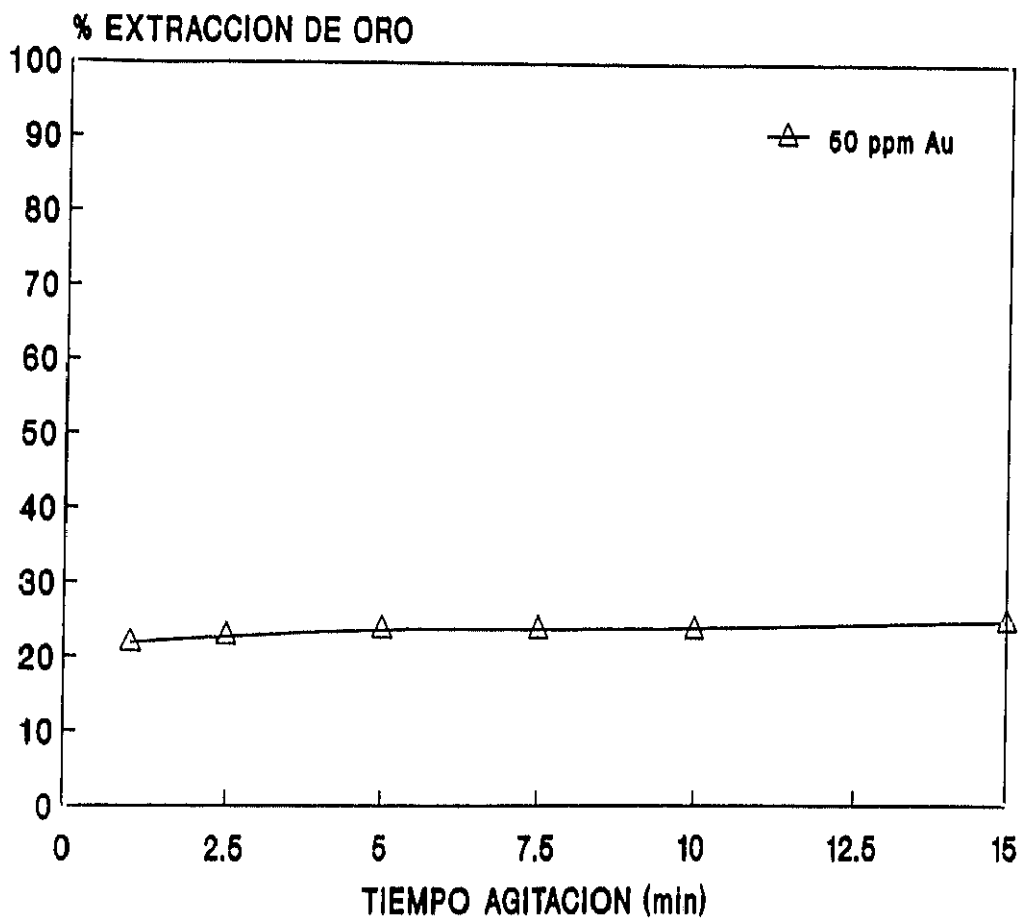


Figura 5.7. Influencia del tiempo de agitación sobre la extracción de oro (I) mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923 10%/10% v/v en xileno.

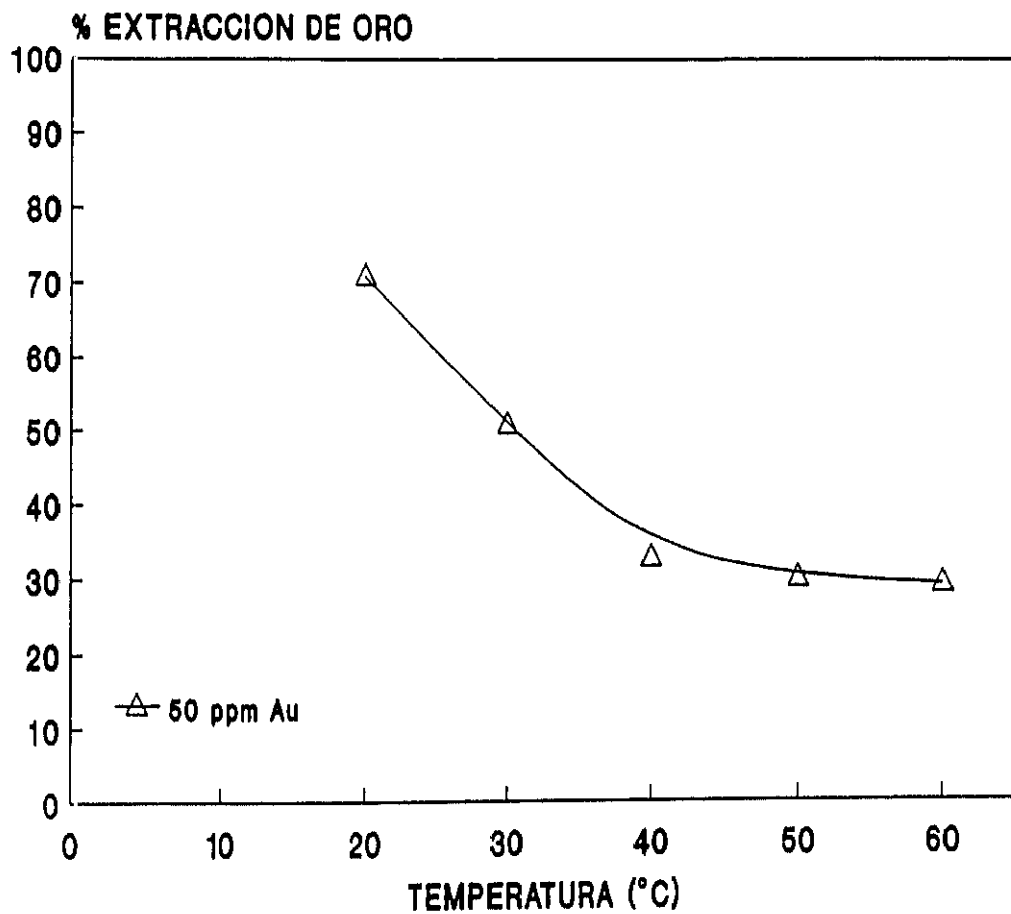
### 5.2.2. Influencia de la temperatura.

La temperatura es una de las variables que pueden influir en la extracción de un metal mediante la extracción con disolventes.

En este apartado se va a estudiar cómo influye la variación de la temperatura en la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923.

Las fases acuosas empleadas en este estudio contenían 50 ppm de oro (I) y  $10^{-2}$  N NaOH, y las fases orgánicas estaban compuestas por Primene 81R 10 %, iso-decanol 5% y Cyanex 923 10% v/v en xileno. El tiempo de agitación empleado en estos ensayos fue de 10 minutos, variando la temperatura de extracción entre 20°C y 60°C.

Los resultados obtenidos a partir de estos ensayos se muestran en la Figura 5.8., donde se observa que al aumentar la temperatura se produce una disminución en la extracción del metal; esta disminución es más acusada hasta los 40°C, temperatura a partir de la cual la disminución en la extracción de oro es pequeño. Por ello, la temperatura elegida para realizar los ensayos de extracción en el estudio de otras variables, que se indicarán a continuación, será de 20°C.



**Figura 5.8.** Influencia de la temperatura en la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante la mezcla sinérgica P81R/C923 10%/10% v/v en xileno.

### 5.2.3. Efecto de la variación de la concentración de la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923 en la extracción de oro (I).

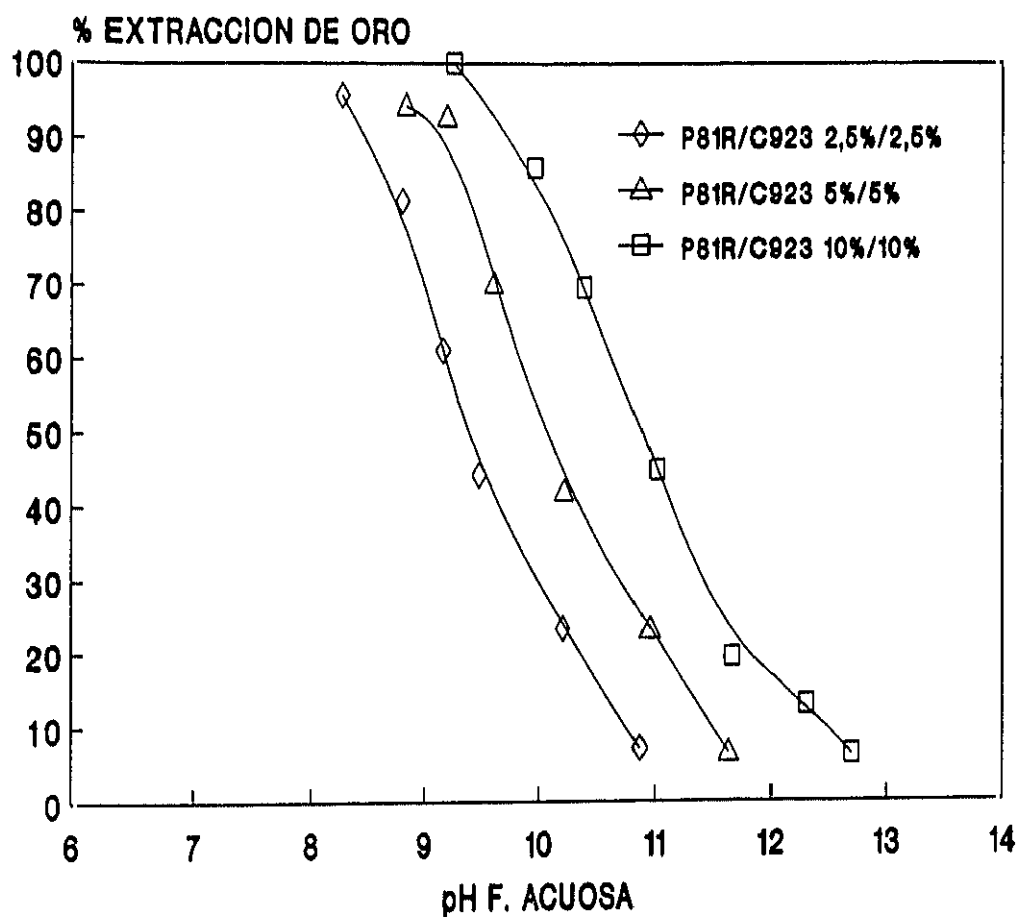
Se ha estudiado cómo afecta la variación de la concentración de los agentes de extracción que forman la fase orgánica, manteniendo siempre la relación amina/óxido de fosfina en un 50%/50%.

Los ensayos necesarios para realizar dicho estudio se han llevado a cabo equilibrando volúmenes iguales de fases acuosas y orgánicas durante 10 minutos a 20°C. El contenido en oro de las fases acuosas era de 20 ppm, mientras que las fases orgánicas ensayadas tenían una concentración en % en volumen de los dos agentes de extracción de: 2,5%, 5% y 10%. En todos los casos la cantidad de modificador, iso-decanol, añadido era la mitad de la cantidad de amina que tenía la disolución orgánica.

Los resultados obtenidos, que se muestran en la Figura 5.9., permiten observar que al aumentar la concentración de la mezcla sinérgica en la fase orgánica se produce un desplazamiento de las curvas de extracción hacia la derecha, es decir, para un mismo valor de pH se consigue una mayor extracción, pudiéndose extraer el oro (I) en medio cianuro a pH más alcalinos, a medida que aumenta la concentración de la mezcla. En la Tabla 5.2. se muestran los valores de  $pH_{50}$  correspondientes a estas curvas de extracción y el  $\Delta pH_{50}$  respecto al valor obtenido para la concentración más baja de la mezcla sinérgica.

**Tabla 5.2.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción que se muestran en la Figura 5.9.

CONCENTRACION DE LA MEZCLA (% volumen)	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
P81R/C923 2,5%/2,5%	9,35	-
P81R/C923 5%/5%	10,00	0,65
P81R/C923 10%/10%	10,80	1,45



**Figura 5.9.** Efecto de la variación de la concentración de la mezcla sinérgica P81R/C923 sobre la extracción de oro (I). Fase acuosa: 20 ppm Au.

Tanto en la Figura 5.9. como en la Tabla 5.2., se puede apreciar el incremento en el valor del  $pH_{50}$  a medida que aumenta la concentración de los agentes de extracción que forman la mezcla sinérgica.

#### **5.2.4. Efecto de la variación de la concentración inicial de metal de la fase acuosa.**

En la Figura 5.10. se ha representado el porcentaje de oro extraído, frente al pH de la fase acuosa correspondiente a los resultados obtenidos en una serie de ensayos de extracción, realizados para estudiar el efecto producido por la variación de la concentración inicial de oro (I) de la fase acuosa en la extracción de este metal.

Los ensayos se han llevado a cabo empleando fases orgánicas compuestas por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% y Cyanex 923 10% v/v en xileno, y fases acuosas donde se ha variado la concentración inicial de oro (I) desde 20 ppm hasta 100 ppm. Ambas fases se han equilibrado a 20°C durante 10 minutos.

En esta figura se observa que el efecto que produce la variación de la concentración inicial del metal de interés, en las presentes condiciones experimentales, es muy pequeño. Las curvas correspondientes a 50 ppm y 100 ppm de oro prácticamente son iguales, existiendo un pequeño desplazamiento de las mismas hacia valores de pH más alcalinos, respecto a la curva correspondiente a 20 ppm de oro.

Si se comparan los valores de  $pH_{50}$  de estas curvas, 10,95 para el caso de 50 y 100 ppm de oro y 10,8 para la de 20 ppm de oro, se aprecia más claramente la pequeña diferencia que existe entre estas curvas de extracción.

Es decir, en este sistema y para las concentraciones de metal ensayadas, se puede decir que la variación de la concentración inicial de oro (I) en medio cianuro no afecta en gran medida a la extracción de dicho metal, apreciándose solamente un ligero aumento de la extracción para un determinado pH al aumentar la concentración del metal.

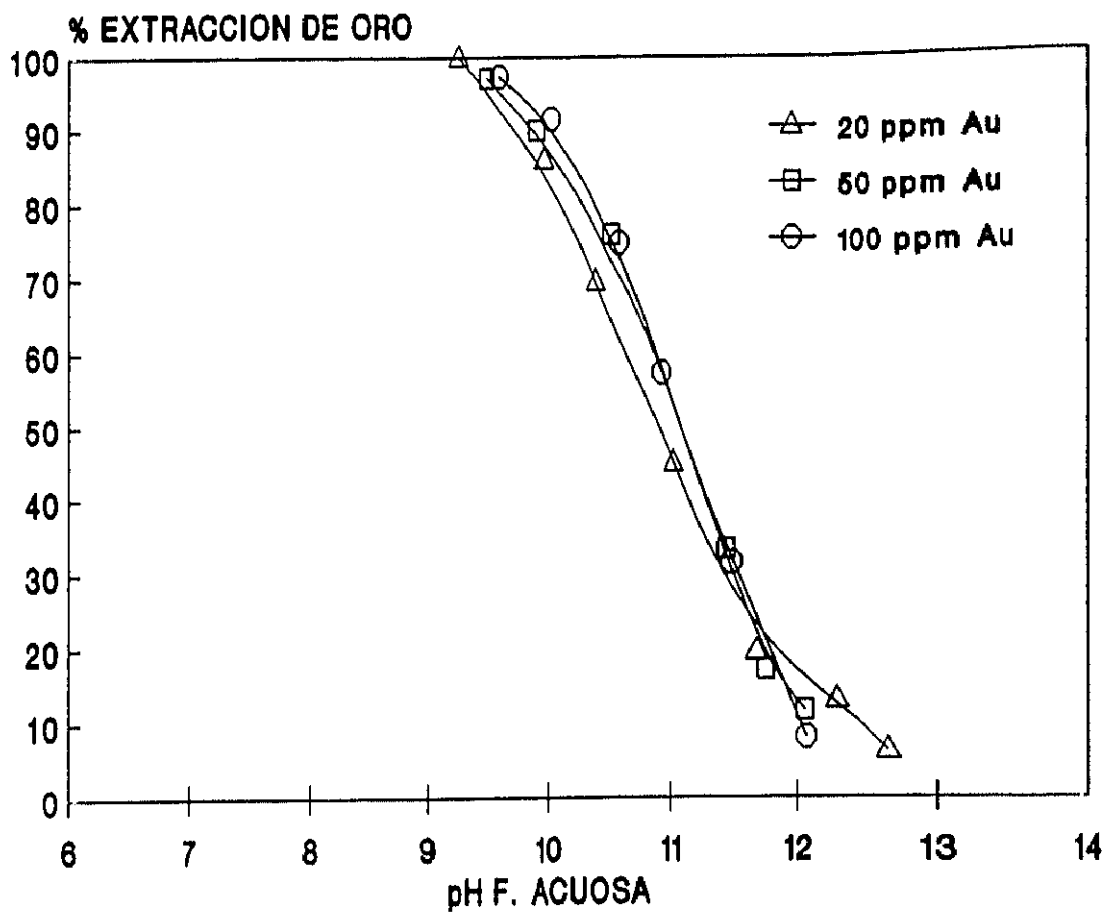


Figura 5.10. Influencia de la variación de la concentración de oro (I) sobre la extracción de este metal por la mezcla sinérgica P81R/C923.



Resultados semejantes se obtienen cuando se emplean otras concentraciones de la mezcla y se varía la concentración de metal. Este efecto puede ser debido a que en las presentes condiciones experimentales existe una gran diferencia entre las concentraciones molares del agente de extracción, aunque en realidad son dos, y del metal a extraer (107).

#### **5.2.5. Influencia del diluyente.**

Como se ha indicado anteriormente, el diluyente no se puede considerar como un mero agente inerte que forma parte de la fase orgánica, sino que es una parte importante del sistema de extracción, al igual que el agente de extracción. También se ha indicado que éste tiene gran influencia en la extracción y que dicha influencia no se puede explicar, normalmente, en función de alguna de sus propiedades en concreto, sino con el conjunto de ellas.

La influencia del diluyente en la extracción de oro (I) de disoluciones cianuradas mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923 ha sido objeto de estudio en la presente memoria de Tesis Doctoral. Dicho estudio se ha llevado a cabo realizando una serie de ensayos de extracción equilibrando volúmenes iguales de fases acuosas y orgánicas compuestas, respectivamente, por 20 ppm de oro y Primene 81R 10%, iso-decanol 5% y Cyanex 923 10% v/v en cada uno de los diluyentes ensayados. La agitación empleada fue de 10 minutos y la temperatura de 20°C.

En la Figura 5.11. se muestran las curvas de extracción obtenidas en dichos ensayos y en la Tabla 5.3. se muestran los valores de  $pH_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción de dicha figura y los valores de  $\Delta pH_{50}$  respecto al valor del xileno.

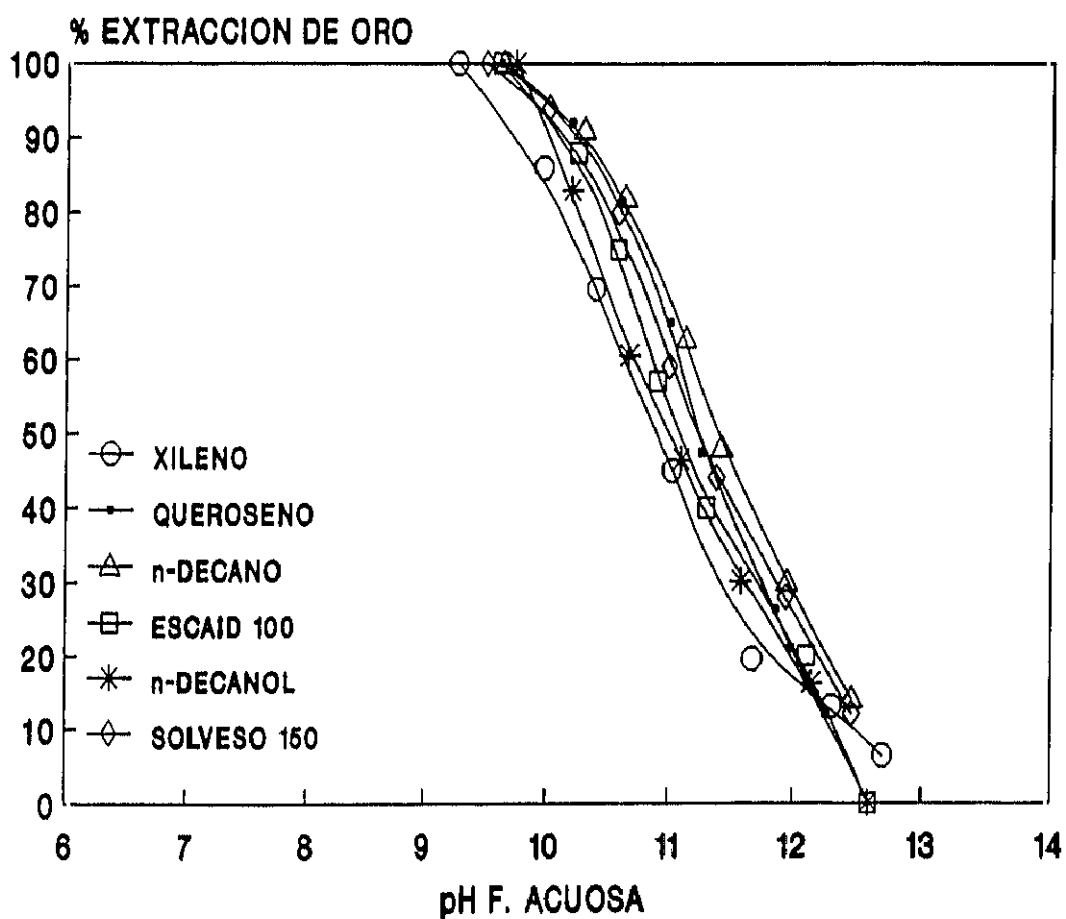


Figura 5.11. Influencia del diluyente de la fase orgánica sobre la extracción de oro por la mezcla sinérgica P81R/C923.

**Tabla 5.3.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción de la Figura 5.11.

DILUYENTE	$pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
Xileno	10,85	-
n-Decanol	10,90	0,05
Escaid 100	11,10	0,25
Solveso 150	11,20	0,35
Queroseno	11,25	0,40
n-Decano	11,40	0,55

Aunque la diferencia en los valores de  $pH_{50}$  no es muy grande, se puede deducir que en el presente sistema de extracción, el cambio de diluyente de la fase orgánica tiene una influencia sobre la extracción de oro (I), de forma que con aquellos diluyentes que presentan un valor de la constante dieléctrica más bajo, como es el n-decano, el oro es extraído a valores de pH más alcalinos. Sin embargo, los resultados obtenidos no permiten correlacionar fácilmente la variación en la extracción de oro respecto a las propiedades de los diluyentes.

#### 5.2.6. Efecto salino.

Como se ha mencionado, el tipo y la concentración de las especies aniónicas presentes en la fase acuosa afectan a la extracción de los metales por algunos agentes de extracción.

Se ha estudiado cómo afectan distintas sales presentes en la disolución acuosa sobre la extracción de oro (I) en medio cianuro por la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923. El estudio se ha llevado a cabo realizando ensayos de extracción en los cuales se han equilibrado fases orgánicas compuestas por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% y Cyanex 923 10% v/v en xileno, y fases acuosas cuya concentración en oro (I) era de 20 ppm y distintas sales, en la relación A/O de 1/1. Las sales ensayadas han sido NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCN, LiCl y Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en concentraciones de 0,01 M y 1 M.

En la Figura 5.12. se puede apreciar que cuando se añade NaCl a la disolución acuosa se produce un desplazamiento de las curvas de extracción hacia valores de pH más alcalinos, aumentando el valor del  $pH_{50}$ , es decir, la presencia de esta sal favorece la extracción. Este aumento es mayor cuando se añade una concentración de 0,01 M, que cuando se añade NaCl en concentración de 1 M.

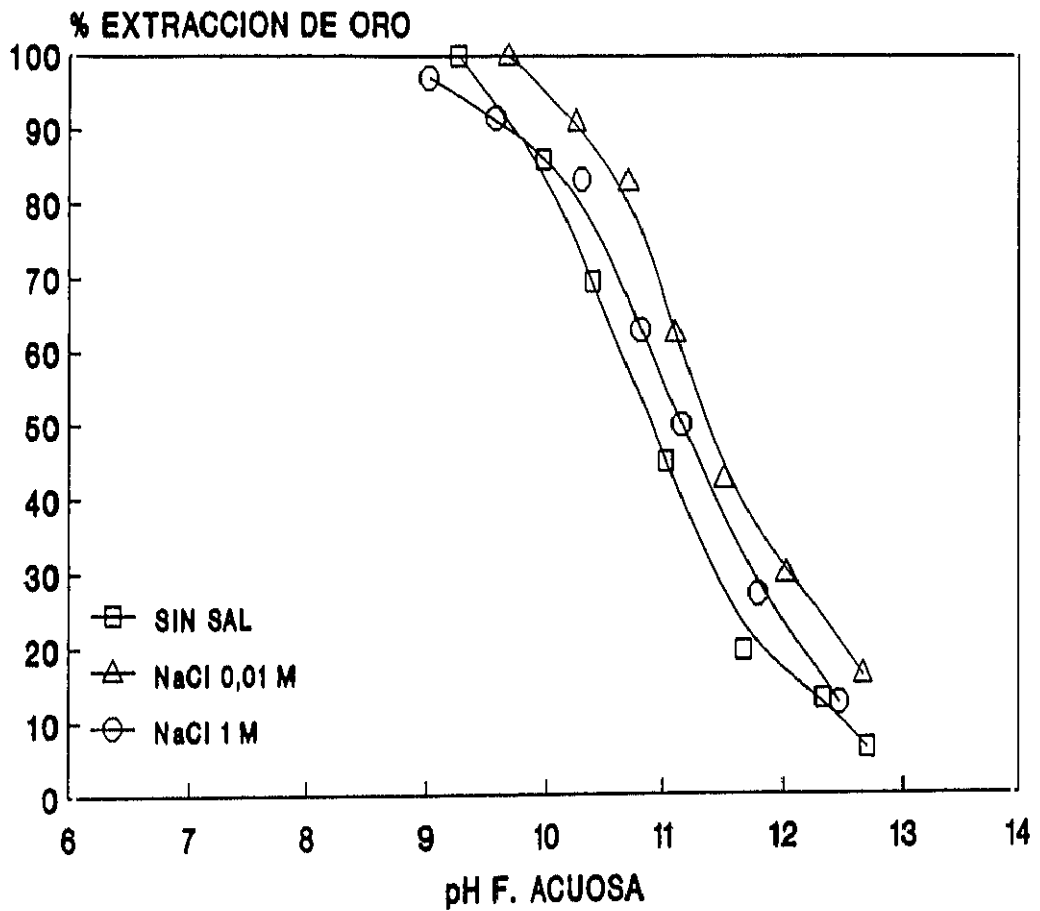
Un efecto semejante se produce cuando a la disolución acuosa se le añade  $Na_2SO_4$ , como puede observarse en la Figura 5.13., pero, en este caso, el desplazamiento de las curvas de extracción hacia la derecha aumenta al aumentar la concentración de la sal de 0,01 M a 1 M.

Como se observa en la Figura 5.14., al añadir NaCN a la disolución acuosa, también se produce un ligero aumento en el valor del  $pH_{50}$ , es decir, se favorece la extracción para concentraciones de la sal de 0,01 M.

También se ha estudiado cómo influye el cambio del catión de la sal, es decir, cómo afecta a la extracción de oro (I) en medio cianuro el cambio de NaCl y  $Na_2SO_4$  por LiCl y  $Li_2SO_4$ .

En la Figura 5.15. se observa que, de forma parecida a lo que ocurre al añadir NaCl a la disolución acuosa, la presencia de LiCl en la fase acuosa afecta a la extracción de oro (I); para concentraciones de la sal de 0,01 M, se produce un desplazamiento de la curva de extracción hacia valores de pH más alcalinos, pero, para concentraciones 1 M en esta sal, el efecto producido es menor que en el caso de concentraciones de la sal más bajas.

Sin embargo, cuando la sal presente en la disolución acuosa es el  $Li_2SO_4$ , se observa que el aumento de la concentración de la misma favorece la extracción de oro (I), como puede observarse en la Figura 5.16., y que el desplazamiento hacia valores de pH más alcalinos de las curvas de extracción es más acusado cuando se pasa de la concentración de 0,01 M a 1 M.



**Figura 5.12.** Influencia de la presencia de NaCl en la disolución acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla P81R/C923 10%/10% v/v en xileno.

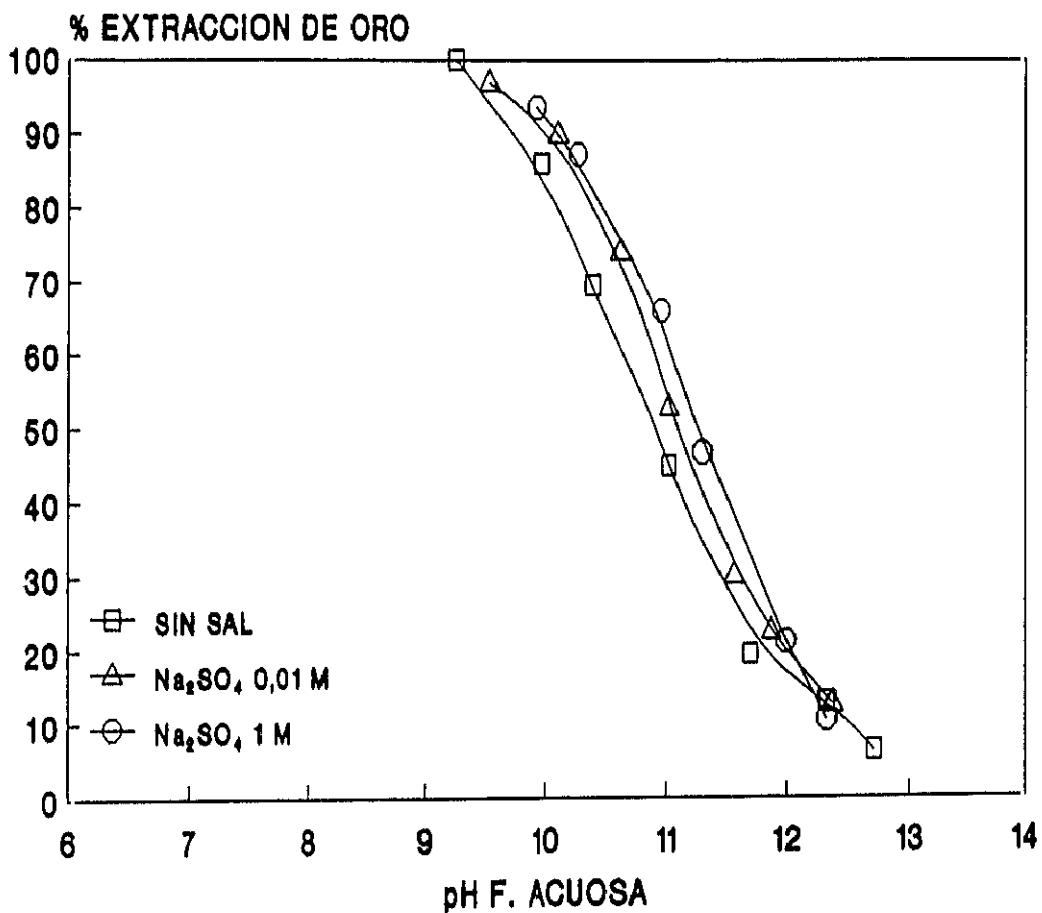


Figura 5.13. Influencia de la presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la disolución acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla P81R/C923 10%/10% v/v en xileno.

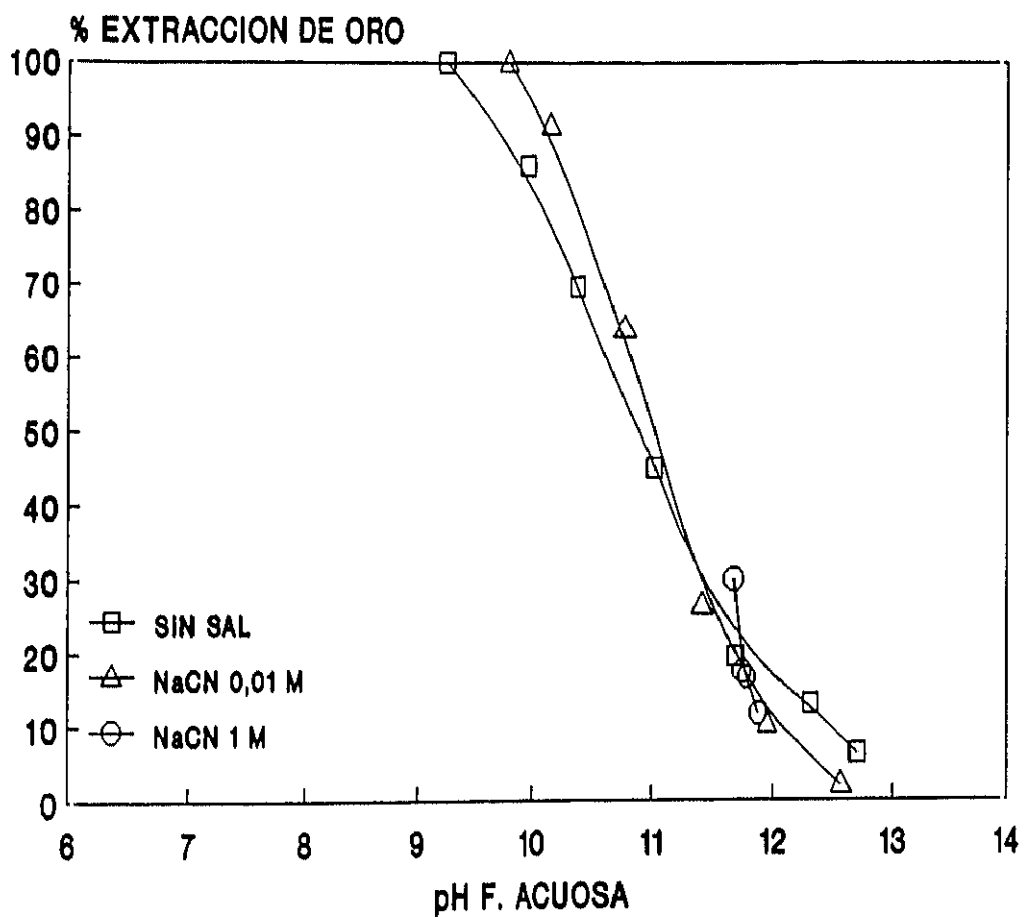


Figura 5.14. Influencia de la presencia de NaCN en la fase acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla P81R/C923 10%/10% v/v en xileno.

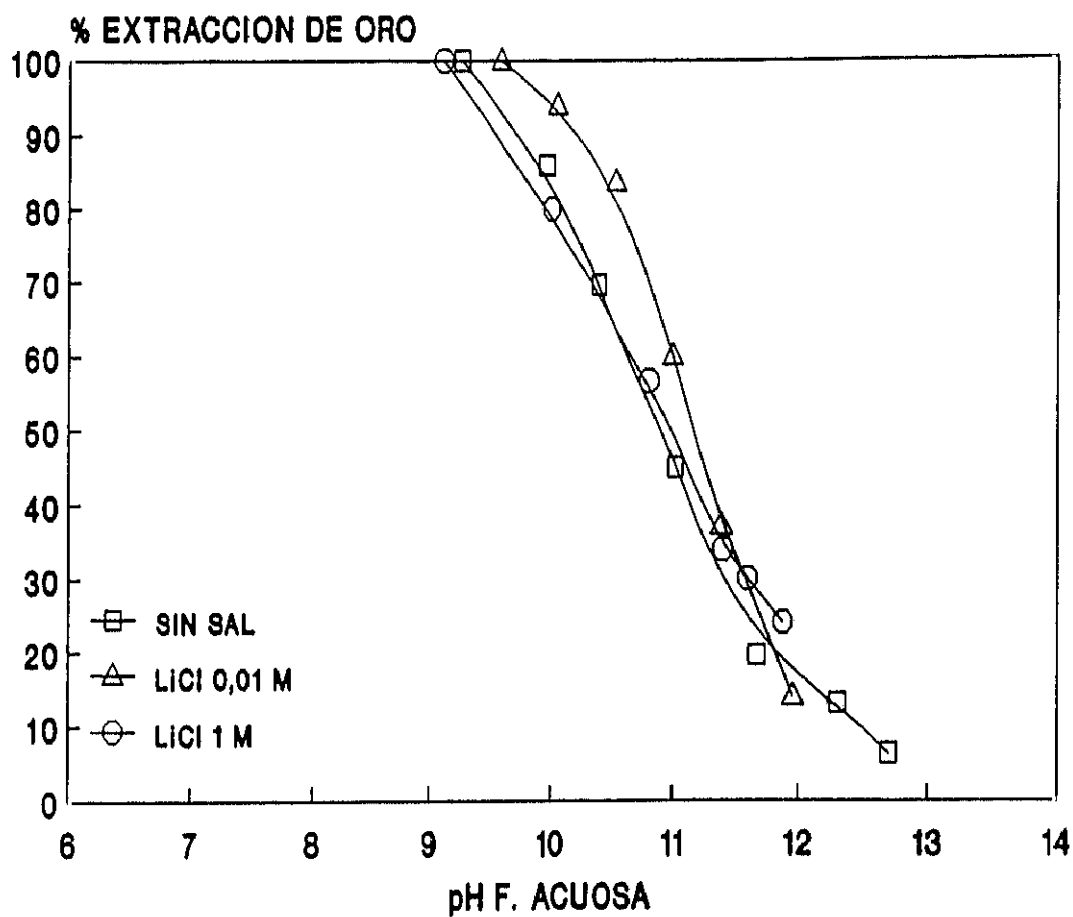


Figura 5.15. Influencia de la presencia de LiCl en la fase acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla P81R/C923 10%/10% v/v en xileno.



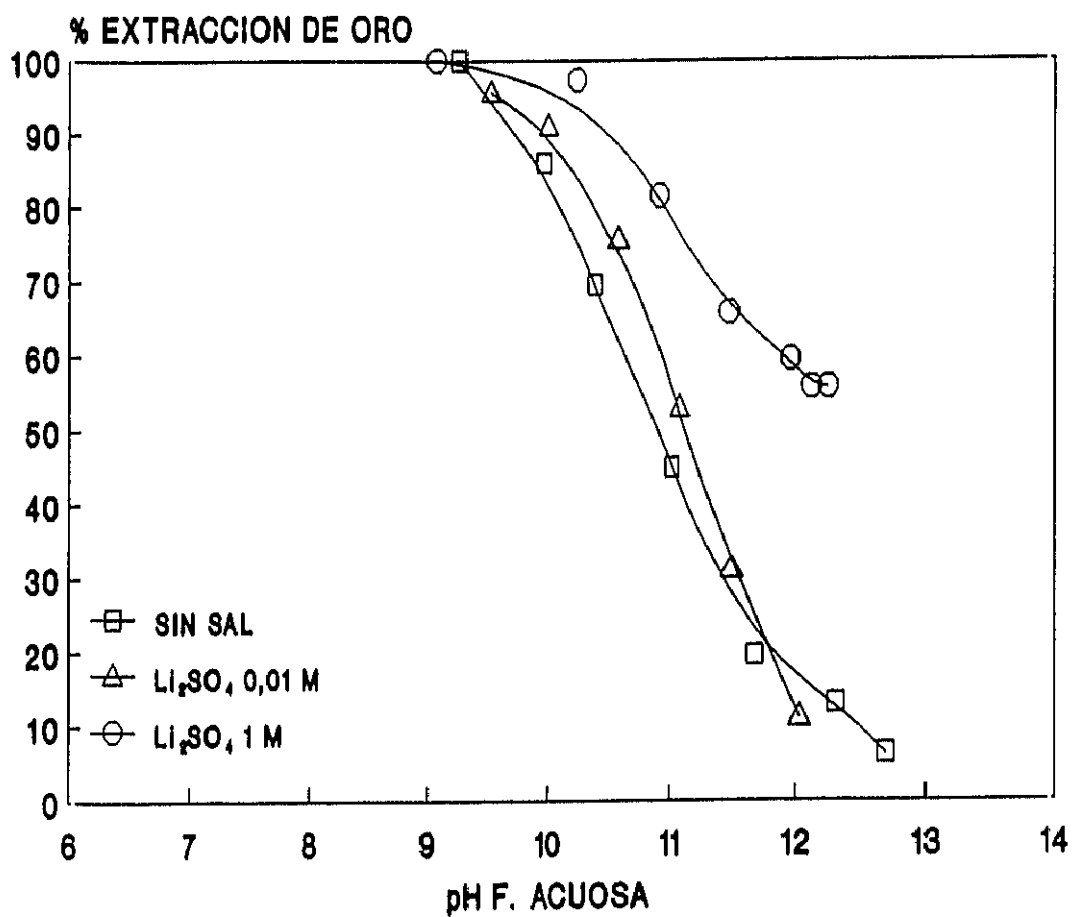


Figura 5.16. Influencia de la presencia de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en la fase acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla P81R/C923 10%/10% v/v en xileno.

Para dar una idea más global de cómo afectan estas sales y su concentración en la fase acuosa a la extracción, se han representado en las Figuras 5.17. y 5.18. las curvas correspondientes a las concentraciones de las sales : 0,01 M y 1 M, respectivamente. En ellas se puede observar que, para concentraciones de sal de 0,01 M, las sales que más afectan de manera positiva a la extracción de oro (I) en medio cianuro, mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923, son aquellas cuyos aniones son  $\text{Cl}^-$  y, en función de los cationes, se puede decir que la presencia de  $\text{Na}^+$  favorece más la extracción que la presencia de  $\text{Li}^+$ .

Para concentraciones de sal de 1 M no se sigue el mismo orden, ya que la presencia de aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  favorece más la extracción de oro y, por lo que respecta a los cationes de estas sales, la extracción se ve favorecida por la presencia del catión  $\text{Li}^+$ .

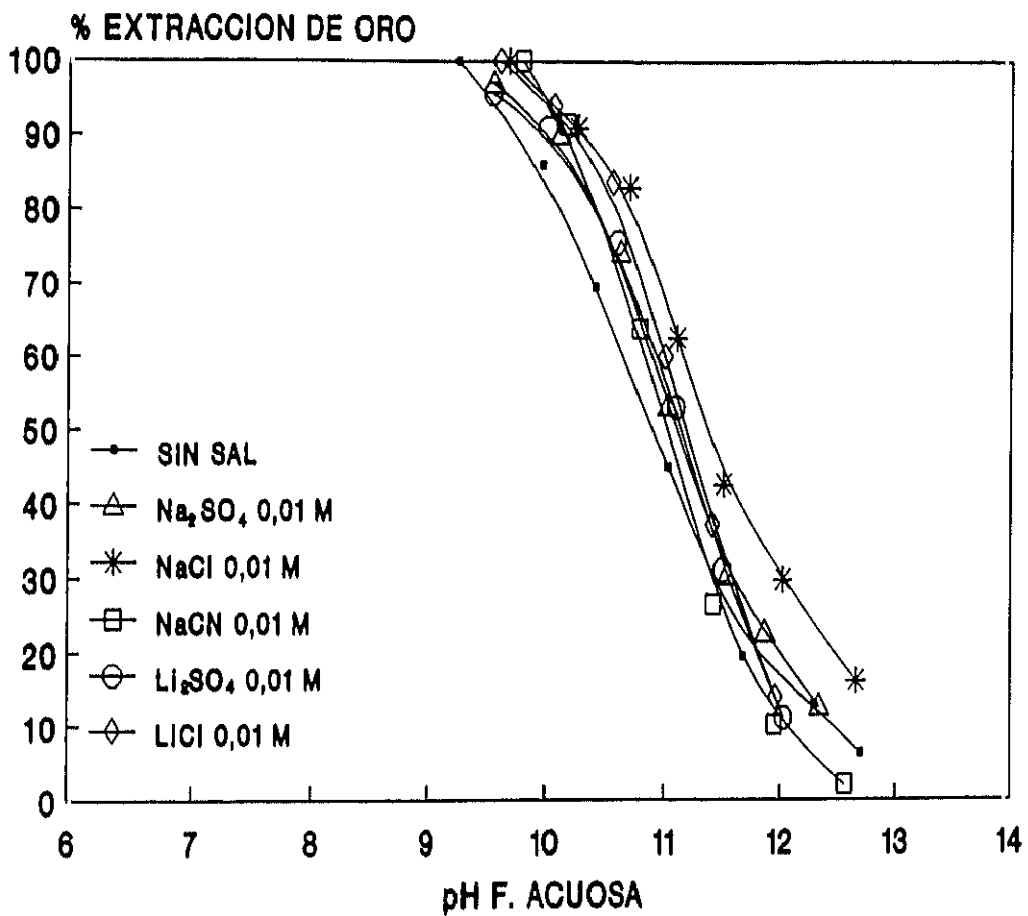
En la Tabla 5.4. se muestran los valores, obtenidos experimentalmente, de  $\text{pH}_{50}$  correspondientes a las distintas sales en función de sus concentraciones en la fase acuosa.

**Tabla 5.4.** Valores de  $\text{pH}_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción representadas en las Figuras 5.17. y 5.18.

SAL	$\text{pH}_{50}$	
	[SAL] = 0,01 M	[SAL] = 1 M
NaCl	11,20	11,00
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	10,90	11,30
NaCN	11,00	-
LiCl	10,95	10,80
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	10,90	> 12,00

(El  $\text{pH}_{50}$  correspondiente a la curva sin sal es de 10,85).

Por ello, para concentraciones de sal en la fase acuosa de 0,01 M el aumento de extracción sigue el orden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \approx \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{LiCl} < \text{NaCN} < \text{NaCl}$ .



**Figura 5.17.** Influencia de la presencia de las distintas sales, en concentraciones de 0,01 M, en la fase acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla P81R/C923.

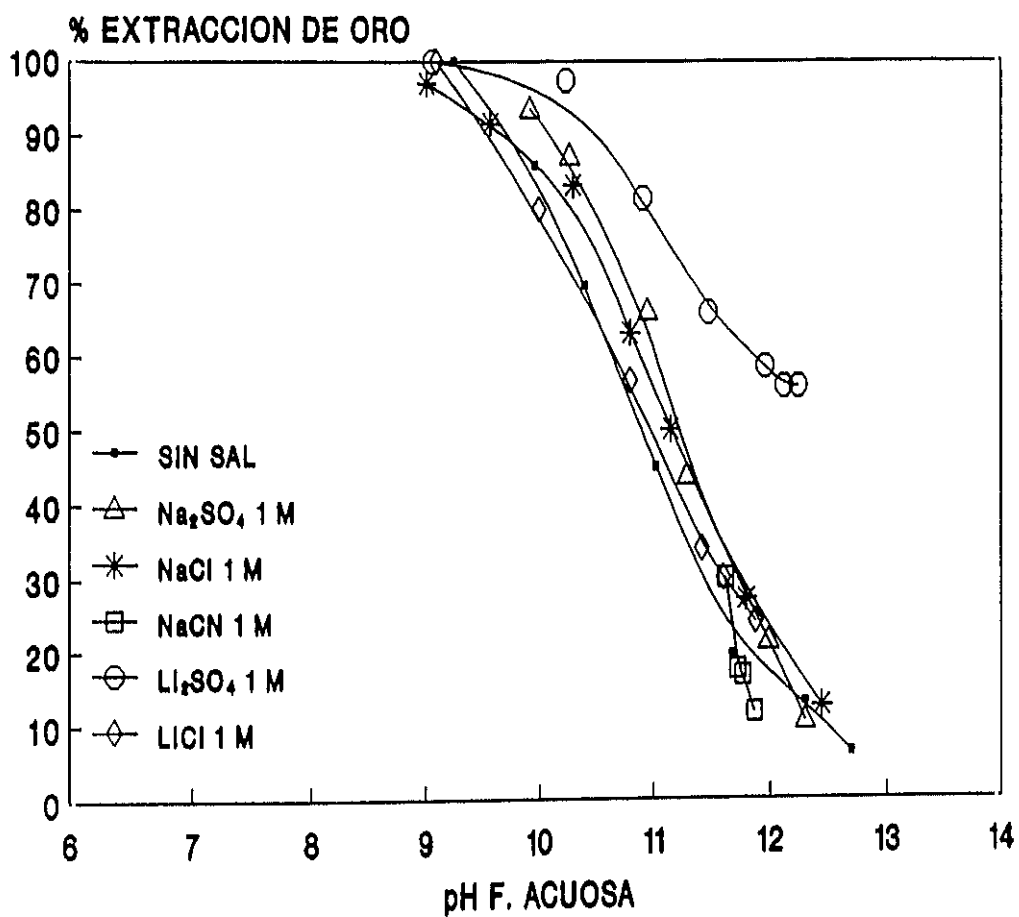


Figura 5.18. Influencia de la presencia de las distintas sales, en concentración de 1M, sobre la extracción de oro mediante la mezcla P81R/C923.

Cuando la concentración de sal en la fase acuosa es de 1 M, el orden de extracción es el siguiente:  $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{Li}_2\text{SO}_4$ .

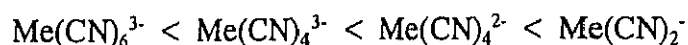
### 5.2.7. Extracción de distintos complejos metálicos cianurados .

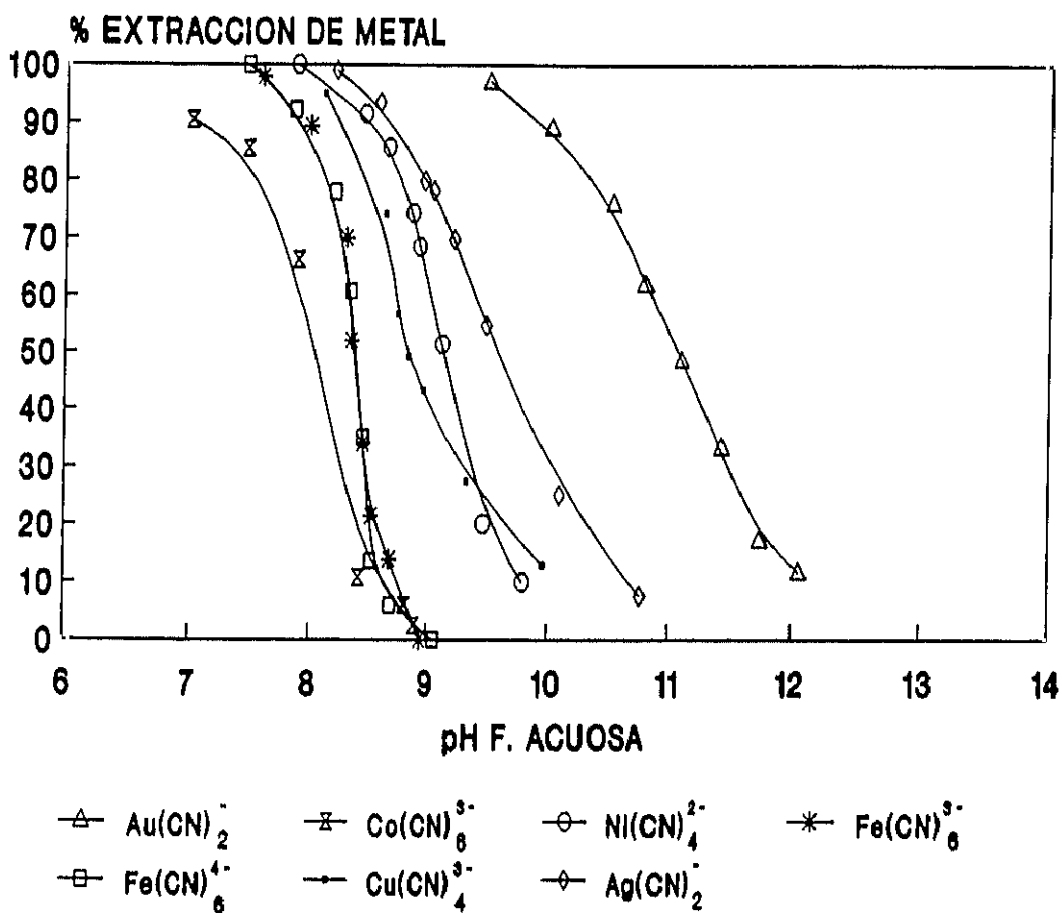
Como se ha indicado anteriormente, en el proceso de recuperación de oro mediante lixiviación en medio cianuro, este metal está acompañado de distintos metales que también forman complejos cianurados estables, además de otros aniones como  $\text{OH}^-$  e iones  $\text{CN}^-$  libres, propios de este medio de lixiviación. Todas estas especies aniónicas pueden ser extraídas por el correspondiente agente de extracción, por ello ha de hacerse un estudio de la extracción de estos sistemas, y ver si se puede recuperar selectivamente el oro.

Primeramente se realizó un estudio para ver si los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{CN}^-$  eran extraídos por la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923, en las mismas condiciones experimentales en las que se realizaron las extracciones de los complejos metálicos cianurados, comprobándose que dichos iones no son extraídos por la citada mezcla sinérgica.

Para estudiar la extracción de los distintos complejos metálicos cianurados se han realizado una serie de ensayos en los cuales se han equilibrado volúmenes iguales de fases orgánicas compuestas por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% y Cyanex 923 10% v/v en xileno, y fases acuosas cuya concentración en los distintos metales era de  $2,54 \cdot 10^{-4}$  M. El tiempo de agitación empleado fue de 10 minutos y la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ .

En la Figura 5.19. se ha representado el tanto por ciento de metal extraído frente al pH de la disolución acuosa. Como puede observarse en esta figura el orden de extracción de los distintos complejos metálicos cianurados, mediante la mezcla Primene 81R/Cyanex 923, sigue la secuencia:





**Figura 5.19.** Extracción de distintos complejos metálicos cianurados mediante la mezcla sinérgica P81R/C923 10%/10% v/v en xileno. Fase acuosa:  $2,54 \cdot 10^{-4}$  M de cada metal.

En se observa en la secuencia anterior, aquellos metales que forman complejos con un número de coordinación se extraen preferentemente a aquellos con número de coordinación mayor. Este orden es el mismo obtenido para otros sistemas metal-aminas terciarias de amonio cuaternario/Bases de Lewis (40)(101)(108).

Como se puede observar en la figura anterior, la curva correspondiente al complejo formado de oro está muy desplazada hacia la derecha, lo cual indica que se puede hacer una extracción selectiva de este metal en presencia de los demás complejos metálicos cianurados a pH alcalinos.

Cuando se hizo este mismo estudio, pero empleando como agente de extracción la amina terciaria Primene 81R, capítulo III, se observaba que las curvas de extracción correspondientes a los distintos complejos metálicos estaban muy próximas, no siendo posible en ese caso separar selectivamente el metal más valioso, el oro, del resto de los metales. En la Tabla 5.5 se muestran los valores de  $pH_{50}$  correspondientes a la extracción de los distintos complejos cianurados mediante la amina Primene 81R y la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923, también se muestra el  $\Delta pH_{50}$  referido a los valores obtenidos con la amina terciaria.

**Tabla 5.5.** Valores de  $pH_{50}$  obtenidos mediante la mezcla sinérgica P81R/C923.

COMPLEJO METALICO	PRIMENE 81R $pH_{50}$	P81R/C923 $pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
$Au(CN)_2^-$	9,00	11,70	2,70
$Ag(CN)_2^-$	8,00	9,50	1,50
$Ni(CN)_4^{2-}$	8,40	9,15	0,75
$Cu(CN)_4^{3-}$	8,60	8,80	0,20
$Co(CN)_6^{3-}$	8,30	8,00	0,30
$Fe(CN)_6^{3-}$	8,10	8,40	0,30
$Fe(CN)_6^{4-}$	8,20	8,40	0,20

Como puede observarse en esta tabla la utilización de la mezcla sinérgica produce un incremento del  $\text{pH}_{50}$  correspondiente a la curva de extracción de oro de casi tres unidades de pH, lo cual permite la extracción de oro (I) de disoluciones cianuradas a pH alcalinos y, lo que es más importante, la extracción selectiva del mismo respecto a otros complejos metálicos cianurados que puedan existir en la disolución acuosa.

También se deduce que el incremento del valor del  $\text{pH}_{50}$  tiende a ser mayor cuanto menor es el número de coordinación del correspondiente complejo cianurado. El factor más importante que parece controlar el orden de extracción de los complejos cianurados mediante esta mezcla sinérgica, es la carga del anión  $\text{Me}(\text{CN})_m^{n-}$ . Así, la extracción de los complejos que presentan una carga mayor sólo está ligeramente influenciada,  $\Delta\text{pH}_{50}$  menor, mientras que la extracción de los complejos cianurados con una carga menor está más influenciada,  $\Delta\text{pH}_{50}$  mayor, por lo tanto, los complejos como el  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ven favorecida su extracción por mezclas sinérgicas como la empleada en esta memoria de Tesis Doctoral.

En el caso de aniones que presentan la misma carga, por ejemplo el  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y el  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , los aniones mayores como el  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  se extraen preferentemente a los más pequeños, en este caso el  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ; esta misma tendencia ha sido encontrada en el caso de la extracción de complejos cianurados mediante otras aminas (40) y sales de amonio cuaternario (108).

#### **5.2.8. Curvas de extracción de oro (I) con la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 923.**

Se ha obtenido una serie de isotermas de equilibrio para el presente sistema de extracción. La temperatura de trabajo elegida ha sido de  $20^\circ\text{C}$ , ya que es con esta temperatura con la que mejores resultados de extracción se obtienen.

Los ensayos se han realizado agitando volúmenes iguales de fases acuosas y orgánicas durante 10 minutos. Las fases acuosas contenían concentraciones variables de oro (I),



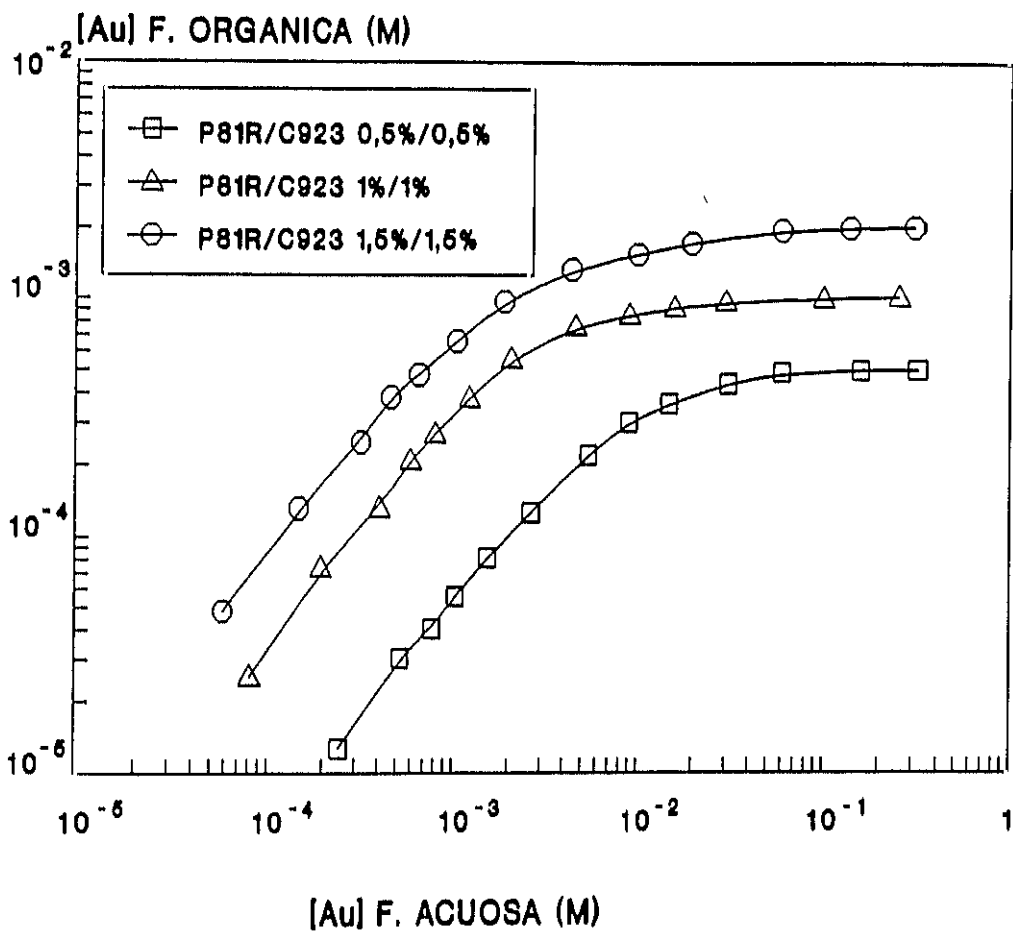
mientras que las fases orgánicas contenían Primene 81R y Cyanex 923 en siguientes concentraciones: 0,5%/0,5%, 1%/1% y 1,5%/1,5% v/v en xileno, además contenían, en todos los casos, iso-decanol siendo la cantidad añadida de este la mitad de la concentración de Primene 81R expresada en % en volumen, ya que se ha demostrado que para la correcta separación de fases en la extracción de oro (I) por la amina es necesario la adición del modificador.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.20. donde se ha representado la concentración de oro, expresada en mol/litro; de la fase acuosa equilibrada frente a la concentración de oro en la fase orgánica.

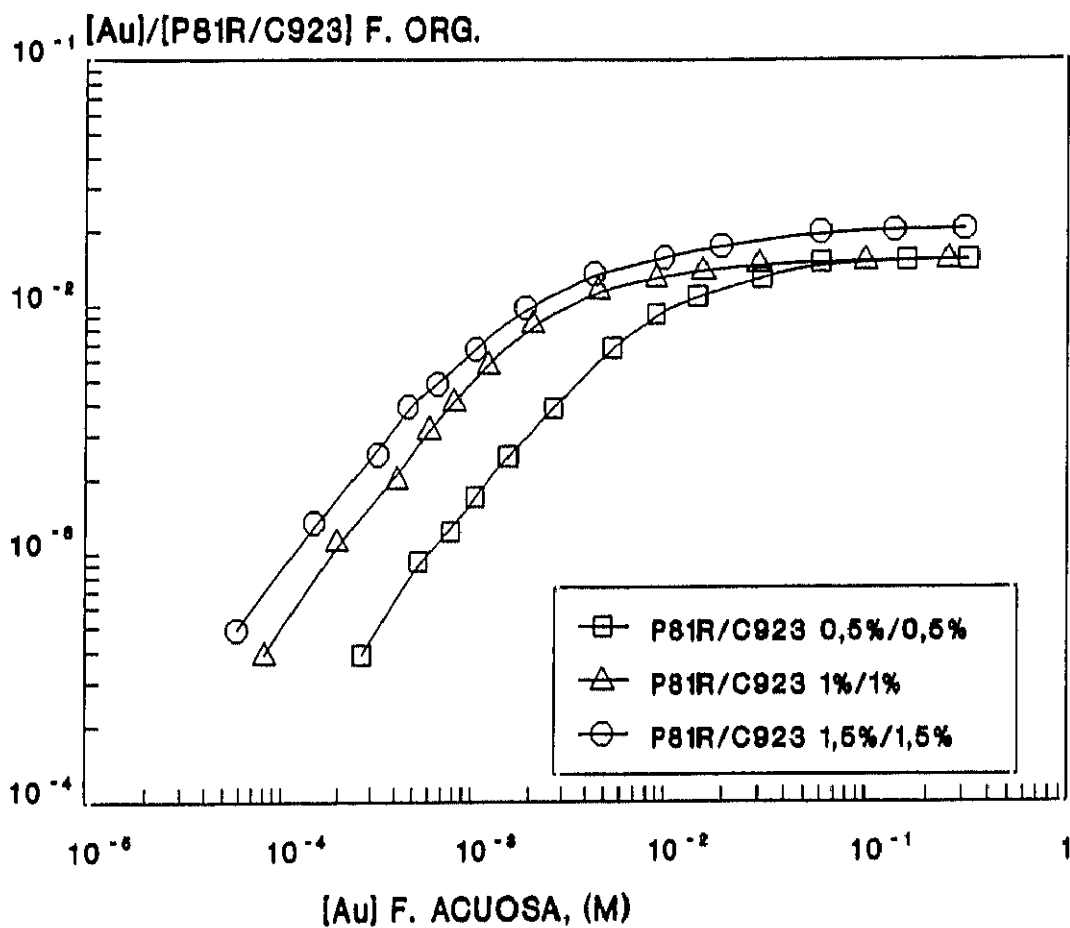
Las correspondientes isotermas de extracción muestran que para las concentraciones de oro más bajas se obtiene un aumento lineal de la concentración de este ion metálico en la fase orgánica, en esta zona, las pendientes de las isotermas de extracción alcanzan un valor próximo a uno, en todos los casos.

Cuando se satura la fase orgánica, la concentración de oro (I) en esta fase es proporcional a la concentración de la mezcla sinérgica empleada, es decir, que en esta zona de saturación la relación de concentraciones expresada en mol/litro entre la mezcla sinérgica formada por la amina Primene 81R y el Cyanex 923, y el oro (I) en esta fase es prácticamente constante.

Si se representa la relación molar entre la concentración de oro (I) en la fase orgánica y la concentración total de la mezcla sinérgica frente a la concentración de oro (I) en la fase acuosa, se obtiene la Figura 5.21., en la que se puede observar que el límite de esta relación tiende a un valor del orden de  $1,5 \cdot 10^{-2}$ , para el caso de las dos concentraciones orgánicas inferiores, y de  $\approx 2 \cdot 10^{-2}$  para el caso de una mezcla sinérgica con concentraciones de 1,5% v/v para cada uno de los dos componentes de la misma, amina y óxido de fosfina.



**Figura 5.20.** Isothermas de extracci3n de oro (I) en medio cianuro obtenidas mediante la mezcla sin6rgica Primene 81R/Cyanex 923 disuelta en xileno.



**Figura 5.21.** Variación de la relación molar de las concentraciones de oro (I) en la fase orgánica y la concentración total de la mezcla sinérgica P81R/C923, frente a la concentración de oro en la fase acuosa.

### 5.2.9. Mecanismo de extracción de oro (I) mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/ Cyanex 923.

Suponiendo un mecanismo de extracción basado en la extracción de oro (I) mediante la amina solamente, como se ha descrito en el capítulo III de esta memoria, la mezcla sinérgica formada por la amina y el óxido de fosfina extraerá al oro según la reacción general:



ecuación donde  $RNH_2$  representa la amina y  $R_3PO$ , de una forma general, al agente de extracción Cyanex 923.

De esta ecuación se deduce que:

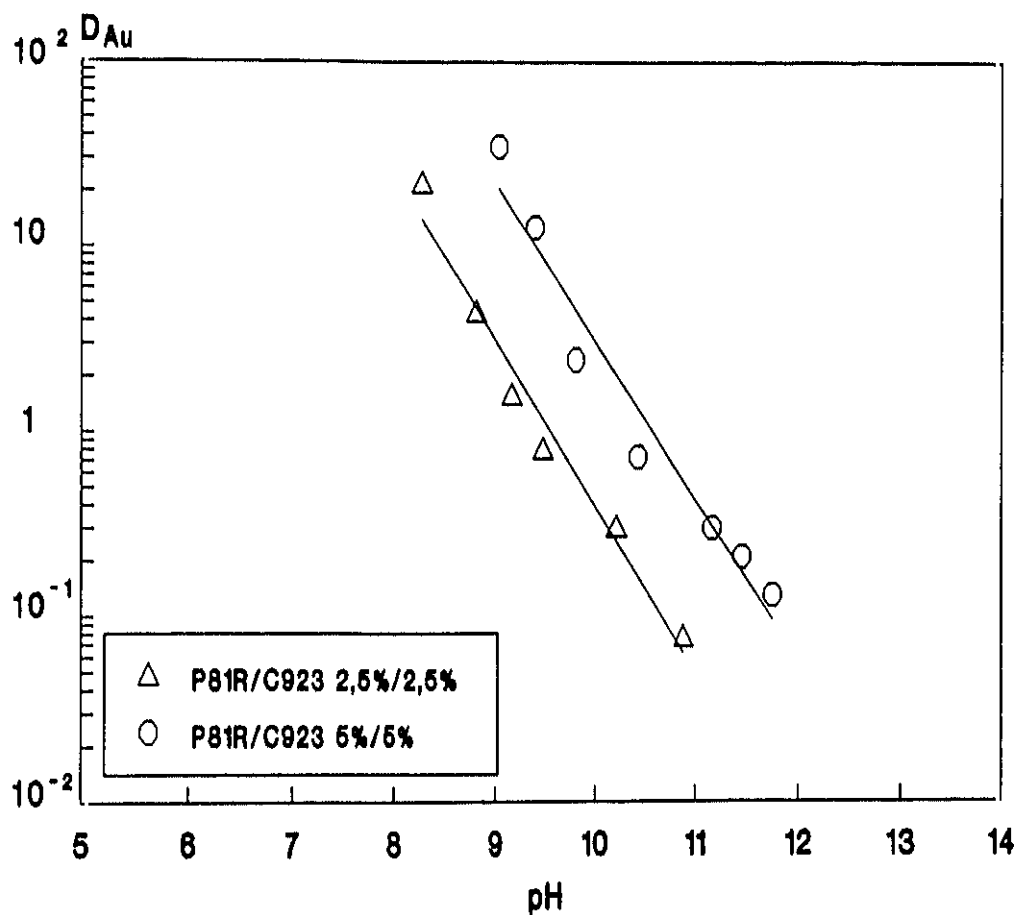
$$K = \frac{[RNH_3^+ Au(CN)_2^- R_3PO]_{org}}{[RNH_2]_{org} [H^+]_{ac} [Au(CN)_2^-]_{ac} [R_3PO]_{org}} \quad [5.3]$$

y de esta se deduce que:

$$\log D_{Au} = \log K - pH + \log [RNH_2]_{org} + \log [R_3PO]_{org} \quad [5.4]$$

pudiéndose evaluar los coeficientes correspondientes a partir de los datos experimentales obtenidos.

Si se representa el valor del coeficiente de distribución frente al pH, para distintas concentraciones de la mezcla sinérgica, se obtiene la Figura 5.22.. A partir de estos valores se deduce que las pendientes son -0,96 y -0,90 para las concentraciones de la mezcla sinérgica de 2,5% y 5% v/v, respectivamente; estos valores corresponden al coeficiente del pH y, como se observa, son muy próximos a -1, según se deduce de la ecuación [5.4].



**Figura 5.22.** Variación del coeficiente de distribución frente al pH, para la extracción de este metal mediante distintas concentraciones de la mezcla sinérgica. [Au] inicial:20 ppm.

P81R/C923 2,5% v/v		P81R/C923 5% v/v	
pH	$D_{Au}$	pH	$D_{Au}$
8,27	21,88	9,03	43,70
8,80	4,37	9,39	12,70
9,16	1,56	9,80	2,44
9,47	0,79	10,42	0,73
10,21	0,30	11,16	0,30
10,88	0,076	11,45	0,21
		11,75	0,13
$r^2: 0,974$		$r^2: 0,950$	

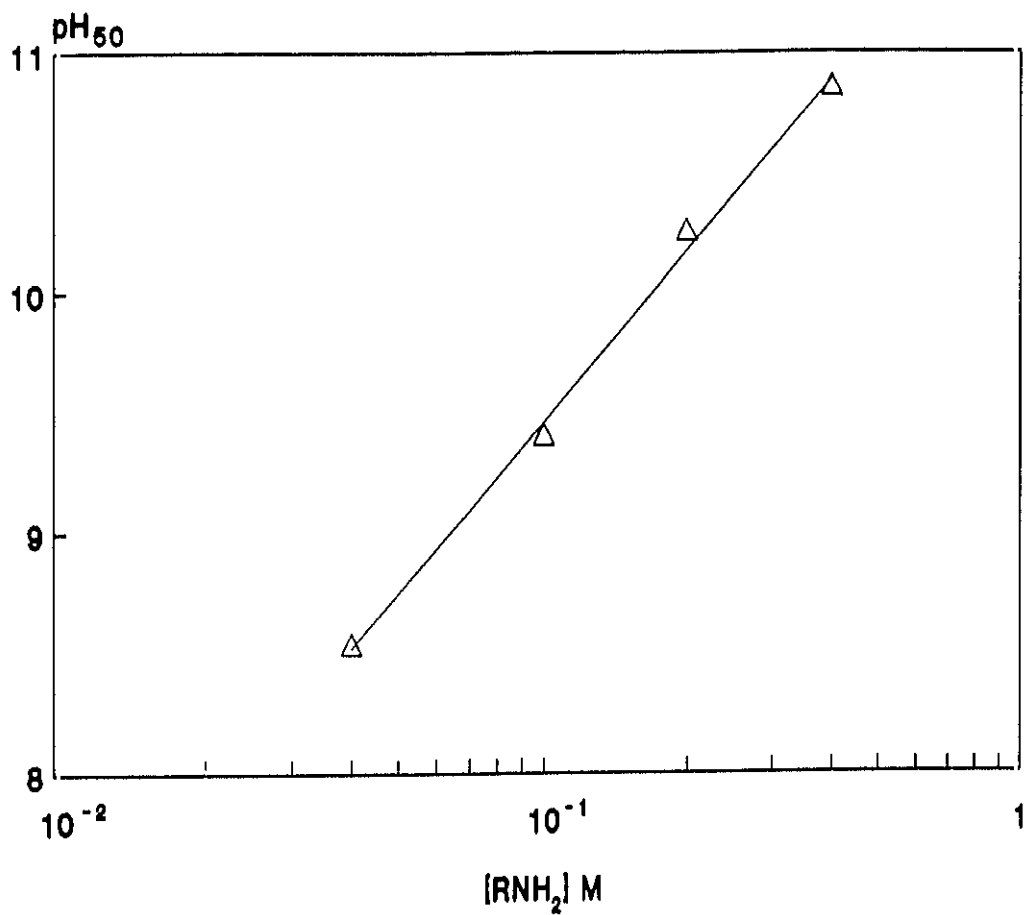
Cuando el valor del coeficiente de distribución es 1,  $\log D_{Au} = 0$ , y el  $pH = pH_{50}$ , una representación de los correspondientes valores de  $pH_{50}$  frente a los valores de  $\log[RNH_2]$  o  $\log[R_3PO]$  permitirá conocer los correspondientes coeficientes estequiométricos para estas dos especies, según la expresión:

$$pH_{50} = \log K + \log[RNH_2]_{org} + \log[R_3PO]_{org} \quad [5.5]$$

deducida a partir de la ecuación anterior.

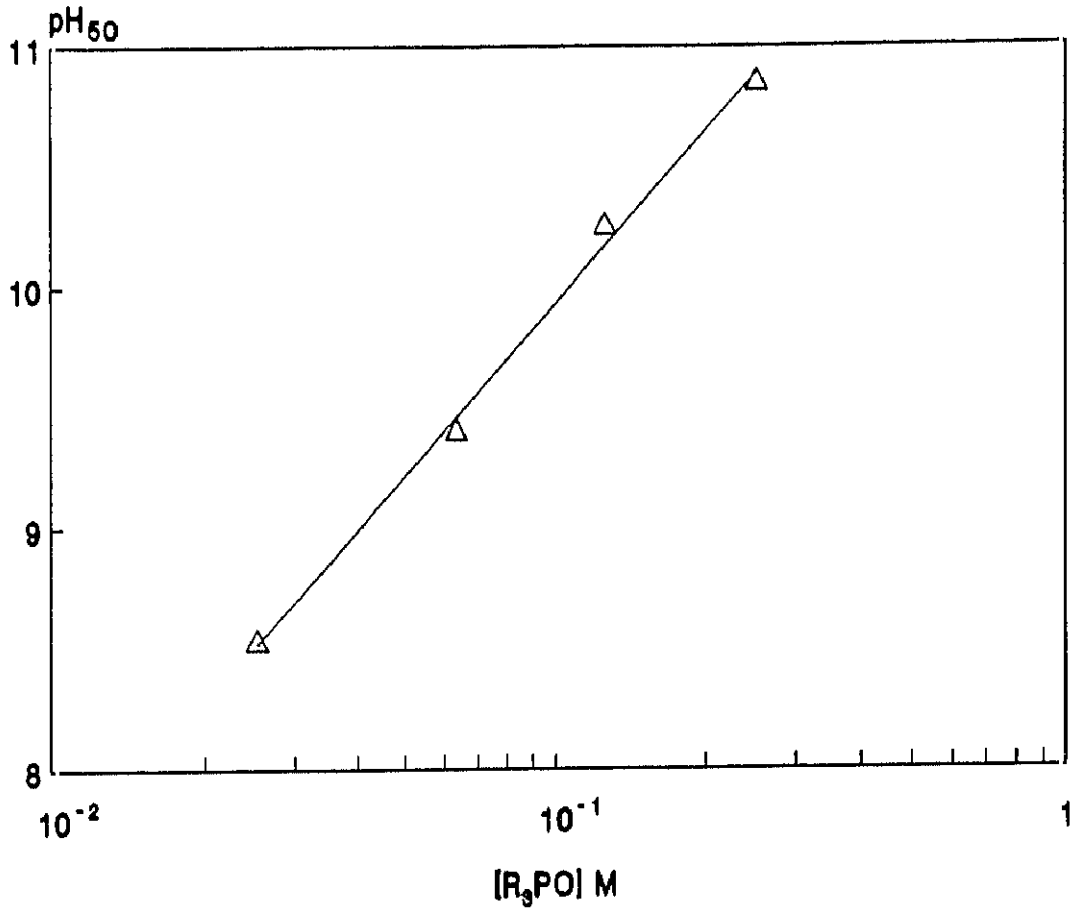
La Figura 5.23. representa la relación entre el valor del  $pH_{50}$  y el correspondiente valor de  $\log[RNH_2]$ , observándose que el valor de la pendiente es próximo a 2,5, valor que es superior al esperado según la ecuación [5.2], por lo que se deduce que la especie extraída en la fase orgánica está solvatada por amina libre, tal y como se ha demostrado para la extracción de oro (I) mediante esta amina solamente.

En el caso del Cyanex 923, esta representación Figura 5.24. permite deducir que el valor de la pendiente es también próximo a 2,5, indicando nuevamente que la estequiometría respecto al óxido de fosfina no es la supuesta según la ecuación [5.2].



**Figura 5.23.** Variación del valor del  $pH_{50}$  frente a la concentración de amina Primene 81R, para la extracción de oro mediante la mezcla sinérgica.  $[Au]$  inicial: 20 ppm.

$[RNH_2]$ M	$pH_{50}$
0,04	8,53
0,10	9,40
0,20	10,25
0,40	10,85
$r^2: 0,996$	



**Figura 5.24.** Variación del valor del pH<sub>50</sub> frente a la concentración de Cyanex 923, para la extracción de oro mediante la mezcla sinérgica. [Au] inicial: 20 ppm.

[R <sub>3</sub> PO] M	pH <sub>50</sub>
0,025	8,53
0,063	9,40
0,126	10,25
0,253	10,85
r <sup>2</sup> : 0,996	

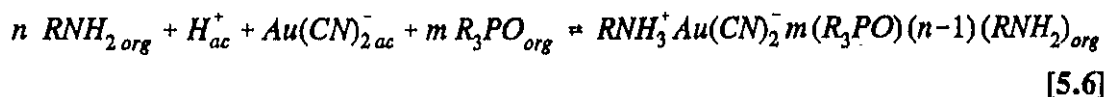


Para un valor de pH fijo, es posible conocer la relación entre el coeficiente de distribución del oro y las concentraciones de amina o del derivado organofosforado y, por tanto, conocer también los valores correspondientes de estos coeficientes.

A partir de los datos de extracción, se obtienen las Figuras 5.25. y 5.26., en las que se ha realizado esta representación para el caso de la amina y del Cyanex 923, respectivamente.

Se observa, en estas figuras, que se obtiene en cada caso un valor de las pendientes próximo a 2,5, similar al obtenido anteriormente, por lo que es razonable asignar en este caso que el coeficiente, tanto para la amina Primene 81R como para el Cyanex 923, tiene un valor de 2 a 3.

Teniendo en cuenta estos resultados, se propone que la reacción global de extracción de oro (I) en medio cianuro mediante la mezcla sinérgica formada por la amina Primene 81R y el derivado organofosforado neutro Cyanex 923, responde al mecanismo:



donde, como se observa, el complejo extraído está solvatado por la amina en forma libre y probablemente por agua. Como se ha mencionado, los valores de los coeficientes n y m, correspondientes a la amina y el Cyanex 923, respectivamente, presentan un valor entre 2 y 3 en cada caso.

Aunque este mecanismo de extracción representa al Cyanex como un solo compuesto, ya se ha mencionado que en realidad este derivado organofosforado comercial está formado por cuatro óxidos de fosfina, por lo que es muy probable que la contribución de cada uno de ellos, respecto a la extracción de oro y, por lo tanto, a la estequiometría de la reacción, sea distinta, no pudiéndose deducir una estequiometría definida.

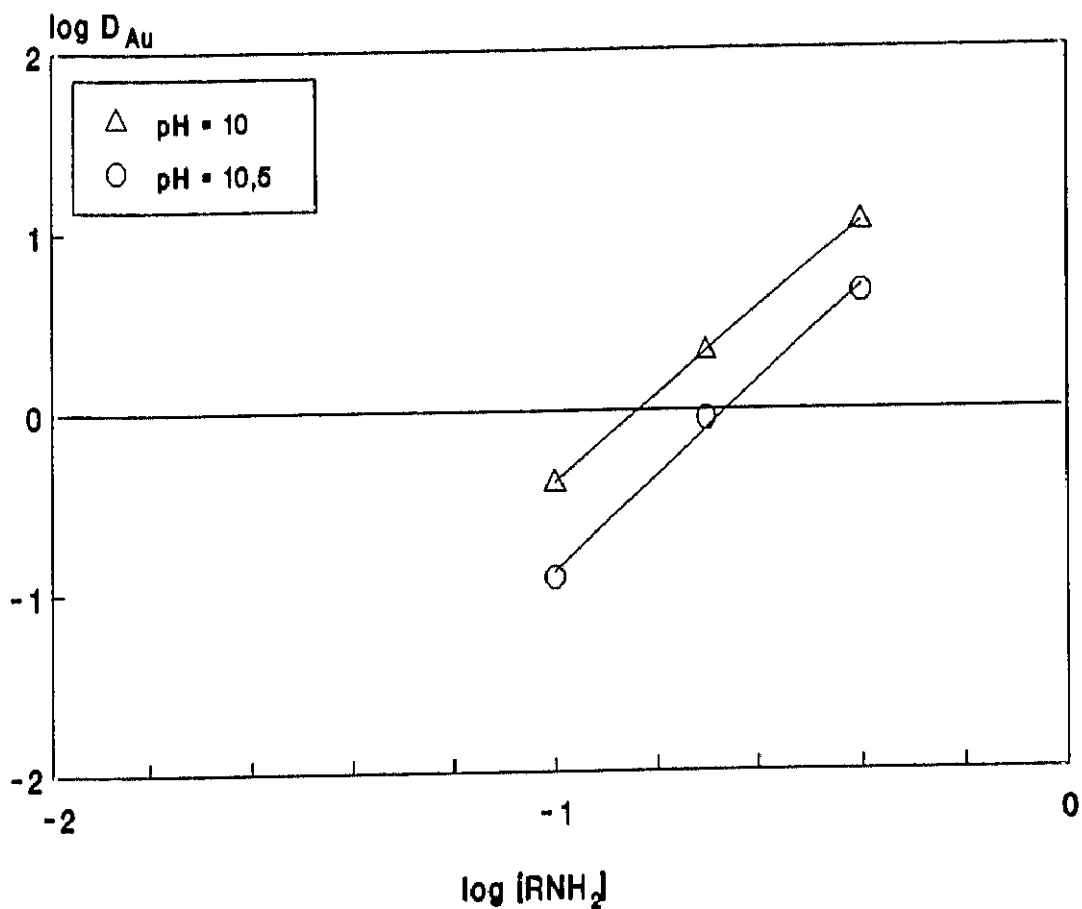
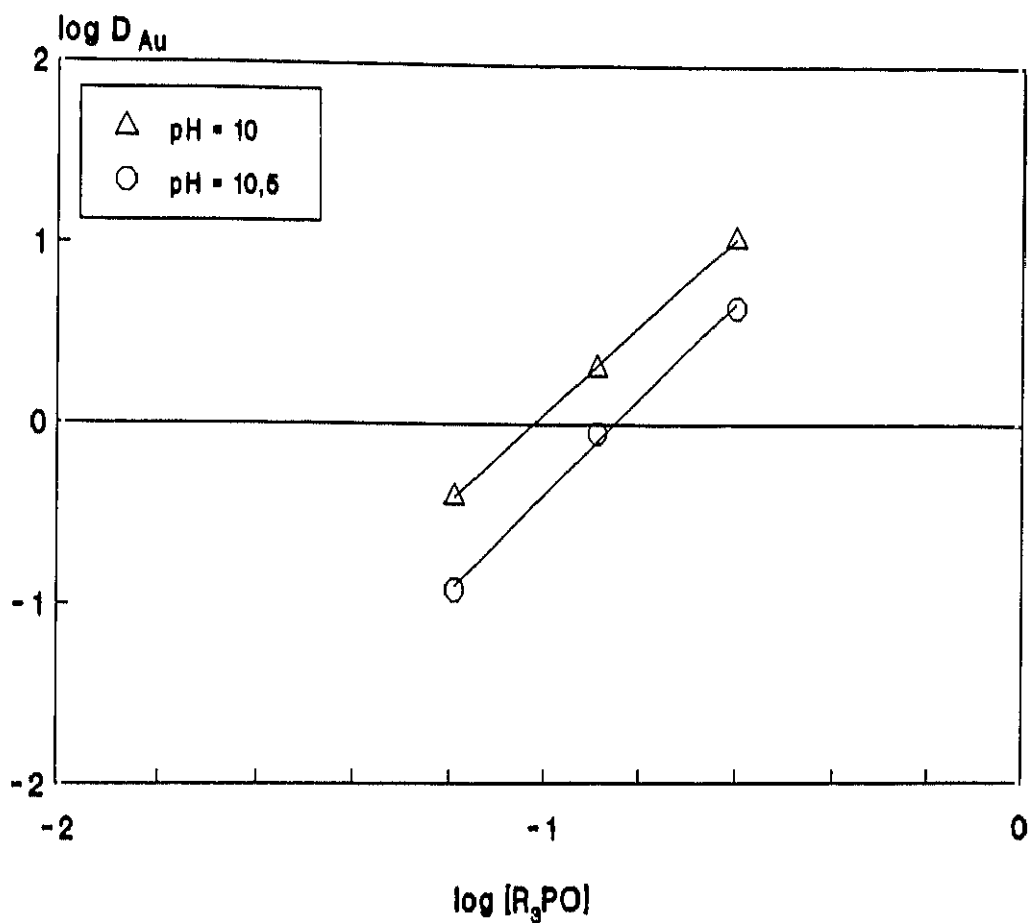


Figura 5.25. Variación del coeficiente de distribución del oro frente a la concentración de amina, para extracciones de metal llevadas a cabo con la mezcla sinérgica a pH constante. [Au] inicial: 20 ppm.

$\log [RNH_2]$	$\log D_{Au}$	
	pH=10	pH=10,5
-1	-0,4	-0,92
-0,7	0,32	-0,05
-0,4	1,04	0,650
	$r^2: 1$	$r^2: 0,996$



**Figura 5.26.** Variación del coeficiente de distribución del oro frente a la concentración de Cyanex 923, para extracciones llevadas a cabo con la mezcla sinérgica a pH constante. [Au] inicial: 20 ppm.

log[R <sub>3</sub> PO]	logD <sub>Au</sub>	
	pH=10	pH=10,5
-1,19	-0,4	-0,92
-0,89	0,32	-0,05
-0,60	1,04	0,65
	r <sup>2</sup> : 0,999	r <sup>2</sup> : 0,988

El espectro infrarrojo del derivado organofosforado Cyanex 923 se muestra en la Figura 5.27.; se ha obtenido a partir del compuesto sin diluir, empleando ventanas de ZnSe de espesor variable, hasta 6 mm. El espectro muestra una banda a  $1140\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de estiramiento del enlace  $\text{P}=\text{O}$  de los óxidos de fosfina que forman el Cyanex 923; esta asignación se ha realizado en base a los datos descritos para otros derivados organofosforados neutros, como son el Tributíl fosfato, el Dibutílbutíl fosfonato y algún óxido de fosfina (37)(57)(97)(104)(109,110); en estos casos se observa un desplazamiento de la frecuencia, atribuible al enlace  $\text{P}=\text{O}$ , hacia números de onda menores, a medida que va aumentando el número de enlaces C-P respecto al de enlaces O-P en estos derivados organofosforados. Para los tres compuestos mencionados anteriormente, estas aparecen a  $1280, 1245$  y  $1193\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Las bandas que aparecen en la zona comprendida entre  $3000$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ , se pueden atribuir a las distintas vibraciones de las cadenas alquílicas asociadas al grupo  $\text{P}=\text{O}$  de los óxidos de fosfina (95,96). Así mismo, sobre  $3650\text{ cm}^{-1}$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$ , aparecen dos bandas que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento antisimétrica y simétrica del grupo OH del agua asociada a los derivados organofosforados; la banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$  también se asocia al agua y es característica de la presencia de agua en el compuesto (97). La presencia de estas dos bandas en el espectro indica que el Cyanex 923, bien en el proceso de fabricación o bien durante el almacenamiento, absorbe una determinada cantidad de agua.

El espectro de una fase orgánica cargada con oro,  $5,1\text{ g/l}$ , se muestra en la Figura 5.28. La fase orgánica es el resultado de la extracción de una disolución acuosa que contenía  $5,15\text{ g/l}$  de este metal, mediante una fase orgánica que contenía amina Primene 81R 30% ( $1,2\text{ M}$ ), Cyanex 923 30% ( $0,76\text{ M}$ ) e iso-decanol 15% v/v en xileno. Estas elevadas concentraciones se eligieron para aumentar la absorción de los distintos grupos funcionales, especialmente el grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  asociado al anión  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

El espectro muestra una banda a  $2140\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de este grupo CN asociado al oro (37)(40)(97); no se observa ningún desplazamiento de esta frecuencia

respecto a la descrita para este anión solamente, por lo que se deduce que en este caso no existe una interacción específica entre el anión  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y la mezcla sinérgica formada por la amina y el óxido de fosfina, puesto que cualquier cambio en la coordinación del oro, bien por complejación con el grupo amino o con el grupo fosforilo, se hubiera manifestado en un desplazamiento de esta frecuencia.

Como ya se ha comentado en un capítulo anterior, este anión tiene poca tendencia a aumentar la coordinación (99). Este hecho también se deduce de la presencia en el espectro de una banda a  $1140\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a la vibración del enlace  $\text{P}=\text{O}$  del óxido de fosfina; comparando esta frecuencia con la obtenida para este grupo en el espectro de la Figura 5.27., se observa que no existe ningún desplazamiento de la misma que se pudiera atribuir a algún tipo de coordinación del derivado organofosforado, puesto que un hecho de esta naturaleza hubiera desplazado esta frecuencia hacia valores más bajos. Se ha encontrado un comportamiento similar en otros sistemas (37)(96).

Respecto al grupo amino de la mezcla sinérgica, no se puede hacer ninguna asignación efectiva de las bandas asociadas al mismo, puesto que la banda ancha que aparece en la región comprendida entre  $3500$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$  que pudiera ser atribuible a la vibración del enlace  $\text{N-H}$  asociada al grupo  $-\text{NH}_2$ , también es debida al agua contenida en la fase orgánica, bien como consecuencia del mecanismo de extracción o bien como el agua que acompaña al Cyanex 923, por lo tanto sólo se puede observar una banda ancha en esta zona.

De igual forma, tampoco se puede hacer una asignación de la banda atribuible a la vibración de deformación del enlace  $\text{N-H}$  del grupo amino, ni a la vibración del enlace  $\text{C-N}$  de este mismo grupo; estas bandas aparecerían en la zona de  $1650$ - $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1200$ - $1150\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, pero como en el caso anterior, aparecen junto a bandas debidas al agua, zona de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , y al enlace  $\text{P}=\text{O}$  del óxido de fosfina, zona de  $1140\text{ cm}^{-1}$ .

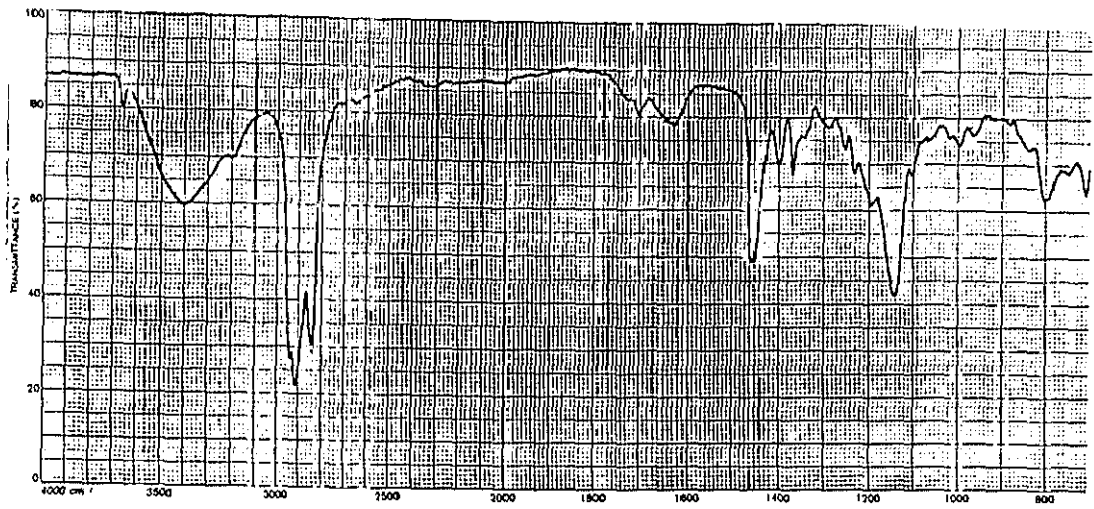


Figura 5.27. Espectro infrarrojo del óxido de fosfina comercial Cyanex 923. Ventanas de ZnSe.

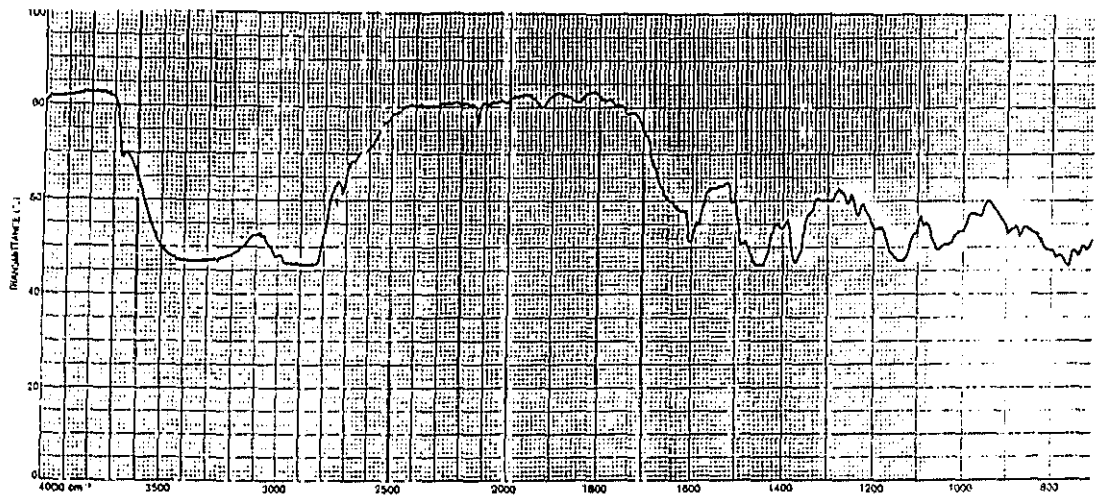


Figura 5.28. Espectro infrarrojo de una fase orgánica compuesta por la amina Primene 81R 30%, el óxido de fosfina Cyanex 923 30% e iso-decanol 15% v/v en xileno y cargada con 5,1 g/l de oro. Ventanas de ZnSe.

### 5.3. ESTUDIO DE LA REEXTRACCION DE ORO (I) EN EL SISTEMA DE EXTRACCION PRIMENE 81R/CYANEX 923.

Se puede definir la reextracción como la operación contraria a la extracción, es decir, el ion o iones metálicos se transfieren desde la fase orgánica a la fase acuosa; por lo tanto tiene lugar un cambio en el sentido del equilibrio respecto a la extracción.

Generalmente, en sistemas de extracción aniónicos o solvatantes, donde es necesario la presencia de sales o ácidos para que se produzca la extracción del metal, la reextracción con agua produce un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda. La estabilidad de las especies extraídas gobiernan el tipo y la concentración de la solución de reextracción requerida en cada caso (64).

En un principio, y para el presente sistema de extracción, se ensayaron como posibles disoluciones de reextracción: agua, disoluciones diluidas de ácido sulfúrico, hidróxido sódico y cianuro sódico; observándose que en este sistema, el agua y el ácido sulfúrico no reextraían al oro, por ello se eligieron como agentes de reextracción disoluciones de NaOH y NaCN.

El empleo de estos dos agentes de reextracción tiene la ventaja de que las disoluciones acuosas equilibradas resultantes de la etapa de reextracción podrían pasar directamente a una etapa de electrólisis, ya que en el caso del oro (I) ésta se realiza en medio cianuro (1).

Los ensayos de reextracción se han llevado a cabo utilizando una fase orgánica cargada, previamente, con 49 ppm de oro. Una vez elegidos los agentes de reextracción y sus concentraciones óptimas, las cuales fueron de  $10^{-2}$  M para el caso del NaCN y  $5 \cdot 10^{-2}$  M para el caso del NaOH, se estudiaron otras variables que pueden influir en esta etapa de reextracción, y que se describen a continuación.

### 5.3.1. Influencia de la temperatura en la reextracción de oro.

Al igual que en la etapa de extracción la temperatura puede tener gran influencia en la reextracción para algunos sistemas, por lo cual en la presente memoria de Tesis Doctoral se ha estudiado cómo influye esta variable en la reextracción de oro (I) en el sistema de extracción Primene 81R/Cyanex 923.

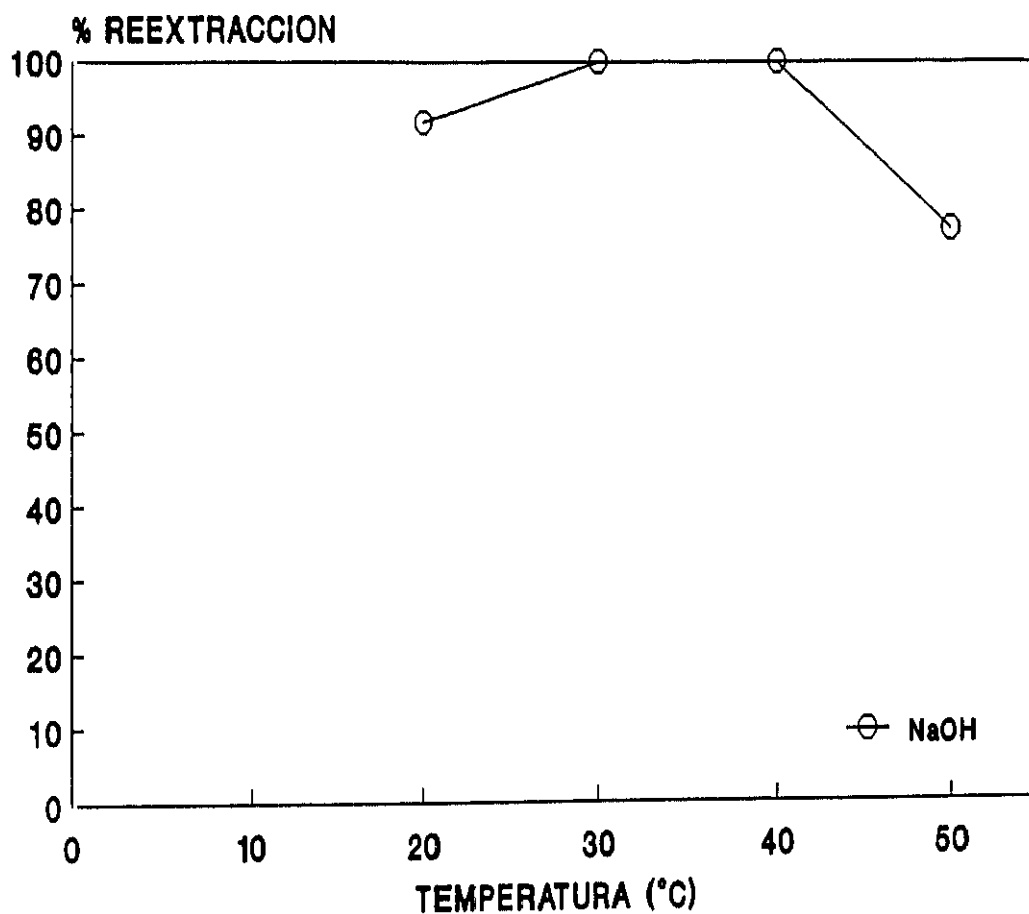
Este estudio se ha llevado a cabo equilibrando durante 10 minutos, volúmenes iguales de fases orgánicas cargadas con 49 ppm de oro, correspondientes a una fase orgánica inicial formada por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% y Cyanex 923 10% v/v en xileno. Como se ha indicado anteriormente se han ensayado dos disoluciones de reextracción: NaCN  $10^{-2}$  M y NaOH  $5 \cdot 10^{-2}$  M.

En la Figura 5.29. se ha representado el tanto por ciento de reextracción frente a la temperatura, cuando se realiza la reextracción con disoluciones de hidróxido sódico. En ella se observa, que al aumentar la temperatura, aumenta la reextracción de oro, obteniéndose los mejores resultados cuando se emplea una temperatura de 40°C, por encima de esta temperatura la reextracción vuelve a disminuir.

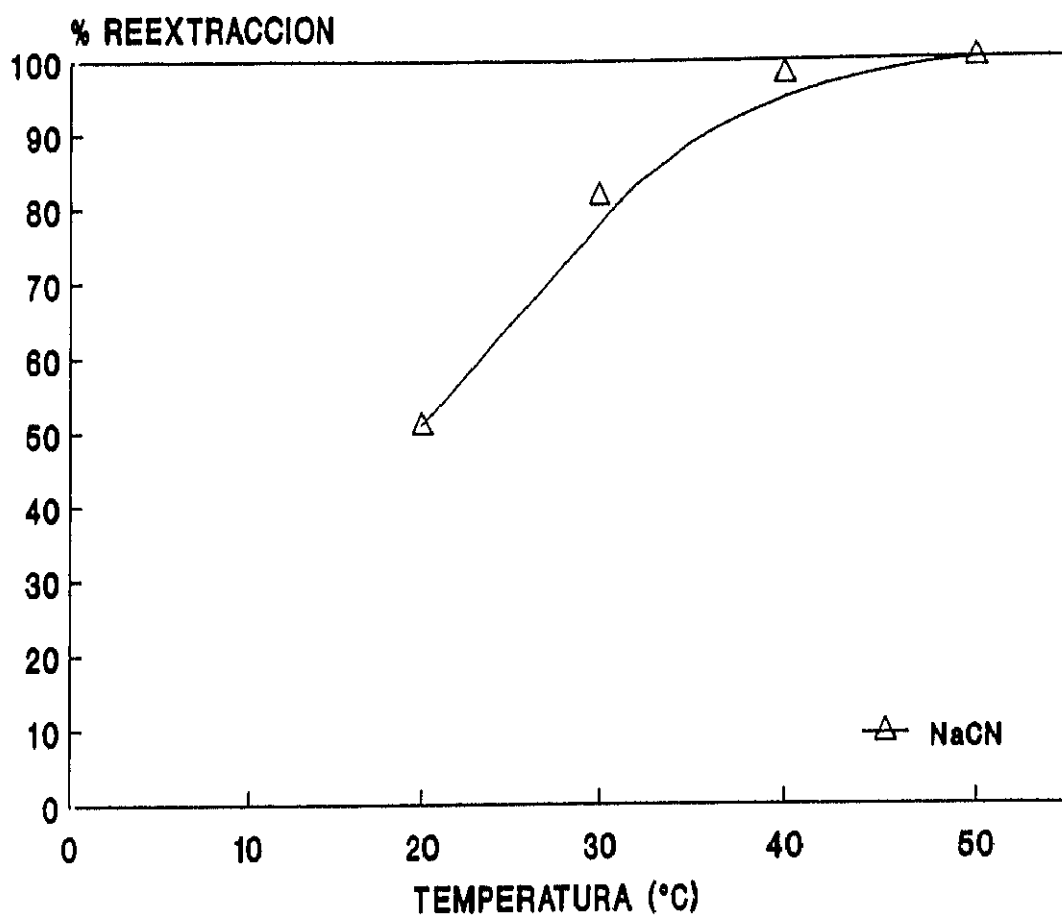
Los resultados obtenidos al ensayar la disolución de cianuro sódico se muestran en la Figura 5.30., donde se puede apreciar que, al aumentar la temperatura, aumenta el tanto por ciento de oro reextraído, aunque la diferencia entre los valores correspondientes a 40°C y 50°C es pequeña, los mejores resultados se obtienen con esta última.

Se observa en los dos casos que el aumento de temperatura produce un aumento en la reextracción, este efecto es el contrario al que se produce en la extracción, lo cual era de esperar, debido a la estabilidad de las especies formadas, como ya se ha dicho anteriormente.





**Figura 5.29.** Influencia de la temperatura en la reextracción de oro con NaOH de una fase orgánica formada por Primene 81R/Cyanex 923 cargada con 49 ppm de oro.

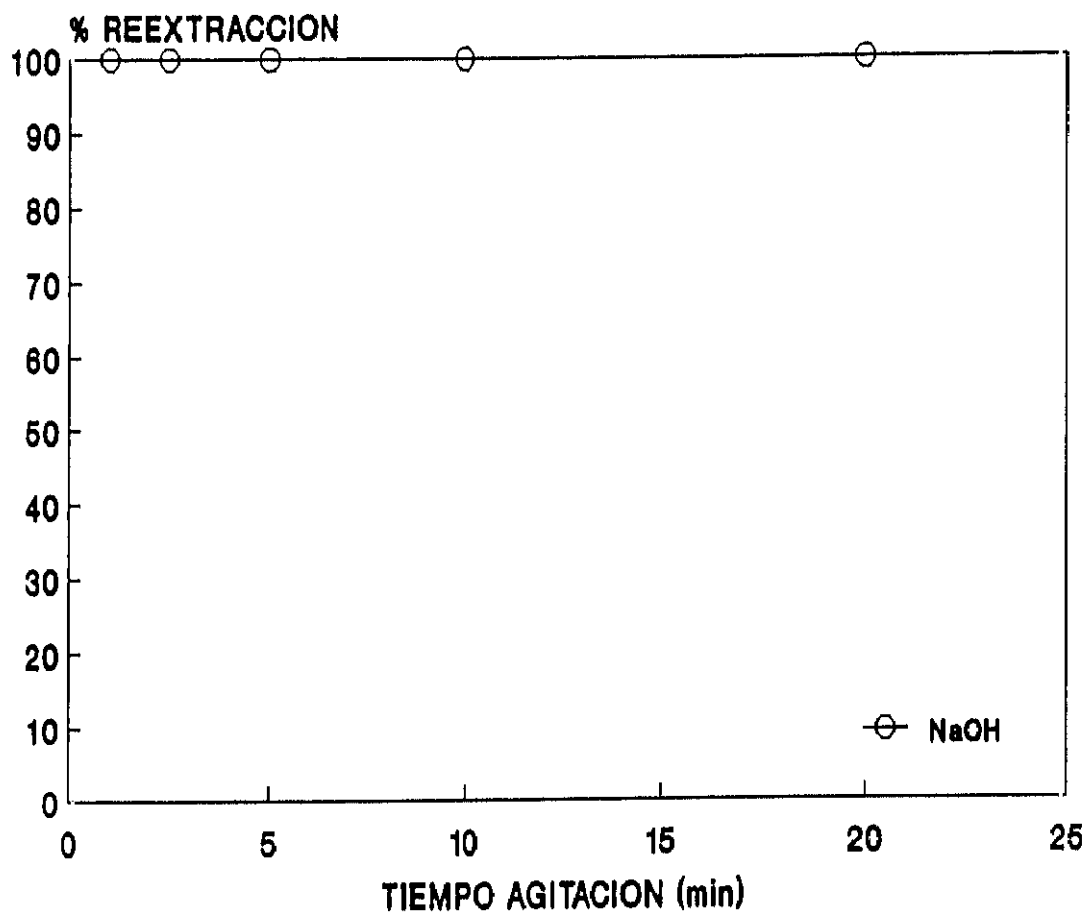


**Figura 5.30.** Influencia de la temperatura en la reextracción de oro con NaCN de una fase orgánica formada por Primene 81R/Cyanex 923 cargada con 49 ppm de oro.

### 5.3.2. Influencia del tiempo de agitación.

Los ensayos de reextracción se han realizado agitando durante tiempos variables volúmenes iguales de fases orgánicas y acuosas. Las fases orgánicas estaban cargadas con 49 ppm de oro y correspondían a una concentración de Primene 81R 10%, iso-decanol 5% y Cyanex 923 10% v/v en xileno, y las fases acuosas estaban compuestas por disoluciones acuosas de NaOH  $5 \cdot 10^{-2}$  M y NaCN  $10^{-2}$  M. Las temperaturas a las cuales se han realizado los ensayos han sido 40°C cuando se empleaba NaOH y 50°C cuando se empleaba NaCN.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 5.31. y 5.32.; en ellas se observa que las cinéticas son muy rápidas, pues el equilibrio se alcanza al minuto de agitación, en los dos casos, y el tanto por ciento de oro reextraído es del 100%, en las condiciones experimentales ensayadas.



**Figura 5.31.** Influencia del tiempo de agitación en la reextracción de oro con NaOH para fases orgánicas compuestas por la mezcla P81R/C923 cargada con 49 ppm de oro.

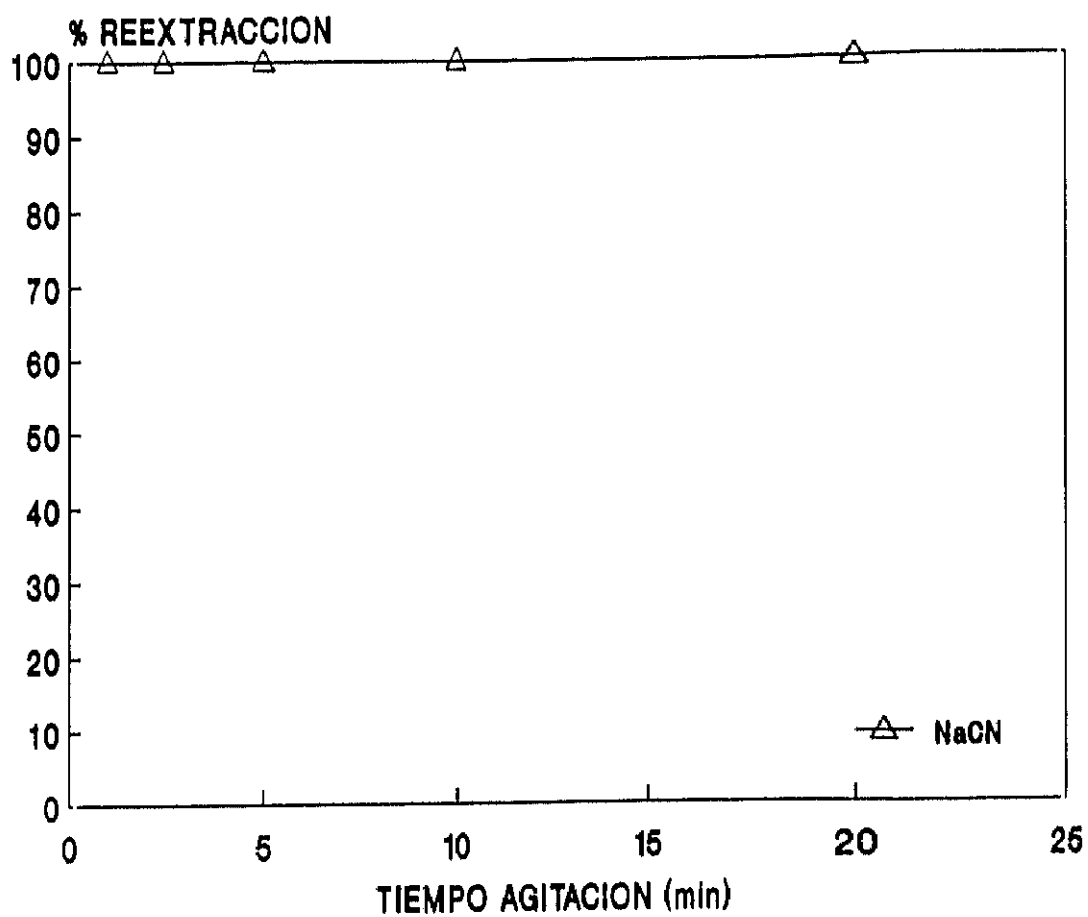


Figura 5.32. Influencia del tiempo de agitación en la reextracción de oro con NaCN para fases orgánicas compuestas por la mezcla P81R/C923 cargada con 49 ppm de oro.

### 5.3.3. Determinación de las isotermas de equilibrio de reextracción de oro (I).

Las isotermas de equilibrio de reextracción se han obtenido equilibrando distintas relaciones de fases orgánicas y acuosas durante 5 minutos; anteriormente, se había determinado que el tiempo de equilibrado era de un minuto, pero se ha empleado 5 minutos para asegurar las condiciones de equilibrio para todas las relaciones de fases acuoso/orgánico. Las temperaturas ensayadas fueron de 40°C cuando se empleaba NaOH como agente de reextracción y 50°C cuando se empleaba NaCN.

Se han ensayado fases orgánicas cargadas con 49 ppm de oro que provenían de una fase inicial compuesta por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% y Cyanex 923 10% v/v en xileno. Como fase acuosas se han empleado las disoluciones mencionadas anteriormente.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.33.; en ella se observa que con NaCN la concentración de oro que se puede alcanzar en la fase acuosa es mayor que con NaOH, es decir, que el NaCN es un agente de reextracción más efectivo, en el sistema P81R/C923, que el NaOH, aunque con ambos agentes se consigue agotar la fase orgánica correspondiente.

Se deduce, por lo tanto, que empleando una relación de fases adecuada, se puede conseguir en la disolución acuosa de reextracción una concentración de oro de la que se podría intentar recuperar el oro mediante un proceso electrolítico.

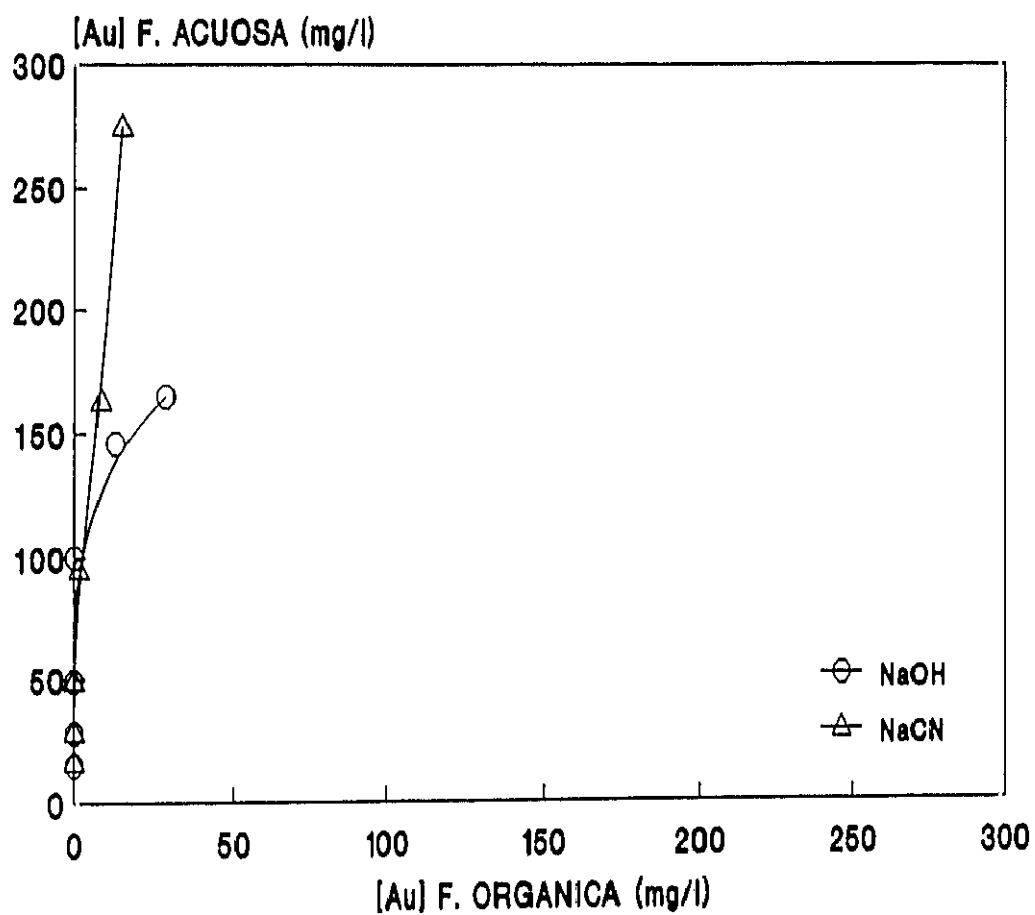


Figura 5.33. Isotermas de equilibrio de reextracción de oro correspondientes a una fase orgánica compuesta por la mezcla P81R/C923 cargada con 49 ppm de oro.

## **CAPITULO VI**

**ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION  
CON DISOLVENTES AMINA PRIMENE 81R-  
OXIDO DE FOSFINA CYANEX 921-KAu(CN)<sub>2</sub>**



En capítulos anteriores se ha visto la ventaja que supone el uso de mezclas sinérgicas amina/agentes de solvatación neutros que posean en su molécula enlaces  $P=O$ , y que los mejores resultados se obtenían con óxidos de fosfina; en el capítulo V se estudió el sistema de extracción formado por la amina Primene 81R y el óxido de fosfina Cyanex 923, y en este capítulo se estudiará el sistema de extracción amina Primene 81R/óxido de fosfina Cyanex 921.

Las principales ventajas apuntadas en la utilización de estas mezclas son: la posibilidad de extraer el oro (I) de disoluciones cianuradas a pH alcalinos, con lo cual se elimina la posibilidad de formación y desprendimiento de HCN y la extracción selectiva del oro de disoluciones que contienen distintos complejos metálicos cianurados.

Previamente al estudio del sistema formado por la mezcla sinérgica mencionada, se ha realizado un estudio del comportamiento del reactivo Cyanex 921 en la extracción de oro en medio cianuro, en función de distintas variables.

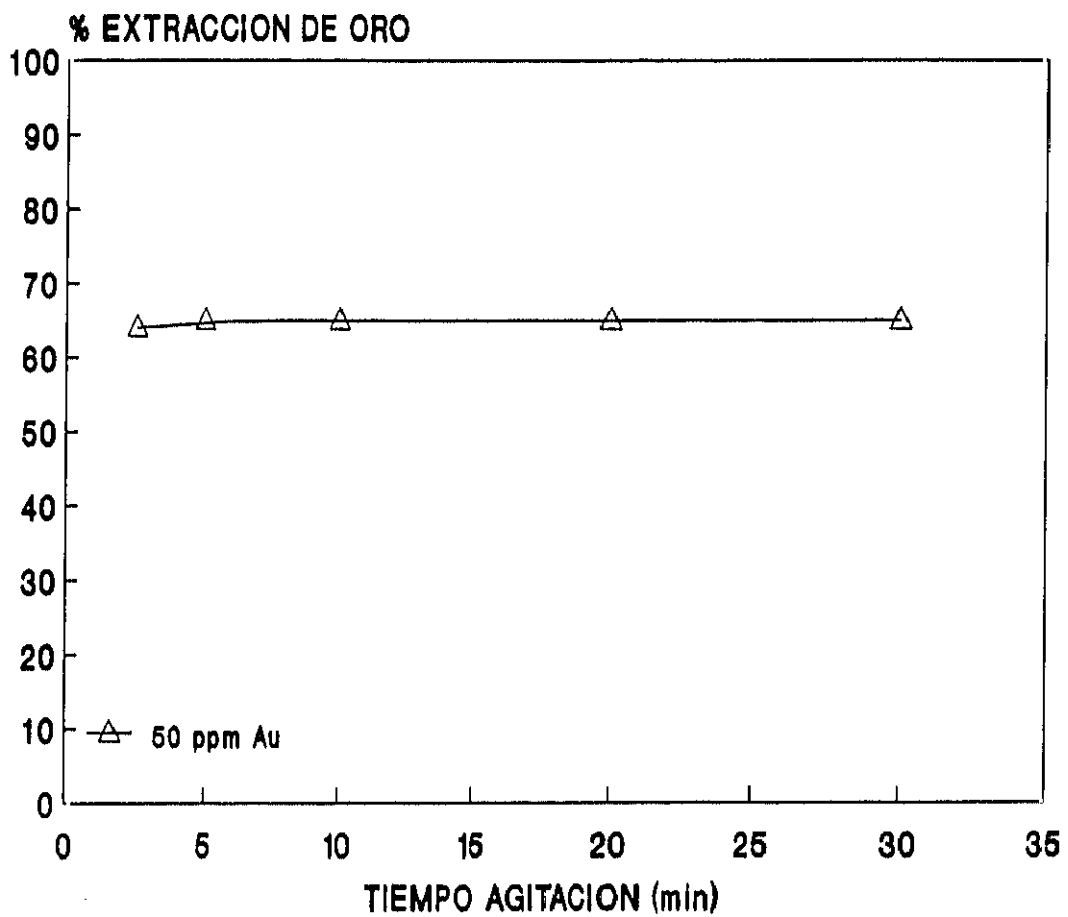
### **6.1. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION CYANEX 921-KAu(CN)<sub>2</sub>.**

El Cyanex 921, como se ha indicado en el capítulo II de esta memoria, es un óxido de fosfina, de fórmula  $(CH_3-(CH_2)_7)_3P=O$ , es decir, está formado por el óxido de tri-n-octilfosfina y a diferencia del Cyanex 923, el primero es sólido.

#### **6.1.1. Influencia del tiempo de agitación.**

Los ensayos realizados para ver como influye esta variable, se han llevado a cabo agitando volúmenes iguales de fases orgánicas compuestas por Cyanex 921 10% p/v en xileno, y fases acuosas cuya concentración en oro (I) era de 50 ppm, durante tiempos variables a 20°C.

Los resultados obtenidos en dichos ensayos se muestran en la Figura 6.1., donde se ha representado el tanto por ciento de extracción de oro (I) frente al tiempo de agitación.



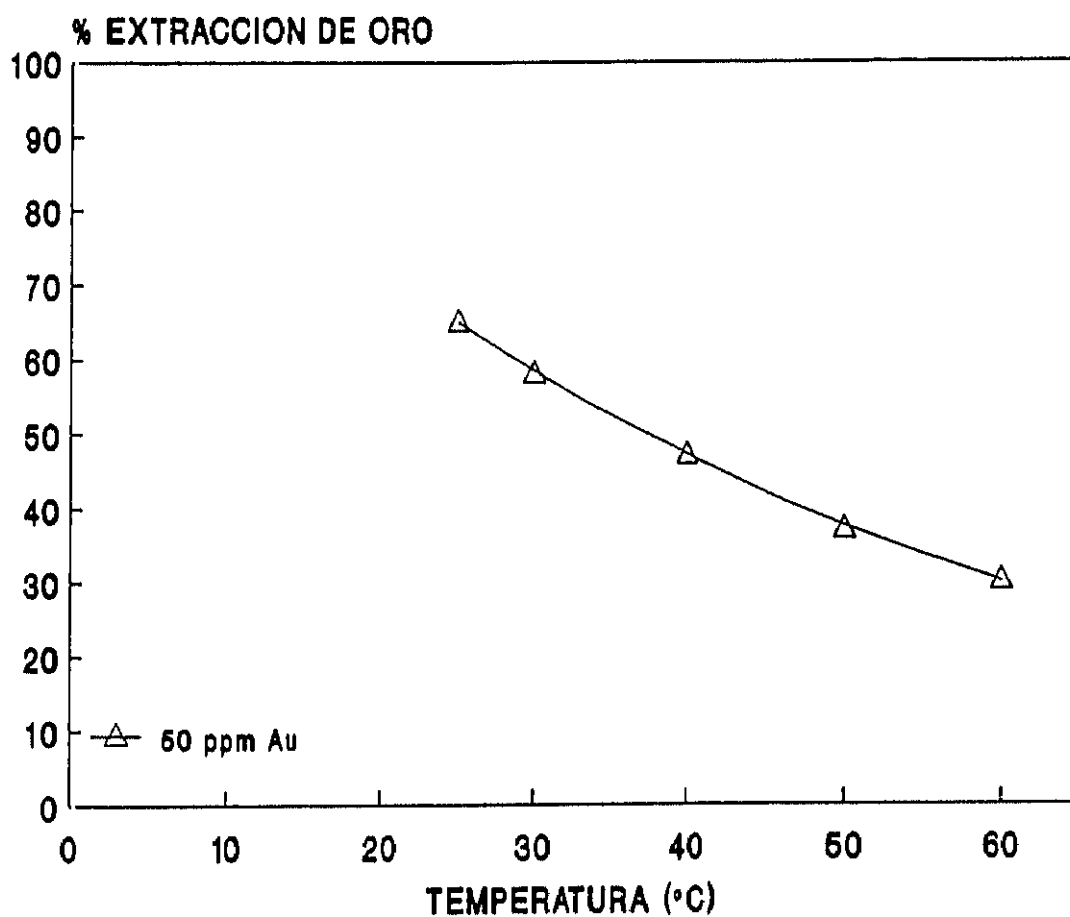
**Figura 6.1.** Influencia del tiempo de agitación en la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante el Cyanex 921 10% p/v en xileno.

Como puede observarse en esta figura, el equilibrio se alcanza a los 10 minutos de agitación, aunque la diferencia en el porcentaje de extracción para tiempos menores es muy pequeña.

### **6.1.2. Influencia de la temperatura.**

Se ha estudiado el comportamiento del sistema de extracción con disolventes Cyanex 921- $\text{KAu}(\text{CN})_2$  frente a la temperatura, para lo cual se han realizado una serie de ensayos de extracción a diferentes temperaturas, empleando relaciones de fases A/O de 1 y tiempos de agitación de 10 minutos. Las fases orgánicas estaban compuestas por Cyanex 921 10% p/v en xileno y las fases acuosas contenían 50 ppm de oro (I).

En la Figura 6.2. se muestran los resultados obtenidos experimentalmente en estos ensayos, pudiéndose apreciar en ella que se produce una disminución en el porcentaje de oro (I) extraído a medida que aumenta la temperatura, disminución similar a la observada para el caso del Cyanex 923.



**Figura 6.2.** Influencia de la temperatura en la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante el reactivo Cyanex 921 10% p/v en xileno.

### 6.1.3. Influencia del efecto salino sobre la extracción de oro (I).

En la Figura 6.3. se muestran los resultados obtenidos al agitar volúmenes iguales de fases orgánicas compuestas por Cyanex 921 10% p/v en xileno y dos fases acuosas que contenían 50 ppm de oro y 50 ppm de oro y LiCl 1 M, con objeto de estudiar el efecto que produce la presencia de la sal en la disolución acuosa en la extracción de oro. Los ensayos se llevaron a cabo a 20°C y 10 minutos de agitación.

Se ha elegido el LiCl para la realización de estos ensayos, porque en un estudio previo en el que se ensayaron distintas sales, se observó que dicha sal era la que más influía de un modo favorable en la extracción de oro (I) mediante este agente de extracción.

En esta figura se observa que la presencia de la sal produce un aumento en el porcentaje de extracción del metal, es decir, favorece la extracción. Como se observa, hasta  $\text{pH} \approx 2,5$  las dos curvas son coincidentes, a partir de este valor en la curva correspondiente a la disolución acuosa con LiCl, se produce una disminución del porcentaje de extracción a medida que aumenta el pH hasta un valor aproximado de 5,5-6, a partir del cual, el tanto por ciento de extracción permanece constante independientemente del pH. Sin embargo, en la curva correspondiente a la disolución acuosa sin sal, la extracción de oro disminuye continuamente al aumentar el pH.

El mismo comportamiento se había observado al estudiar el sistema Cyanex 923 y distintos agentes de extracción solvatantes, capítulo V, pudiéndose sugerir también en este caso la formación de un par iónico  $\text{M}^+ \cdots \text{Au}(\text{CN})_2^-$ , que sería el que se extraería en la fase orgánica, y donde M representa el catión de la sal.

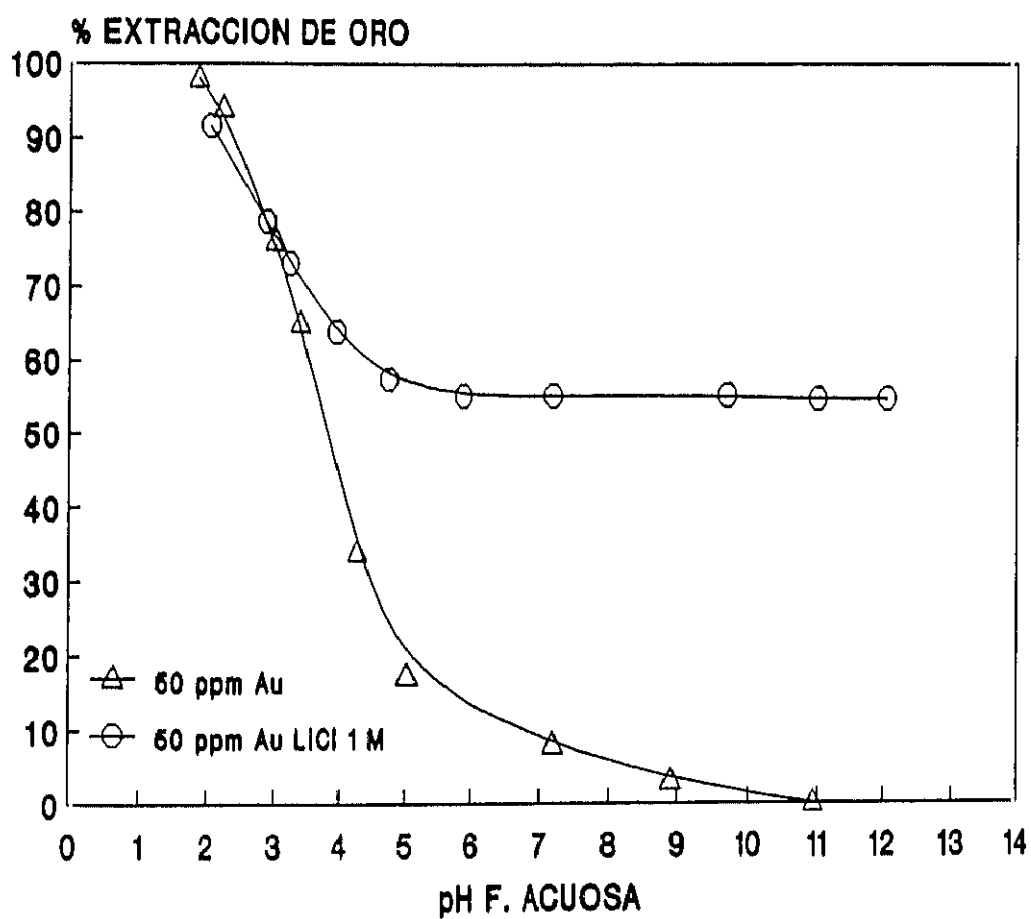
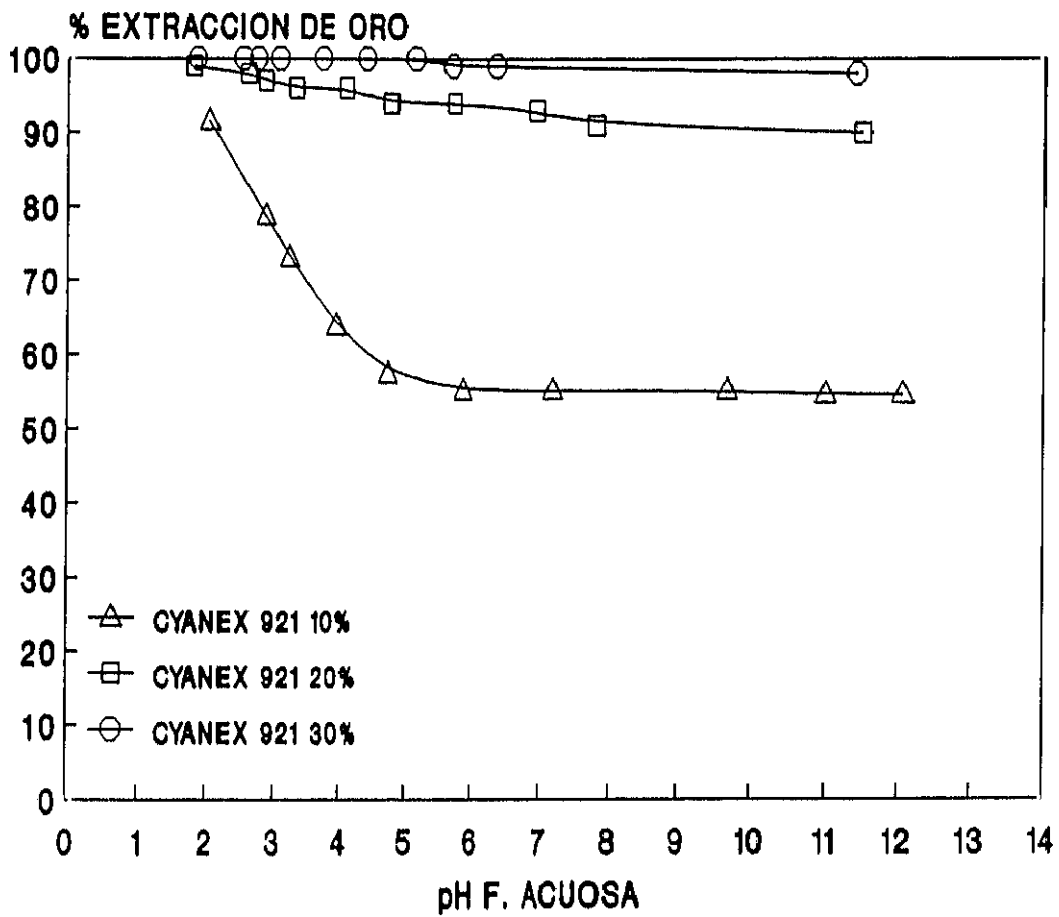


Figura 6.3. Influencia de la presencia de sales inorgánicas en la fase acuosa en la extracción de oro (I) mediante el óxido de fosfina Cyanex 921 10% p/v en xileno.

#### **6.1.4. Efecto de la variación de concentración de agente de extracción.**

Para estudiar el efecto de la variación de la concentración de agente de extracción de la fase orgánica en la extracción de oro (I) de disoluciones cianuradas, se han equilibrado fases acuosas compuestas por 50 ppm de oro (I) y LiCl 1 M y fases orgánicas compuestas por Cyanex 921 al 10%, 20% y 30% p/v en xileno. Las relaciones de fases A/O empleadas han sido 1/1, la temperatura de extracción de 20°C y el tiempo de agitación de 10 minutos.

Los resultados se muestran en la Figura 6.4., donde se observa que al aumentar la concentración de Cyanex 921 en la fase orgánica aumenta la extracción. También se observa que el comportamiento de las tres curvas de extracción es similar; en las tres se produce un descenso en la extracción hasta un cierto valor de pH, a partir del cual el tanto por ciento de extracción permanece constante. A medida que aumenta la concentración de Cyanex 921, el margen de pH, a partir del cual la extracción de oro (I) permanece constante, se hace más amplio.



**Figura 6.4.** Influencia de la influencia de la variación de concentración de Cyanex 921 en la fase orgánica en la extracción de oro (I) en medio cianuro.



### 6.1.5. Influencia del diluyente.

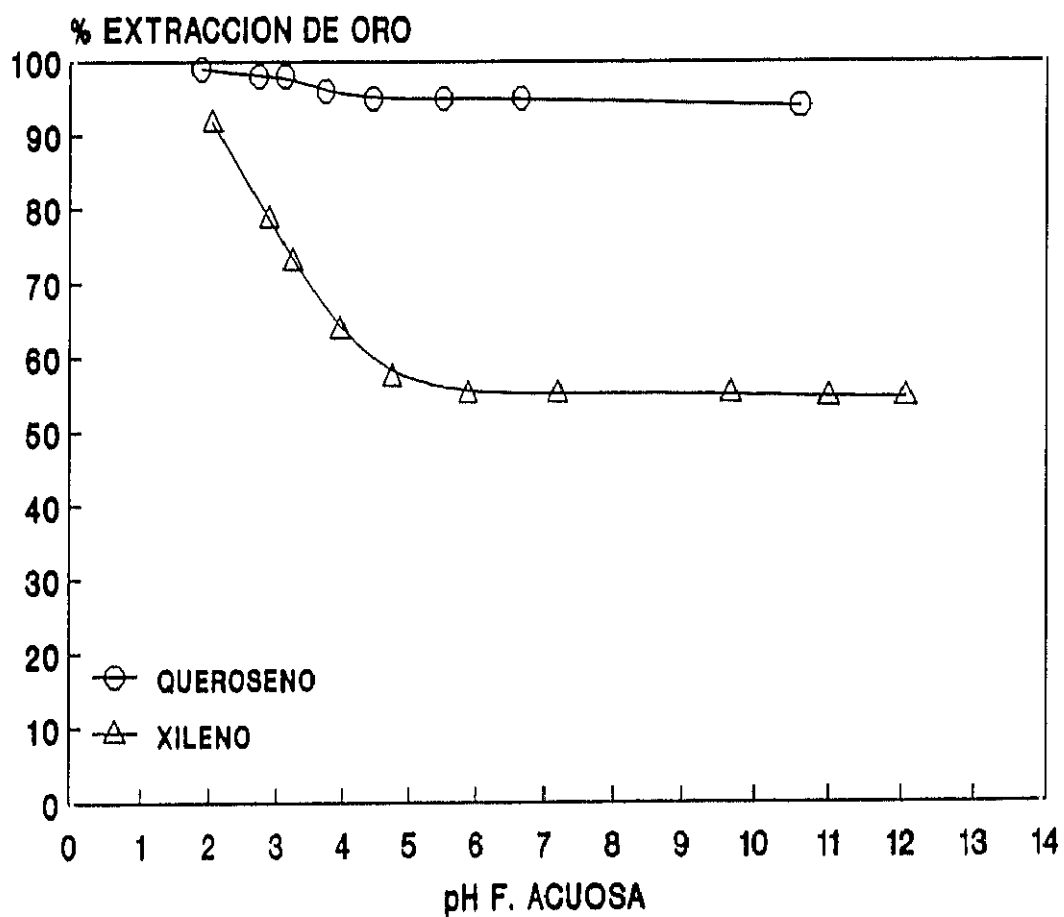
Se ha estudiado cómo influye el diluyente de la fase orgánica en la extracción de oro (I) de disoluciones cianuradas mediante el Cyanex 921, ya que como se ha visto en capítulos anteriores, éste tiene gran influencia en la extracción de los metales, teniendo que ser considerado como una parte efectiva del sistema de extracción con disolventes y no como un mero acompañante inerte del agente de extracción.

En los ensayos realizados se han empleado fases acuosas compuestas por 50 ppm de oro y LiCl 1 M, y fases orgánicas de Cyanex 921 10% p/v en xileno y queroseno. La relación de fases empleada fue de 1/1, la temperatura de 20°C y el tiempo de agitación de 10 minutos.

En la Figura 6.5. se muestran los resultados obtenidos, pudiéndose apreciar que la utilización de queroseno, como diluyente, favorece más la extracción que el empleo de xileno.

Ambas curvas de extracción tienen un comportamiento semejante, al aumentar el pH de la fase acuosa disminuye la extracción hasta un cierto valor de pH a partir del cual la extracción del metal permanece constante, independientemente del pH de la fase acuosa, pero mientras que en el caso del queroseno ese porcentaje de extracción es de aproximadamente 95%, para el xileno es de  $\approx 55\%$ .

Este mismo comportamiento ha sido observado en el capítulo V, al estudiar el sistema de extracción con disolventes Cyanex 923-KAu(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, es decir, se observa que la utilización de un diluyente con constante dieléctrica más baja, y sobre todo menor contenido en compuestos aromáticos, favorece la extracción de oro (I) de disoluciones cianuradas por el Cyanex 921.



**Figura 6.5.** Influencia del diluyente de la fase orgánica sobre la extracción de oro (I) mediante Cyanex 921 al 10% p/v en cada diluyente.

#### **6.1.6. Comparación de la extracción de oro (I) entre la amina Primene 81R y el reactivo organofosforado Cyanex 921.**

Se han realizado ensayos de extracción de oro (I) comparando el comportamiento de la amina Primene 81R, el óxido de fosfina Cyanex 921 y la mezcla de ambos. Dichos ensayos se han llevado a cabo empleando fases acuosas cuya concentración en oro era de 50 ppm y fases orgánicas compuestas por Primene 81R 10% iso-decanol 5% v/v, Cyanex 921 10% p/v y Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v y Cyanex 921 10% p/v en xileno. La temperatura empleada ha sido de 20°C, el tiempo de agitación fue de 10 minutos y la relación de fases A/O=1/1.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.6., donde se observa que el empleo de la mezcla Primene 81R/Cyanex 921 como agente de extracción supone una ventaja frente a los dos agentes de extracción por separado, en el caso de la extracción de oro (I) en medio cianuro. Se puede apreciar en esta figura que en el caso de utilizar Cyanex 921, la extracción del metal necesita un medio ácido para que se pueda producir.

La extracción de este metal mediante la amina Primene 81R se puede lograr, en un medio o ligeramente básico. Cuando se emplea la mezcla de ambos agentes de extracción, es decir, la mezcla Primene 81R/Cyanex 921 se puede lograr la extracción de oro (I) en un medio totalmente alcalino, como es el caso de las disoluciones que provienen de la lixiviación con disoluciones de cianuro, obteniéndose un desplazamiento de las curvas de extracción hacia valores de pH más alcalinos.

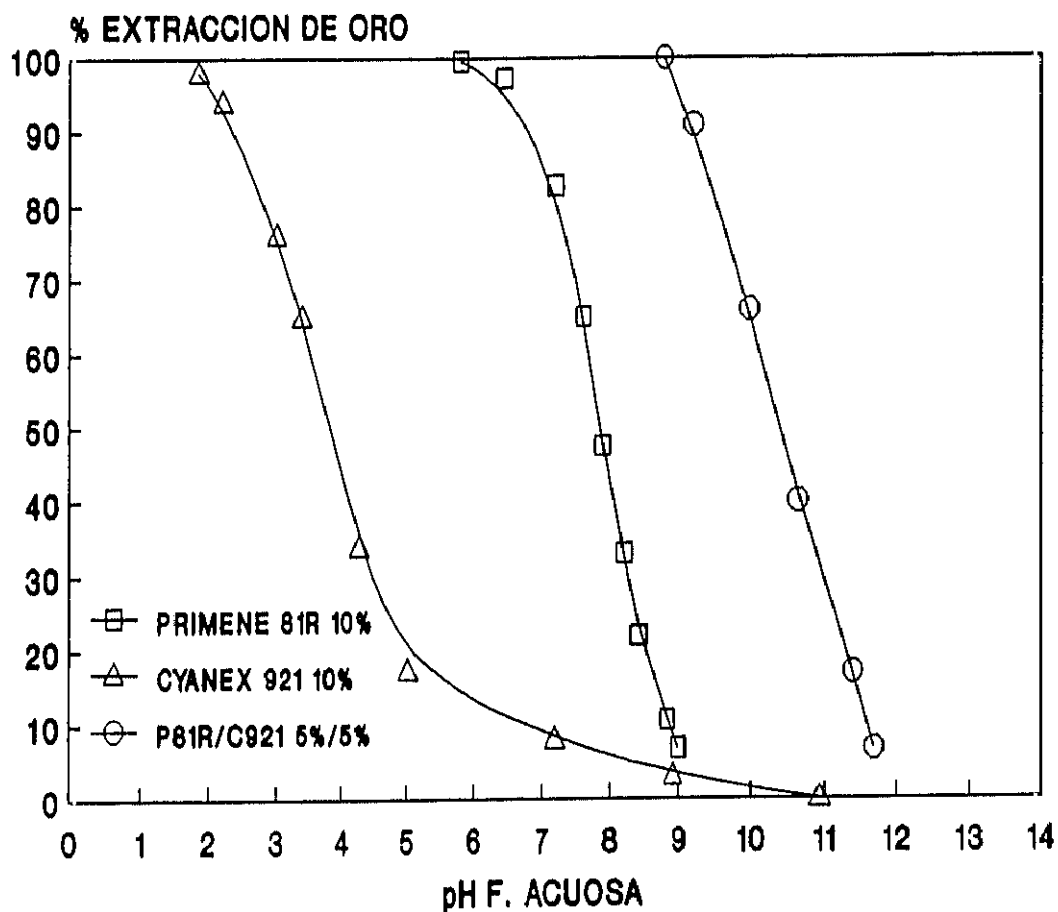


Figura 6.6. Efecto de la utilización de mezclas de agentes de extracción en la extracción de oro (I) en medio cianuro. Fase acuosa: 50 ppm de oro.

## **6.2. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCION DE ORO (I) EN MEDIO CIANURO MEDIANTE LA MEZCLA SINERGICA PRIMENE 81R/CYANEX 921.**

Como se ha observado en el apartado 6.1.6. de este mismo capítulo, el empleo de la mezcla de agentes de extracción Primene 81R/Cyanex 921 supone un aumento de la extracción de oro a pH alcalinos, respecto a la utilización de estos dos agentes por separado, es decir, es un claro ejemplo de efecto sinérgico.

Al estar el oro (I) en un medio cianuro, el efecto sinérgico observado es de gran utilidad, ya que permite recuperar dicho metal al pH de las disoluciones que provienen de la etapa de lixiviación, sin tener que modificar el pH y sin que se produzcan posibles problemas de desprendimiento de HCN. Por todo esto, se ha considerado de interés estudiar dicho sistema de extracción en función de una serie de variables que pueden afectar dicha extracción. A continuación se describirán los resultados obtenidos en este estudio.

### **6.2.1. Influencia del tiempo de agitación.**

En la Figura 6.7. se muestran los resultados obtenidos al realizar ensayos de extracción empleando fases acuosas compuestas por 50 ppm de oro y  $10^{-2}$  M de NaOH y fases orgánicas compuestas por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v y Cyanex 921 10% p/v en xileno. Dichas fases se agitaron durante tiempos variables a 20°C, utilizando relaciones de volúmenes de fases A/O de 1/1. Los tiempos de agitación ensayados han oscilado entre 1 y 15 minutos.

En esta figura se observa que entre 5 y 15 minutos el tanto por ciento de extracción de oro permanece prácticamente constante, siendo la extracción de este metal de aproximadamente un 70%.

Por similitud con los sistemas de extracción anteriormente descritos, es decir, Primene 81R y Primene 81R/Cyanex 923, se ha elegido como tiempo de agitación para la

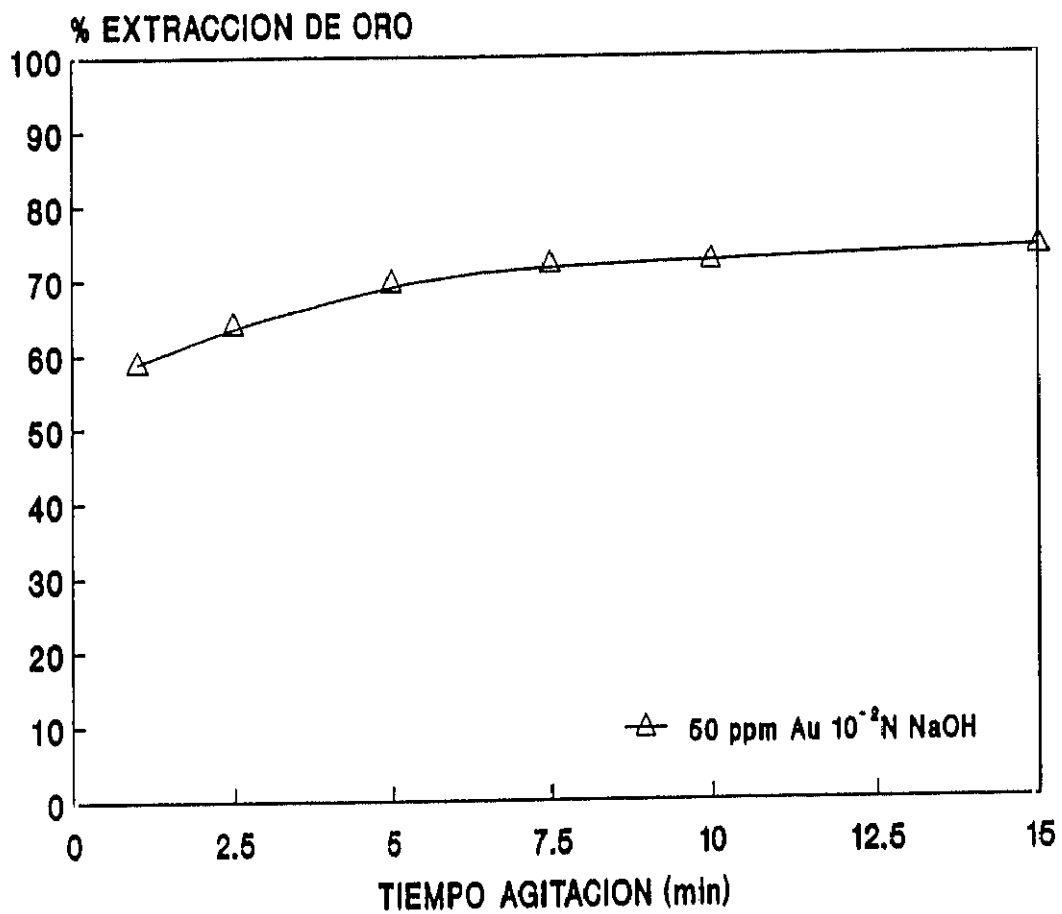


Figura 6.7. Influencia del tiempo de agitación sobre la extracción de oro (I) mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 en xileno.

realización de otros ensayos 10 minutos.

### **6.2.2. Influencia de la temperatura.**

La temperatura tiene gran importancia en la extracción de metales en algunos sistemas de extracción. En el caso particular del sistema de extracción con disolventes del oro (I) en medio cianuro mediante la mezcla Primene 81R/Cyanex 921, se puede observar en la Figura 6.8. que la temperatura afecta en gran manera a la extracción de este metal.

En dicha figura se ha representado el tanto por ciento de extracción de oro frente a la temperatura, para ensayos realizados con fases acuosas compuestas por 50 ppm de oro y NaOH  $10^{-2}$  M, y fases orgánicas de Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v y Cyanex 921 10% p/v en xileno. Ambas fases, en relación de volúmenes 1/1, se agitaron durante 10 minutos a distintas temperaturas.

En este sistema el aumento de la temperatura produce una disminución en la extracción del metal, siendo este descenso prácticamente lineal con el aumento de esta variable. Por ello, para obtener rendimientos de extracción buenos se hace necesario operar a bajas temperaturas.

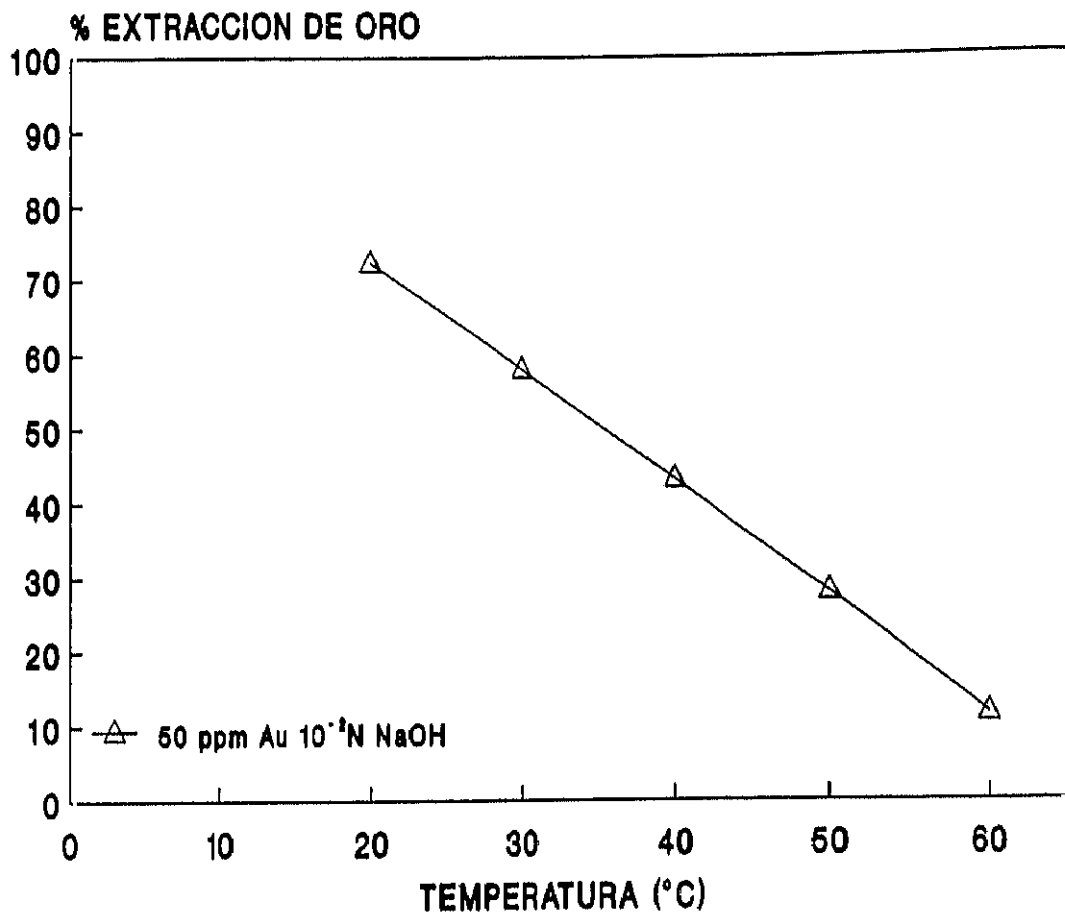


Figura 6.8. Influencia de la temperatura en la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 en xileno.



### 6.2.3. Efecto de la variación de la concentración de la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 en la extracción de oro (I).

Se ha estudiado la influencia de la variación de la concentración inicial de la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 en la extracción de oro (I) de disoluciones cianuradas.

Los ensayos se han realizado equilibrando volúmenes iguales de fases acuosas y orgánicas durante 10 minutos a 20°C. El contenido en oro (I) de las fases acuosas era de 20 ppm y las fases orgánicas estaban compuestas por Primene 81R/Cyanex 921 2,5%/2,5% , 5%/5% y 10%/10% v/v y p/v, respectivamente, para la amina y el Cyanex 921, añadiendo una cantidad de iso-decanol en todas ellas igual a la mitad de la cantidad de Primene 81R.

Los resultados obtenidos en dichos ensayos se muestran en la Figura 6.9., en ella se puede observar que al aumentar la concentración inicial de la mezcla en la fase orgánica se produce un desplazamiento de las curvas de extracción, en función del pH, hacia la derecha, es decir, hacia valores del pH más alcalinos o, lo que es lo mismo, a medida que el pH se hace más alcalino, la extracción aumenta al aumentar la concentración de la mezcla sinérgica.

También se puede observar que el  $\Delta\text{pH}$  para la extracción de oro es prácticamente constante al pasar de una concentración de la mezcla sinérgica al doble de la misma, es decir, de 2,5% a 5% y de 5% a 10% de cada uno de los agentes de extracción.

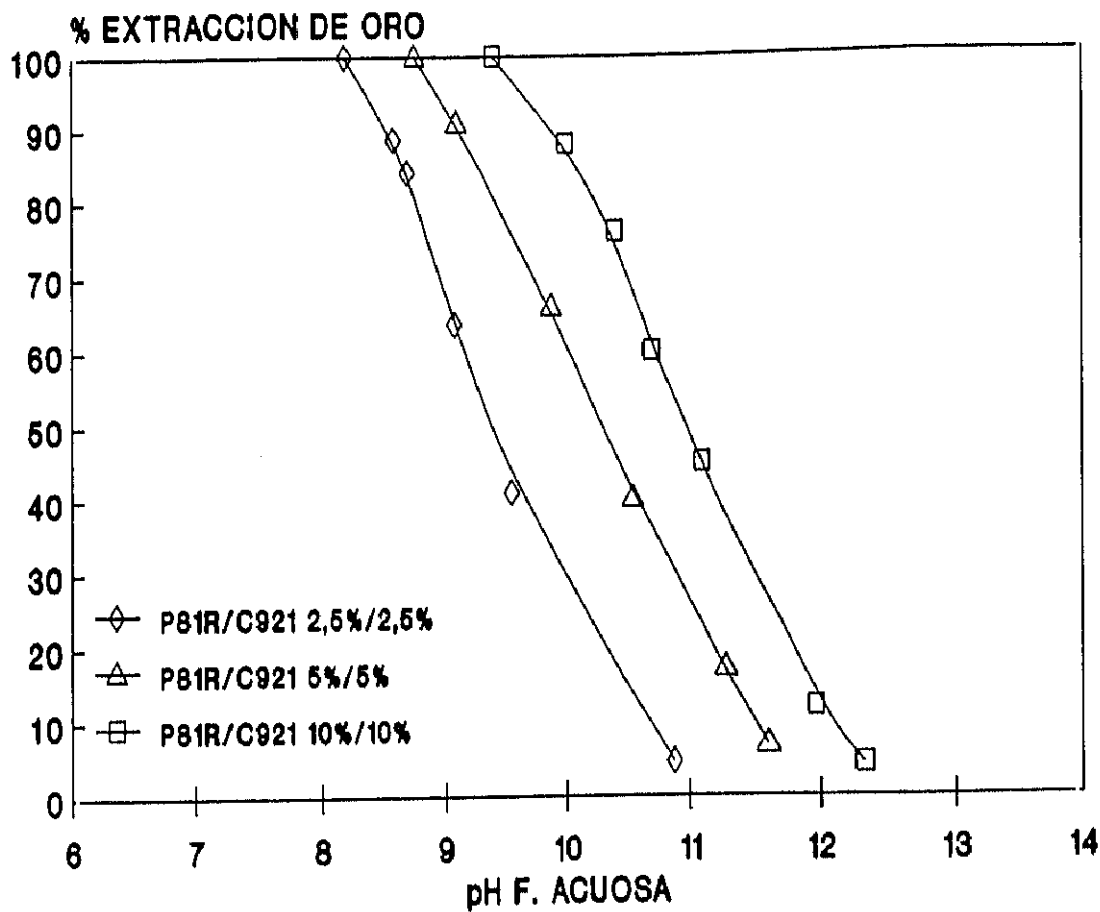


Figura 6.9. Efecto de la variación de la concentración de la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 sobre la extracción de oro (I). Fase acuosa: 20 ppm de oro.

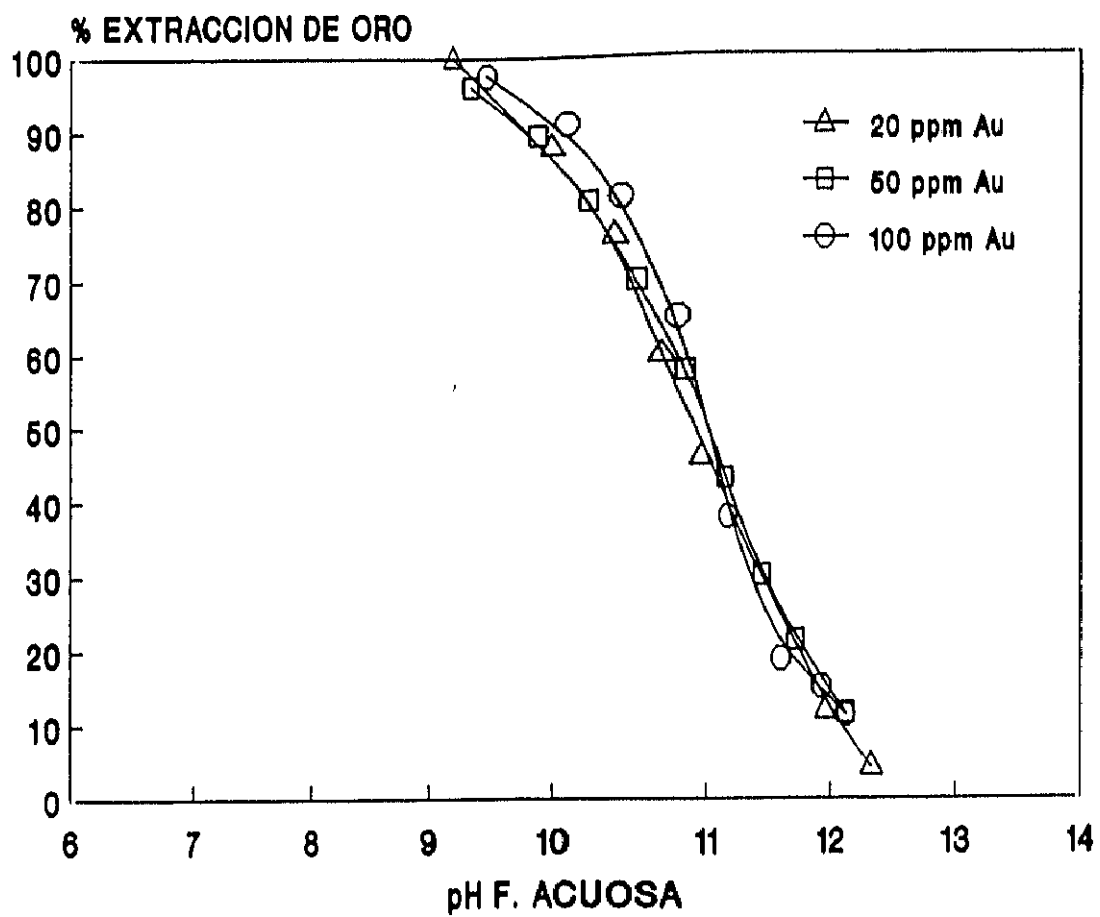
#### 6.2.4. Efecto de la variación de la concentración inicial de metal de la fase acuosa.

El estudio realizado para observar la influencia de la variación de la concentración inicial de oro (I) de la fase acuosa en la extracción de este metal mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 se ha llevado a cabo realizando una serie de ensayos de extracción. En dichos ensayos se han empleado fases orgánicas compuestas por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v y Cyanex 921 10% p/v en xileno y fases acuosas cuya concentración en oro (I) era de 20, 50 y 100 ppm.

En la Figura 6.10. se muestran los resultados obtenidos en dichos ensayos; en ella se puede apreciar que el aumento de la concentración inicial de oro (I) en la disolución acuosa no tiene gran influencia en la extracción de este metal, aunque puede apreciarse un ligero desplazamiento de las curvas de extracción hacia la derecha, a medida que aumenta la concentración inicial del metal; este ligero aumento se aprecia más claramente cuando se representan los valores de  $pH_{50}$  de dichas curvas, como se muestra en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción que se muestran en la Figura 6.10.

CONCENTRACION INICIAL DE ORO (ppm)	$pH_{50}$
20	10,85
50	11,00
100	11,00



**Figura 6.10.** Influencia de la variación de la concentración inicial de oro (I) sobre la extracción de este metal por la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921.

### 6.2.5. Influencia del diluyente.

Como se ha visto en capítulos anteriores, el diluyente es un componente muy importante en un sistema de extracción con disolventes, puesto que en la mayoría de los sistemas de extracción se puede considerar como una parte activa del mismo y no como un medio para diluir el agente de extracción. Se ha mencionado, también, que la elección de un determinado diluyente tiene gran importancia. Por ello, en la presente memoria de Tesis Doctoral se ha considerado de interés estudiar cómo influyen una serie de diluyentes en la extracción de oro (I) de disoluciones cianuradas mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921. Diluyentes, que como en los otros sistemas de extracción descritos en esta memoria, han sido elegidos en función de la diferencia que existe en sus propiedades. Ensayos previos, demostraron que ninguno de los diluyentes ensayados por sí solos eran capaces de extraer el oro.

El estudio se ha llevado a cabo realizando una serie de ensayos de extracción, para lo cual se han agitado durante 10 minutos a 20°C, volúmenes iguales de fases acuosas cuyo contenido en oro (I) era de 20 ppm y fases orgánicas compuestas por la mezcla Primene 81R 10% v/v iso-decanol 5% v/v y Cyanex 921 10% p/v en los distintos diluyentes ensayados.

Los resultados de extracción se muestran en la Figura 6.11., en donde se ha representado el tanto por ciento de extracción frente al pH de la fase acuosa. En esta figura se puede observar que aunque las curvas de extracción están muy próximas entre sí para valores de extracción próximos al 100%, a medida que el pH se hace más alcalino, disminuye la extracción y las curvas se van diferenciando, apreciándose una clara secuencia de extracción de mayor, a menor que es la siguiente n-decano > queroseno > escaid 100 > solveso 150 > xileno > n-decanol, la cual puede apreciarse mejor en función de los valores de  $pH_{50}$  de las citadas curvas, y que se muestran en la Tabla 6.2.

Este comportamiento se puede intentar explicar en función de las propiedades que presentan estos diluyentes, pero, como se ha indicado en capítulos anteriores, hay que

tener en cuenta el conjunto de las propiedades y no sólo una de ellas.

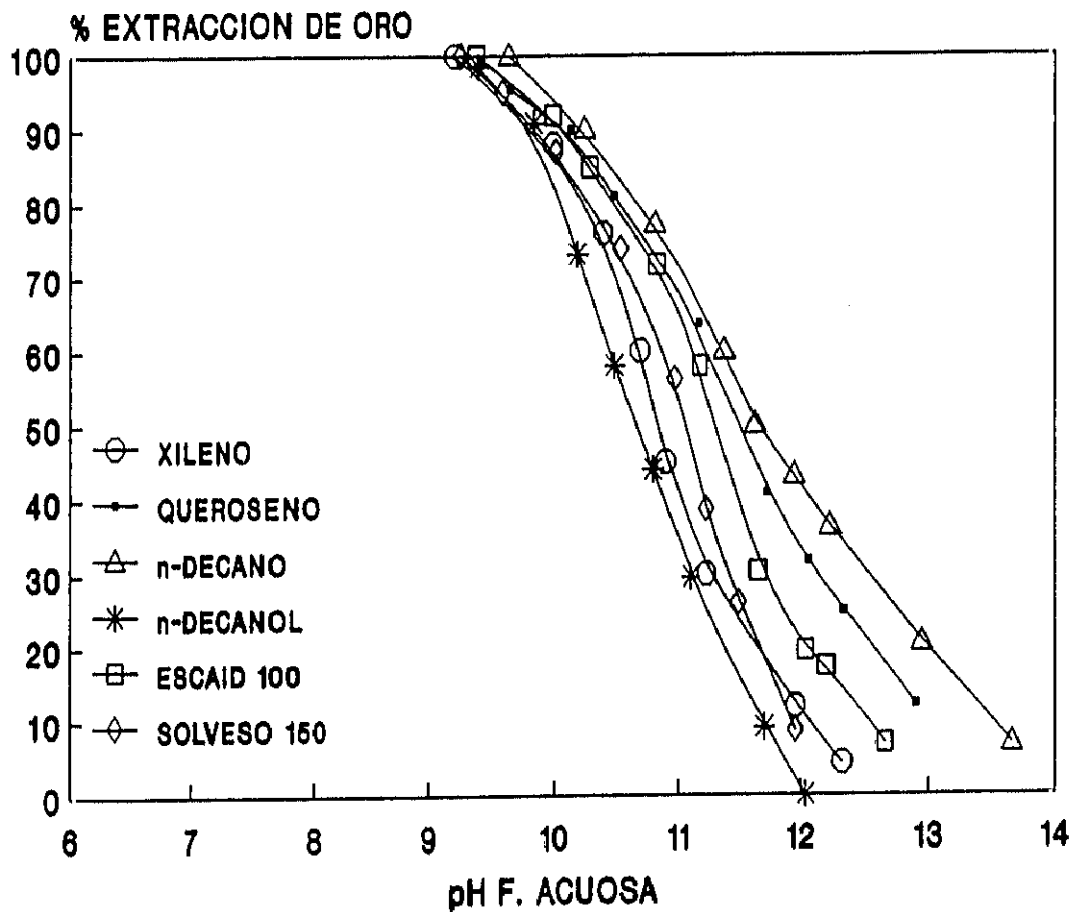


Figura 6.11. Influencia del diluyente de la fase orgánica sobre la extracción de oro (I) por la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921.

**Tabla 6.2.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción que se muestran en la Figura 6.11.

DILUYENTE	$pH_{50}$	CONSTANTE DIELECTRICA
n-Decano	10,70	8,1
Xileno	10,85	2,3
Solveso 150	11,15	2,2
Escaid 100	11,35	2,0
Queroseno	11,55	2,0
n-Decanol	11,64	1,9

Algunas de las propiedades que más pueden influir en la extracción de los distintos metales son: constante dieléctrica, momento dipolar y el contenido en compuestos aromáticos.

Se ha observado que, generalmente, al aumentar la naturaleza polar del diluyente, se produce una disminución de la extracción de los metales (64). En la Tabla 6.2. se puede apreciar que los diluyentes con constante dieléctrica más alta dan lugar a  $pH_{50}$  de extracción más bajos, lo cual está de acuerdo con lo descrito en la bibliografía (64)(85). También se puede observar, a partir de los valores de  $pH_{50}$ , que un menor contenido en compuestos aromáticos por parte de los diluyentes tiende a favorecer la extracción del oro (I) en medio cianuro mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921, aunque, como se ha indicado anteriormente, no se puede explicar el comportamiento observado en función de una sola propiedad del diluyente, sino que hay que tener en cuenta el conjunto de ellas.

#### 6.2.6. Efecto salino.

La composición de la fase acuosa, es decir el tipo y concentración de las especies iónicas

presentes en la fase acuosa afectan a la extracción de los metales mediante algunos agentes de extracción. Generalmente, los agentes de extracción que extraen especies neutras pueden ver aumentada la extracción de los metales por la presencia de distintas sales en la fase acuosa. En el caso de las aminas, que requieren la formación de especies aniónicas en la fase acuosa la presencia de sales también puede favorecer la extracción.

Para estudiar el efecto producido por la presencia de sales en la disolución acuosa, en el caso particular de la extracción de oro (I) en medio cianuro mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921, se ha realizado una serie de ensayos variando el tipo de sal y la concentración de la misma.

Estos ensayos se han realizado empleando fases orgánicas compuestas por Primene 81R 10% v/v, iso-decanol 5% v/v y Cyanex 921 10% p/v en xileno y fases acuosas cuya concentración en oro (I) era de 20 ppm y concentraciones de sal de 0,01 M y 1 M en las distintas sales. El tiempo de agitación empleado en estos ensayos fue de 10 minutos, la temperatura de 20°C y la relación de volúmenes de fase A/O de 1/1. Las sales ensayadas fueron NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCN, LiCl y Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En la Figura 6.12. se muestran los resultados obtenidos con NaCl; en ella se puede apreciar que concentraciones bajas de sal, 0,01 M, favorecen ligeramente la extracción, mientras que al aumentar la concentración de sal de 0,01 M a 1 M, se produce un efecto contrario, es decir, disminuye la extracción de oro (I), respecto a la concentración salina más baja.

La presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la disolución acuosa, sin embargo, produce un aumento de la extracción, como puede apreciarse en la Figura 6.13., y este aumento se acentúa al incrementar la concentración de la sal en disolución.

En el caso del NaCN, la presencia de esta sal en concentraciones bajas, 0,01 M, prácticamente no influye en la extracción, como puede apreciarse en la Figura 6.14.; las curvas de extracción correspondientes a la concentración de 0,01 M y sin sal



prácticamente son coincidentes a partir de  $\text{pH} \approx 11$ ; para valores de  $\text{pH}$  inferiores, la presencia de la sal en esa concentración favorece la extracción.

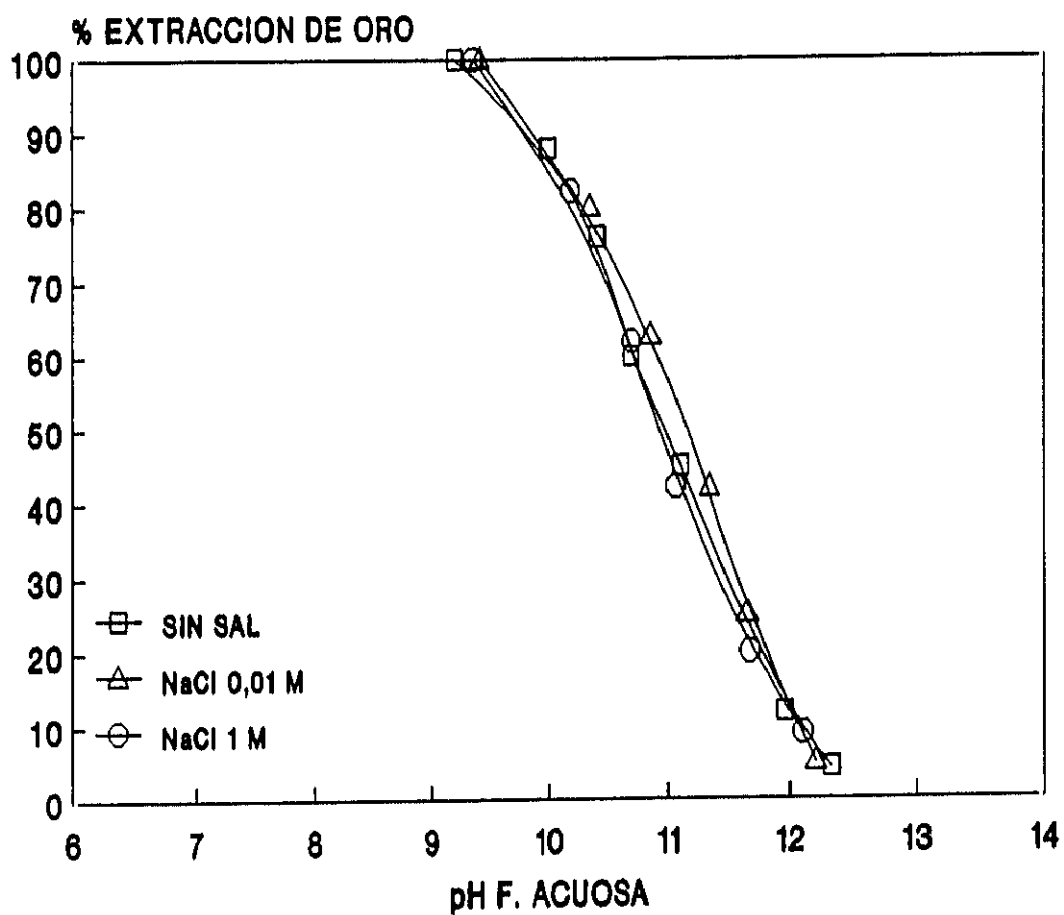


Figura 6.12. Influencia de la presencia de NaCl en la disolución acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla sinérgica P81R/C921 en xileno.

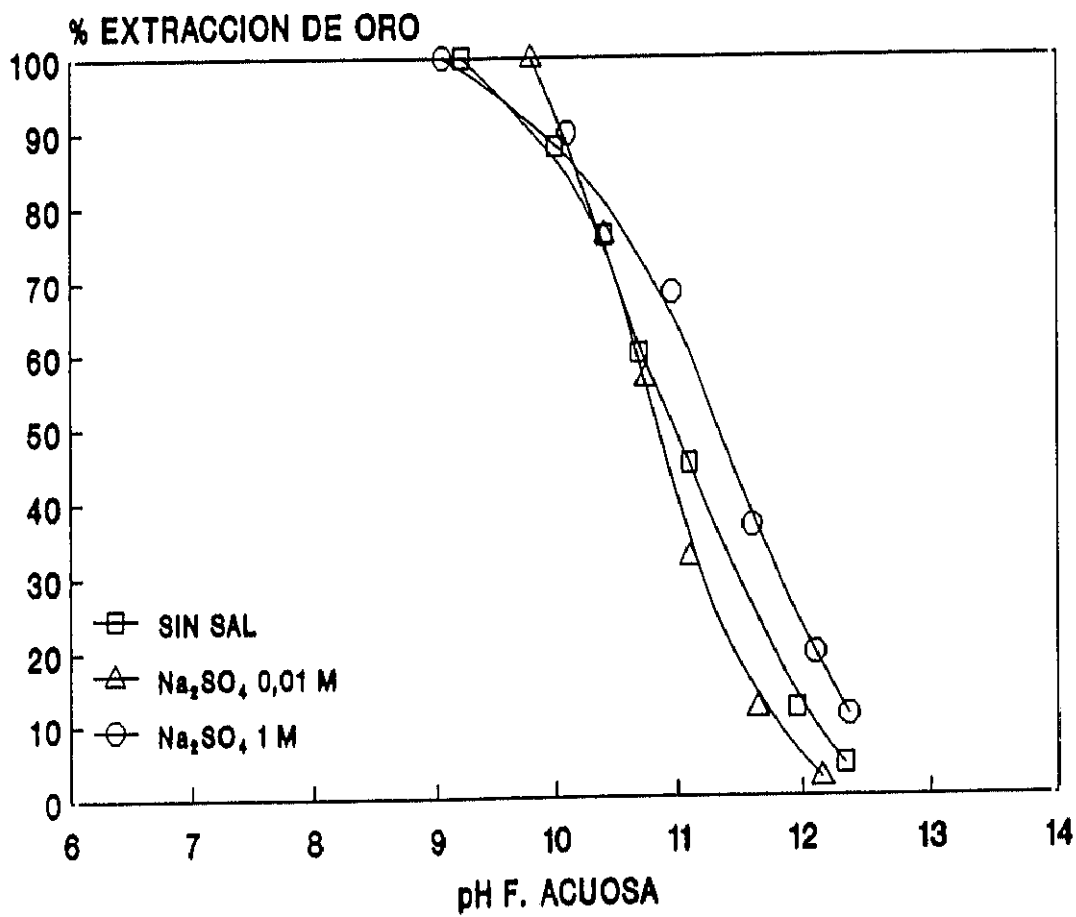


Figura 6.13. Influencia de la presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la disolución acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla sinérgica P81R/C921 en xileno.

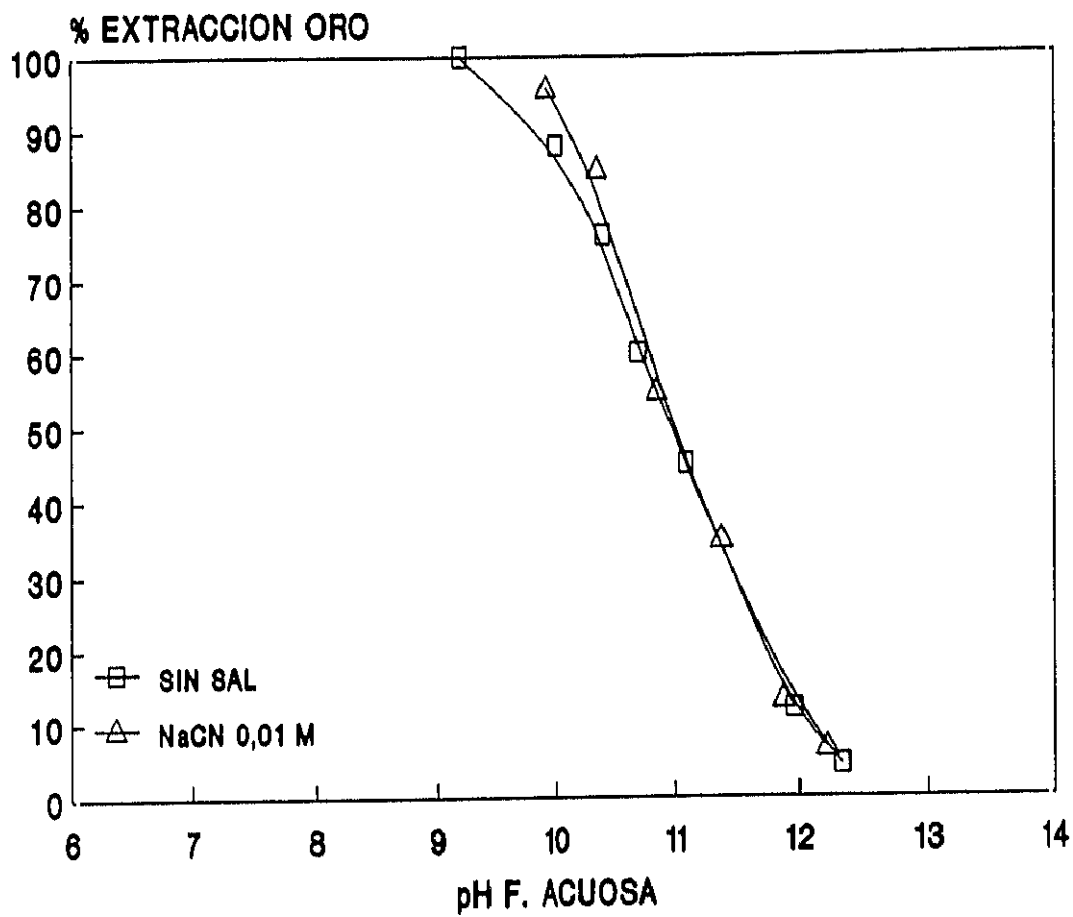


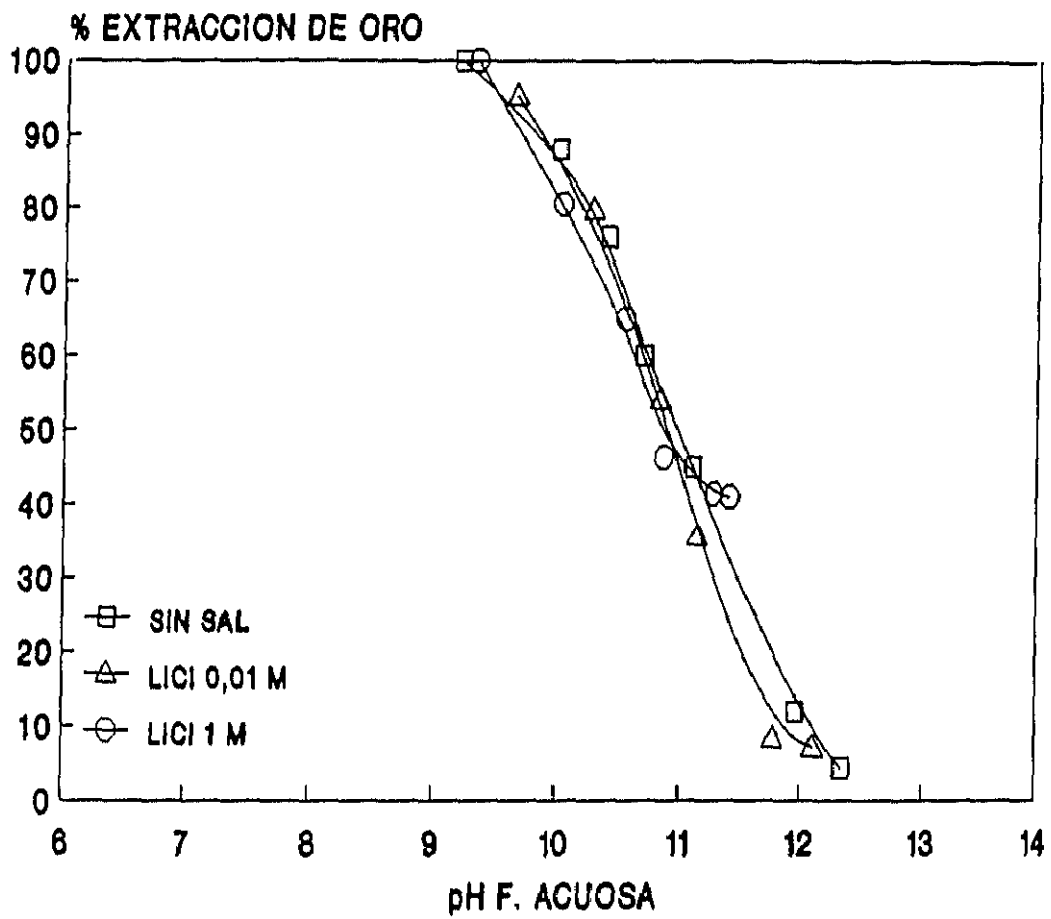
Figura 6.14. Influencia de la presencia de NaCN en la fase acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla sinérgica P81R/C921 en xileno.

En la Figura 6.15. se observa el efecto producido sobre la extracción de oro (I) cuando en la disolución acuosa está presente el LiCl, pudiendo apreciarse un ligero aumento en la extracción del metal para concentraciones de sal de 0,01 M; al aumentar la concentración hasta 1 M, se observa que a medida que aumenta el pH la extracción disminuye hasta un valor de  $\text{pH} \approx 11$ , a partir del cual la extracción parece estabilizarse alrededor de un 40%.

Este mismo comportamiento se observa en la Figura 6.16. para resultados obtenidos cuando se sustituye el LiCl por  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , pero en este caso el efecto es más acentuado. Se puede apreciar en esta figura que la adición de esta sal favorece la extracción, produciéndose un desplazamiento de las curvas de extracción hacia valores de pH más alcalinos, y siendo este desplazamiento más acusado al aumentar la concentración de la sal de 0,01 M a 1M. En esta figura también se puede observar que cuando se emplean concentraciones de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 M, a medida que aumenta el pH, disminuye la extracción hasta un cierto valor del mismo, a partir del cual la extracción permanece constante.

En las Figuras 6.17. y 6.18. se ha representado el efecto producido por todas las sales ensayadas para concentraciones de 0,01 M y 1 M, respectivamente, para poder comparar en conjunto dicho efecto.

En la Tabla 6.3. se han representado los valores de  $\text{pH}_{50}$  de las curvas de extracción para las distintas sales y su concentración; en ella puede apreciarse más claramente la influencia que producen en la extracción de oro(I).



**Figura 6.15.** Influencia de la presencia de LiCl en la fase acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla sinérgica P81R/C921 en xileno.

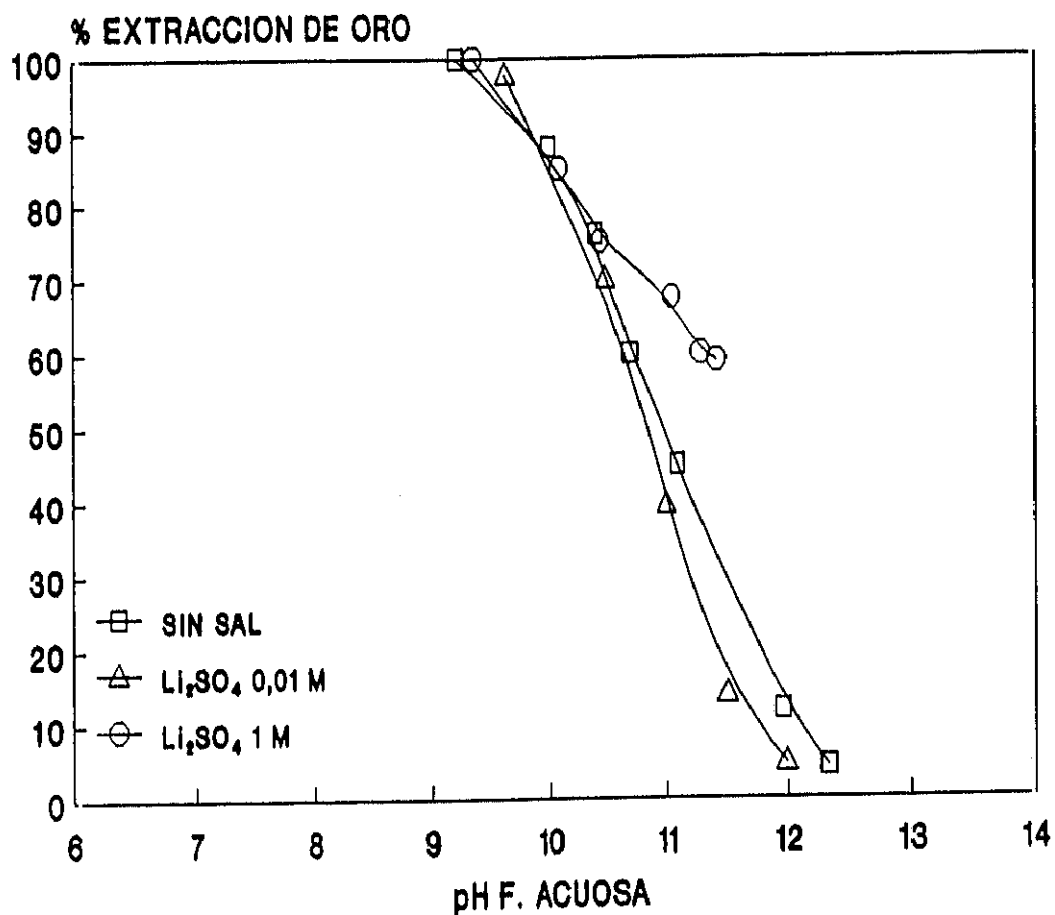


Figura 6.16. Influencia de la presencia de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en la fase acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla sinérgica P81R/C921 en xileno.

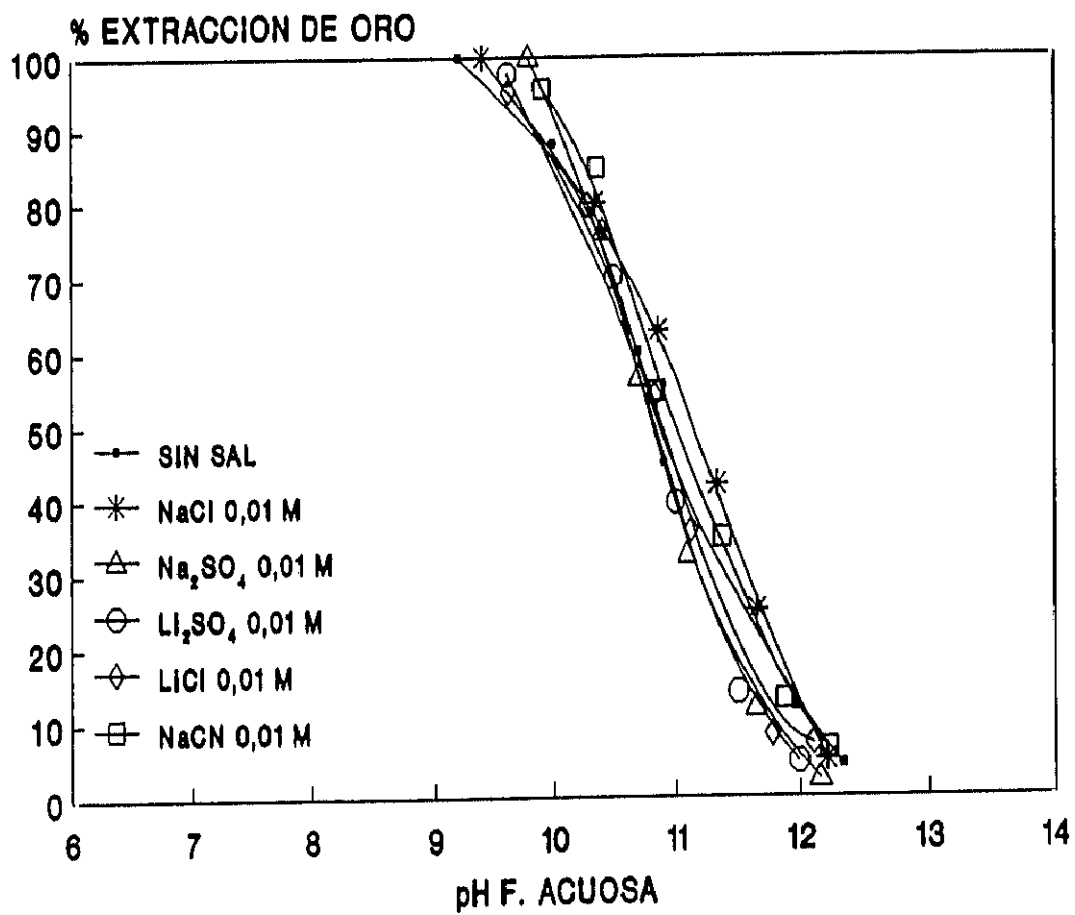


Figura 6.17. Influencia de la presencia de las distintas sales, en concentraciones de 0,01 M, en la fase acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla P81R/C921.



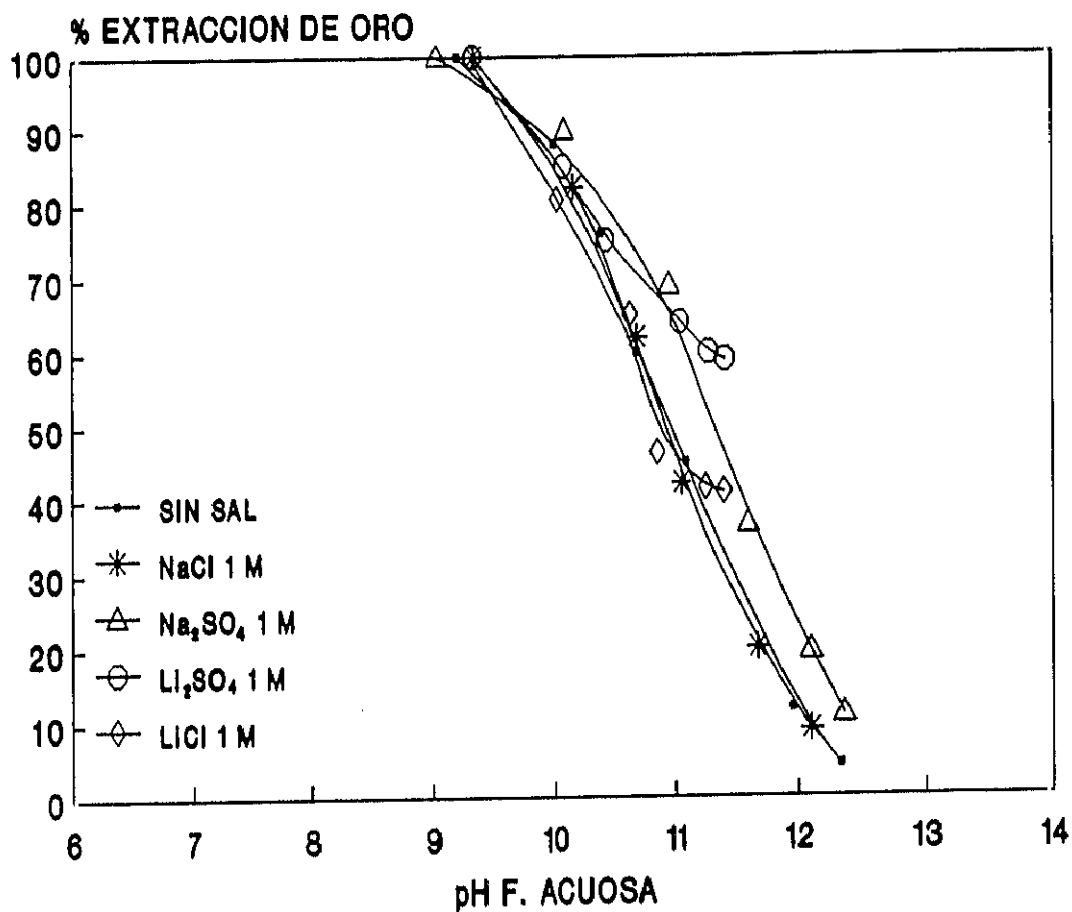


Figura 6.18. Influencia de la presencia de las distintas sales, en concentraciones de 1 M, en la fase acuosa sobre la extracción de oro mediante la mezcla P81R/C921.

**Tabla 6.3.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción representadas en las Figuras 6.17. y 6.18.

SAL	$pH_{50}$	
	[SAL] = 0,01 M	[SAL] = 1 M
NaCl	11,10	10,95
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,80	11,35
NaCN	10,95	-
LiCl	10,9	10,85
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,85	> 11,50

A la vista de estos valores y tomando como referencia el valor de  $pH_{50}$  de la curva de extracción cuando no hay sal en la disolución acuosa, que es de 10,85, se puede decir que para concentraciones de sal bajas, 0,01 M, los valores de  $pH_{50}$  son todos muy próximos, pero parece observarse que la presencia de iones  $Cl^-$  favorece más la extracción que la presencia de iones  $SO_4^{2-}$ , y que el NaCl favorece más la extracción que el LiCl.

Para concentraciones de sal de 1 M, se obtienen mejores resultados de extracción de oro cuando está presente el ion  $SO_4^{2-}$  en lugar del ion  $Cl^-$ .

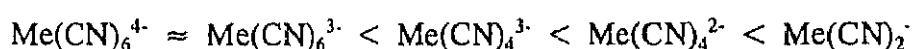
#### 6.2.7. Extracción de distintos complejos metálicos cianurados presentes en la disolución acuosa.

En las disoluciones procedentes de la lixiviación cianurada de minerales auríferos, junto al complejo de cianurado de oro se ponen en disolución distintos complejos metálicos cianurados estables, que junto a iones  $OH^-$  y  $CN^-$  propios del medio, son especies susceptibles de ser extraídas junto con el oro por los distintos agentes de extracción en una posterior etapa de extracción con disolventes. Lo ideal, por tanto, es conseguir extraer selectivamente al oro (I) de dichas disoluciones y esto es lo que se ha estudiado en este apartado.

Previamente al estudio de la selectividad de la extracción de oro (I) frente a otros complejos metálicos cianurados, se ha hecho un estudio para determinar si la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 extraía a los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{CN}^-$  en las mismas condiciones experimentales en que se han realizado los ensayos de extracción de los distintos complejos metálicos cianurados, es decir, relación de volúmenes de fase 1/1, temperatura  $20^\circ\text{C}$  y tiempo de agitación de 10 minutos, utilizando fases orgánicas de Primene 81R 10% v/v, iso-decanol 5% v/v y Cyanex 921 10% p/v en xileno y fases acuosas compuestas por disoluciones de NaOH 0,1 y 1 M, y disoluciones de NaCN 0,1 y 1 M observándose que dichos iones, en las citadas condiciones experimentales, no son extraídos.

Para estudiar la extracción de los distintos complejos metálicos cianurados se han realizado una serie de ensayos de extracción, para lo cual se han equilibrado volúmenes de fases acuosas y orgánicas, durante 10 minutos a  $20^\circ\text{C}$ . Las fases orgánicas empleadas eran las mismas que las descritas anteriormente y las fases acuosas tenían una concentración en cada uno de los metales de  $2,54 \cdot 10^{-4}$  M.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Figura 6.19., donde se puede observar que la secuencia de extracción de los distintos complejos metálicos ensayados sigue el orden;



es decir, se extraen preferentemente aquellos complejos metálicos con menor número de coordinación. Este orden ha sido observado en otros sistemas de extracción amina/Base de Lewis, según se ha descrito en el capítulo V de esta memoria.

También se observa en esta figura que la curva de extracción correspondiente al complejo cianurado de oro (I) está desplazada hacia la derecha, respecto al resto de complejos cianurados, lo cual permite una extracción selectiva de este metal, a pH alcalinos, en presencia de los demás metales.

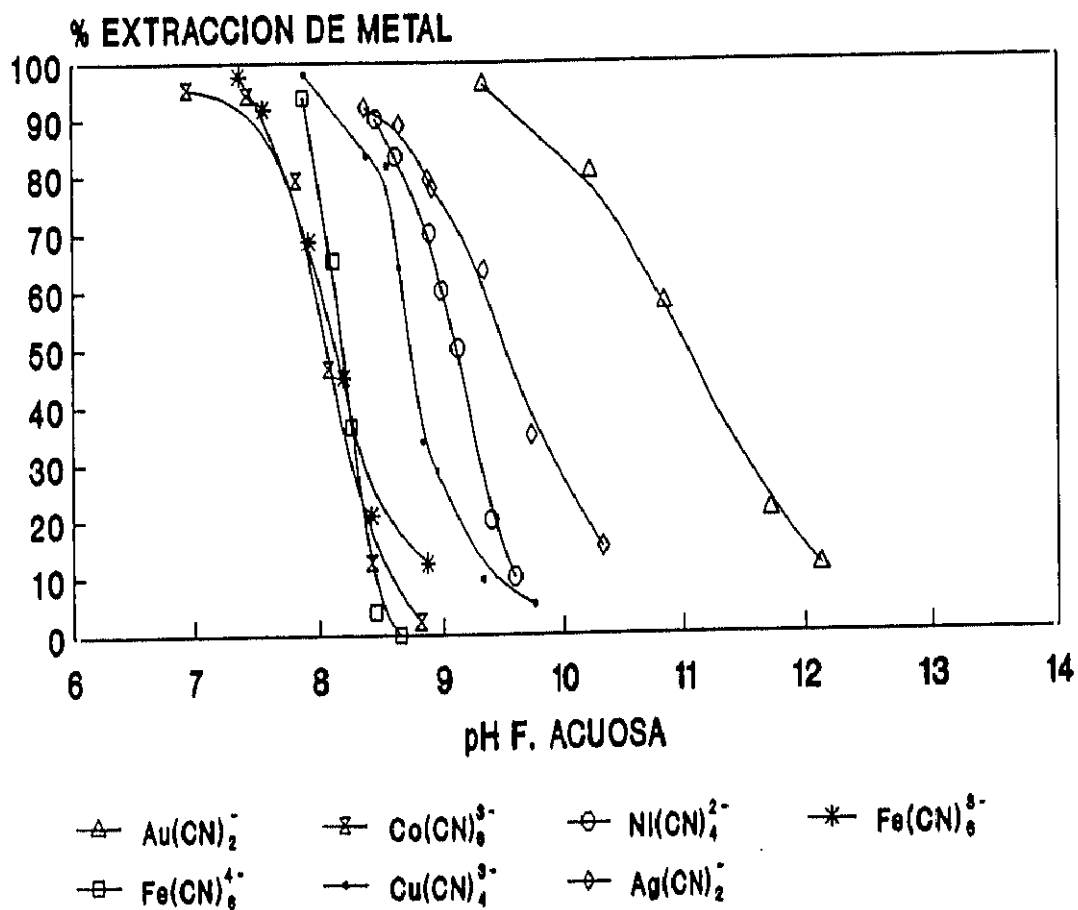


Figura 6.19. Extracción de distintos complejos metálicos cianurados mediante la mezcla sinérgica P81R/C921 en xileno. Fase acuosa:  $2,54 \cdot 10^{-4}$  M de cada metal.

Cuando la extracción de los citados complejos metálicos se realizó con la amina Primene 81R, capítulo III, se observó que las distintas curvas de extracción estaban muy próximas entre sí, siendo los valores de  $pH_{50}$  correspondientes a dichas curvas muy parecidos, lo cual impide la extracción selectiva del metal de interés, en este caso el oro (I).

En la Tabla 6.4. se pueden comparar los valores de  $pH_{50}$ , que como se ha indicado en capítulos anteriores dan una medida de la extracción, y que corresponden a las curvas de extracción de los distintos complejos metálicos cianurados obtenidos mediante la amina Primene 81R y mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921. En ella puede apreciarse con mayor claridad el efecto selectivo que produce en la extracción de oro (I) la utilización de dicha mezcla.

**Tabla 6.4.** Valores de  $pH_{50}$  correspondientes a las curvas de extracción de distintos complejos metálicos cianurados, obtenidas mediante la amina Primene 81R y la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921.

COMPLEJO CIANURADO	PRIMENE 81R $pH_{50}$	P81R/C921 $pH_{50}$	$\Delta pH_{50}$
$Au(CN)_2^-$	9,00	11,05	2,05
$Ag(CN)_2^-$	8,00	9,55	1,55
$Ni(CN)_4^{2-}$	8,40	9,13	0,73
$Cu(CN)_4^{3-}$	8,60	8,75	0,15
$Co(CN)_6^{3-}$	8,30	8,00	0,30
$Fe(CN)_6^{3-}$	8,10	8,20	0,10
$Fe(CN)_6^{4-}$	8,20	8,10	0,10

A partir de esta tabla se puede observar que mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 se puede extraer selectivamente al oro (I) a pH alcalinos.

El orden de extracción y el porqué se produce este efecto se puede explicar de la misma forma que para el sistema formado por la amina Primene 81R y el Cyanex 923, según se

ha descrito en el capítulo V de esta memoria.

#### **6.2.8. Isotermas de extracción de oro (I) mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921.**

Se han obtenido estas isotermas, agitando durante 10 minutos a 20°C volúmenes iguales de fases orgánicas y acuosas; las fases orgánicas contenían Primene 81R/Cyanex 921 0,5%/0,5%, 1%/1% y 1,5%/1,5%, en v/v para la amina y p/v para el Cyanex 921, en xileno, y una cantidad de iso-decanol igual a la mitad de la cantidad de Primene 81R que contenía la fase orgánica; las fases acuosas contenían diversas concentraciones de oro (I).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.20., en ella se observa que para concentraciones de metal bajas se produce un aumento lineal de la concentración de oro en la fase orgánica, al aumentar la concentración de metal en la fase acuosa, obteniéndose rectas de pendiente próximas a 1.

En la zona de saturación, los valores de concentración de oro alcanzados corresponden a  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  y  $2 \cdot 10^{-3}$  M para las tres concentraciones de la mezcla citadas anteriormente, respectivamente.

En la Figura 6.21. se ha representado la relación entre las concentraciones molares de oro y de la mezcla sinérgica en la fase orgánica frente a la concentración de oro (I) en la fase acuosa equilibrada, para las tres concentraciones de la mezcla citadas con anterioridad.

En ella se observa que el valor límite al que tiende esta relación es de  $\approx 1,5 \cdot 10^{-2}$  para las dos concentraciones de mezcla más bajas, y de  $2 \cdot 10^{-2}$  para la concentración más alta; valores que coinciden con los obtenidos en el caso de emplear el Cyanex 923 como agente sinérgico. Parece, por lo tanto, que en ambos casos se forma en la fase orgánica un compuesto que presenta las mismas características en cuanto a estequiometría entre el  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ -amina y el correspondiente derivado organofosforado.

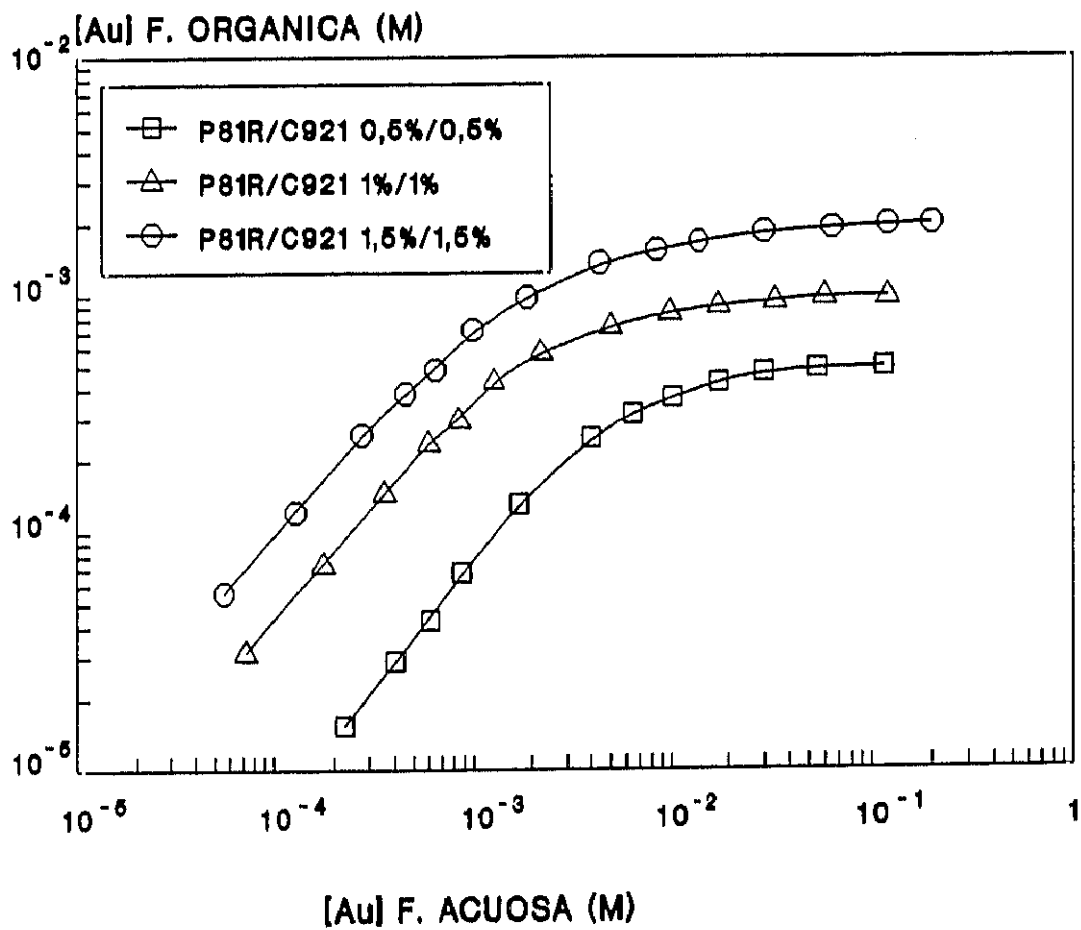


Figura 6.20. Isotermas de equilibrio de extracción de oro mediante la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921.

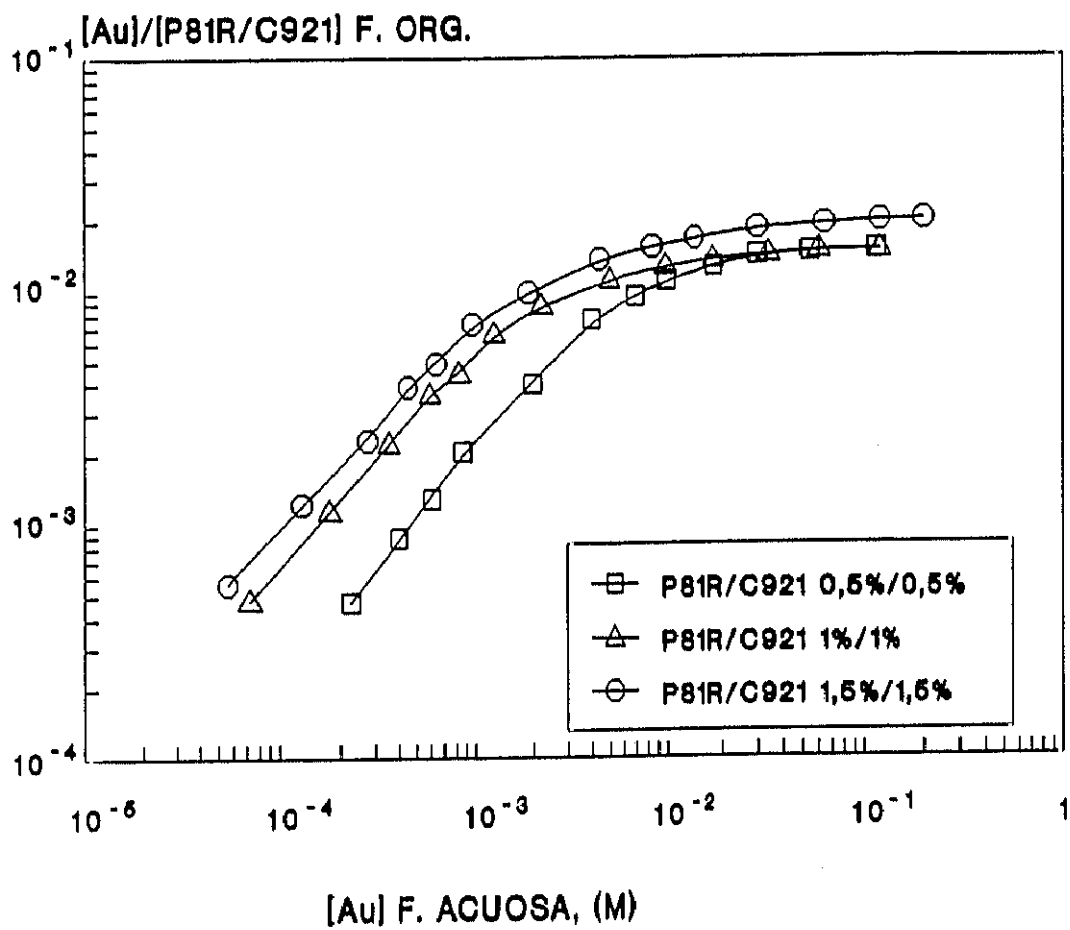
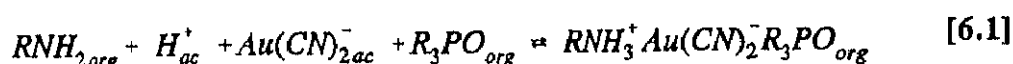


Figura 6.21. Variación de la relación molar [Au]/[P81R/C921] en la fase orgánica frente a la concentración de oro en la fase acuosa.



### 6.2.9. Mecanismo de extracción de oro (I) mediante la mezcla sinérgica amina Primene 81/ Cyanex 921.

De igual forma que se ha descrito en el capítulo V la secuencia seguida para dilucidar el mecanismo de extracción de oro (I) mediante la mezcla sinérgica formada por la amina Primene 81R y el reactivo organofosforado Cyanex 923, en el presente caso se va a seguir un tratamiento similar a partir de la misma reacción propuesta, es decir:

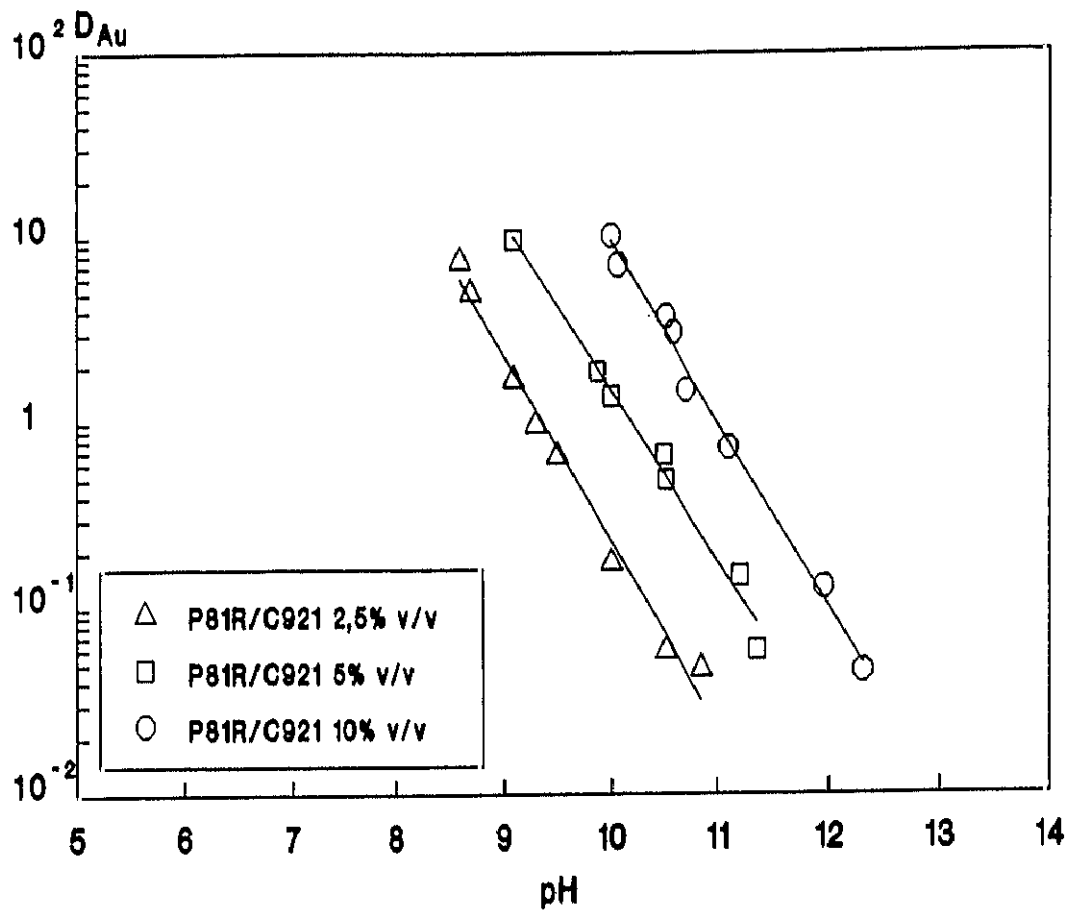


Teniendo en cuenta la expresión que define la correspondiente constante de equilibrio y siguiendo la misma secuencia, se obtiene la expresión que relaciona el coeficiente de distribución del oro con el pH, la concentración de amina Primene 81R y la concentración de Cyanex 921, en la forma:

$$\log D_{Au} = \log K - pH + \log [RNH_2]_{org} + \log [R_3PO]_{org} \quad [6.2]$$

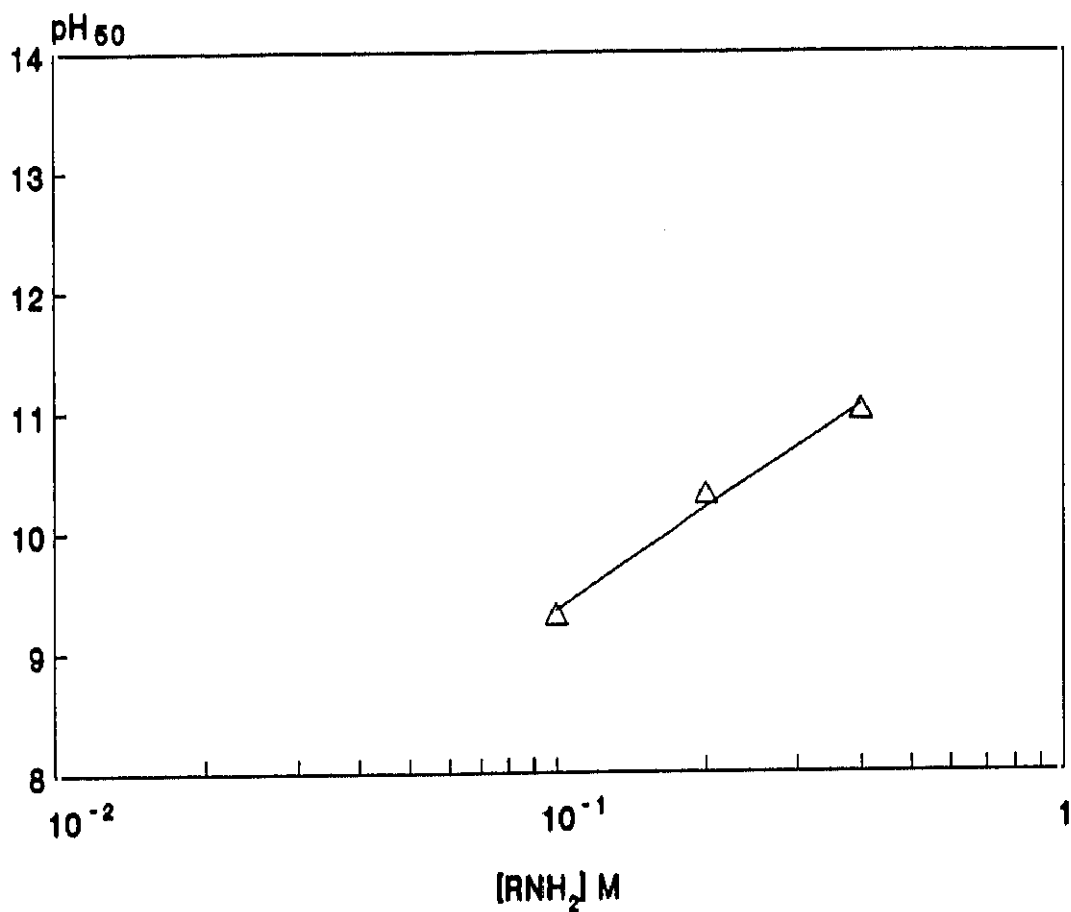
El coeficiente correspondiente al pH se ha evaluado mediante una representación de  $D_{Au}$  frente al pH; esta representación se muestra en la Figura 6.22., observándose que se obtiene en cada caso una pendiente cercana a -1, valor que es el esperado para este coeficiente según se deduce de la ecuación [6.1].

Los coeficientes correspondientes a la amina y al Cyanex 921 se han obtenido a partir de una representación de los valores del  $pH_{50}$  frente a las respectivas concentraciones de estos agentes de extracción. Las Figuras 6.23. y 6. 24. muestran los resultados obtenidos para la representación del  $pH_{50}$  frente a  $[RNH_2]$  y  $[R_3PO]$ , respectivamente. Las pendientes obtenidas, con un valor aproximado a 3 en cada caso, son mayores que las esperadas para la correspondiente relación, según muestra la ecuación [6.3] obtenida a partir de la ecuación [6.2].



**Figura 6.22.** Variación del coeficiente de distribución frente al pH, para la extracción de este metal mediante distintas concentraciones de la mezcla sinérgica. [Au] inicial: 20 ppm.

P81R/C921 2,5% v/v		P81R/C921 5% v/v		P81R/C921 10% v/v	
pH	$D_{Au}$	pH	$D_{Au}$	pH	$D_{Au}$
10,85	0,05	11,35	0,06	12,30	0,05
10,50	0,06	11,20	0,15	11,95	0,13
10,00	0,18	10,50	0,50	11,10	0,74
9,50	0,68	10,48	0,68	10,70	1,50
9,30	1,00	10,00	1,40	10,57	3,10
9,10	1,75	9,87	1,90	10,50	3,78
8,70	5,20	9,10	9,80	10,06	7,20
8,60	7,70			10,00	10,30
$r^2: 0,992$		$r^2: 0,988$		$r^2: 0,996$	



**Figura 6.23.** Variación del valor de pH<sub>50</sub> frente a la concentración de amina Primene 81R, para la extracción de oro mediante la mezcla sinérgica. [Au] inicial: 20 ppm.

[RNH <sub>2</sub> ] M	pH <sub>50</sub>
0,1	9,30
0,2	10,30
0,4	11,00
r <sup>2</sup> : 0,990	

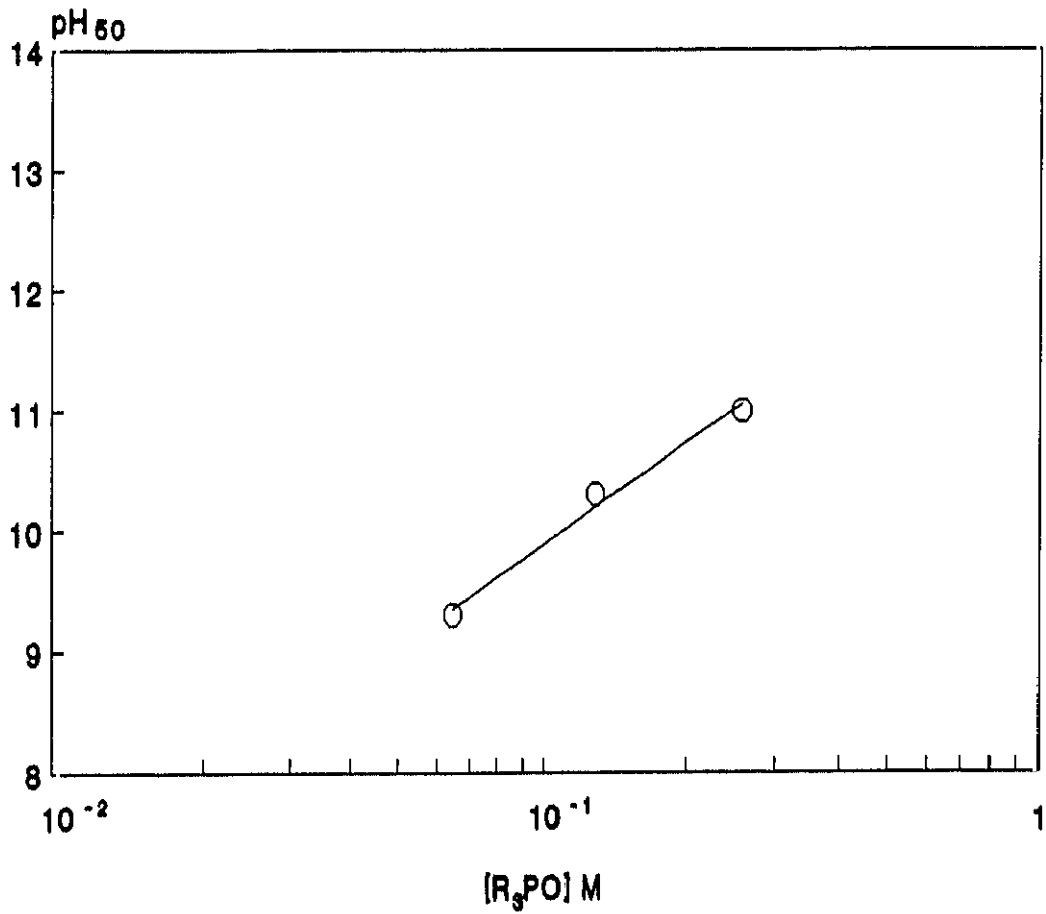


Figura 6.24. Variación del valor del  $pH_{50}$  frente a la concentración de Cyanex 923, para la extracción de oro mediante la mezcla sinérgica.  $[Au]$  inicial: 20 ppm.

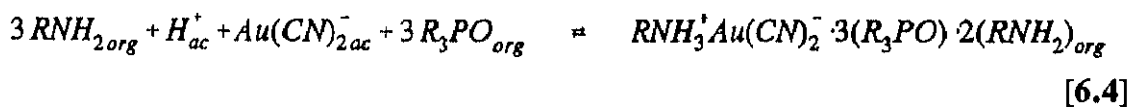
$[R_3PO]$ M	$pH_{50}$
0,065	9,30
0,129	10,30
0,259	11,00
$r^2: 0,990$	

$$pH_{50} = \log K + \log[RNH_2]_{org} + \log[R_3PO]_{org} \quad [6.3]$$

Estos coeficientes también se han evaluado, en las representaciones del coeficiente de distribución del oro frente a las concentraciones de amina Primene 81R o Cyanex 921, respectivamente, para extracciones llevadas a cabo a pH constante. Los valores obtenidos se muestran en las Figuras 6.25. y 6.26. para las dos relaciones mencionadas anteriormente, observándose que, en cada caso, el valor de la pendiente que se obtiene es muy próximo a 3.

Los resultados que se obtienen en este estudio permiten deducir que, en el caso de la amina, el coeficiente obtenido, superior al esperado, indica que la especie formada en la fase orgánica se encuentra solvatada por la amina libre, mientras que para el derivado organofosforado la relación estequiométrica, respecto al oro extraído en esta fase, es igual a 3.

Teniendo en cuenta estos resultados, se propone que la relación de extracción de oro (I) en medio cianuro mediante la mezcla sinérgica formada por la amina Primene 81R y el óxido de fosfina de nombre comercial Cyanex 921, viene representada por la siguiente ecuación:



reacción en la que  $RNH_2$  representa a la amina y  $R_3PO$  al óxido de fosfina. Como se ha mencionado, la especie extraída en la fase orgánica se encuentra solvatada por la amina en forma libre y muy probablemente por agua.

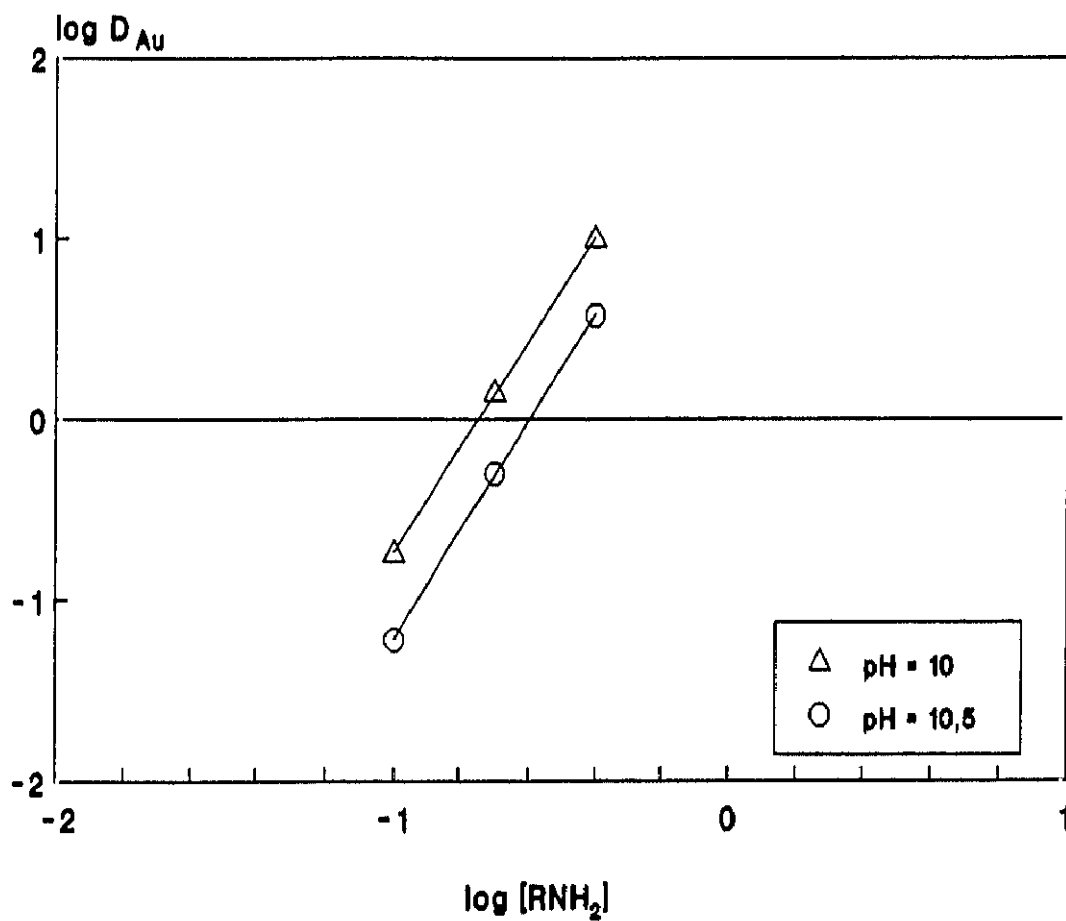


Figura 6.25. Variación del coeficiente de distribución del oro frente a la concentración de amina, para extracciones de metal llevadas a cabo con la mezcla sinérgica a pH constante. [Au] inicial: 20 ppm.

$\log[RNH_2]$	$\log D_{Au}$	
	$\text{pH}=10$	$\text{pH}=10,5$
-1,0	-0,74	-1,22
-0,7	0,15	-0,3
-0,4	1,00	0,58
	$r^2: 0,999$	$r^2: 0,999$

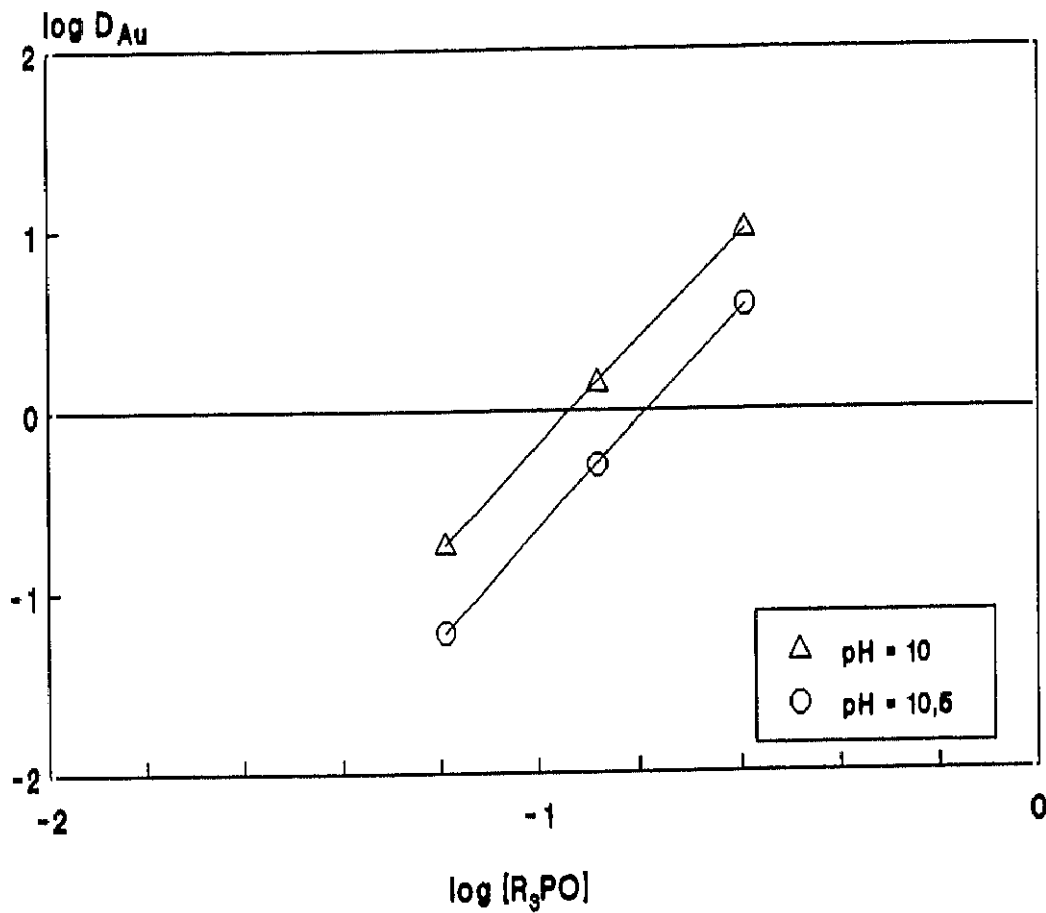


Figura 6.26. Variación del coeficiente de distribución del oro frente a la concentración de Cyanex 921, para extracciones llevadas a cabo con la mezcla sinérgica a pH constante. [Au] inicial: 20 ppm.

$\log[R_3PO]$	$\log D_{Au}$	
	pH=10	pH=10,5
-1,19	-0,74	-1,22
-0,88	0,15	-0,30
-0,59	1,00	0,58
	$r^2: 0,999$	$r^2: 0,999$

Al ser el Cyanex 921 sólido, se ha obtenido el espectro infrarrojo del mismo en nujol o hexaclorobutadieno, empleando ventanas de CsI. El espectro se muestra en la Figura 6.27., observándose que la banda debida al enlace P=O del óxido de fosfina aparece a  $1140\text{ cm}^{-1}$ ; esta atribución se ha hecho en base a los datos obtenidos para otros derivados organofosforados neutros, como se ha mencionado en el capítulo anterior (37)(57)(97)(104)(109,110). Las bandas que aparecen en la zona  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de las cadenas alquílicas asociadas al grupo fosforilo (95,96).

El espectro de este compuesto, obtenido en una disolución de xileno, muestra estas mismas bandas características a unas frecuencias similares a las mencionadas en el párrafo anterior.

Se ha obtenido el espectro de una fase orgánica cargada con oro. Con este fin se pusieron en contacto una fase acuosa que contenía  $5,15\text{ g/l}$  de oro y una fase orgánica compuesta por la amina Primene 81R 20% v/v (0,8 M), Cyanex 921 20% p/v (0,52 M) e iso-decanol 10% v/v en xileno. La fase orgánica cargada contenía  $5,0\text{ g/l}$  de oro; como en los casos anteriores, se utilizaron concentraciones elevadas con objeto de aumentar la intensidad de las bandas de interés para este estudio.

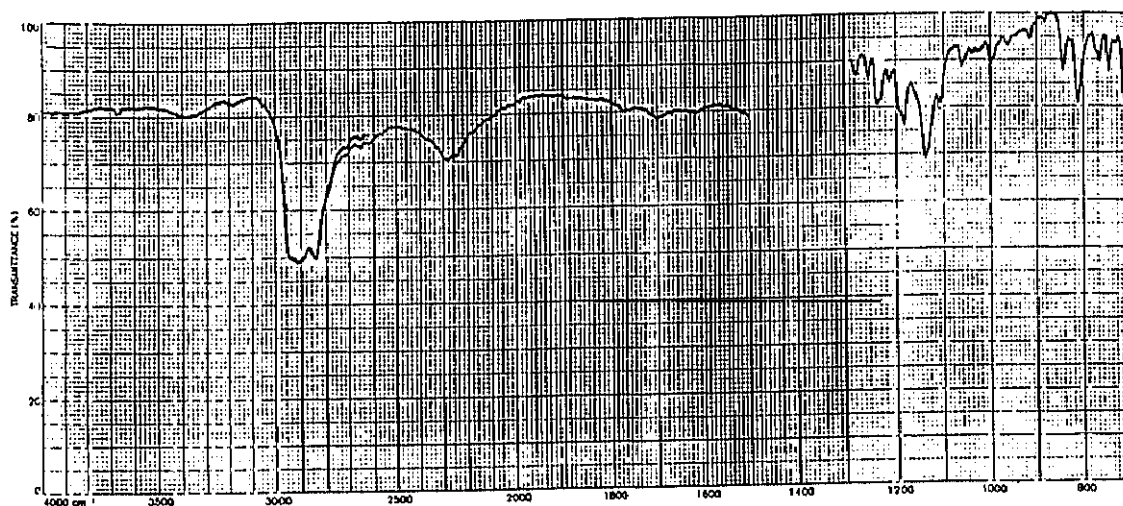
El espectro infrarrojo de la fase orgánica cargada con oro se muestra en la Figura 6.28., la banda que aparece a  $2140\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a la vibración de estiramiento del enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  del anión  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (37)(40)(97); no se observa ningún desplazamiento aparente de la frecuencia asociada al mismo, por lo que se deduce que con esta mezcla sinérgica tampoco parece existir ninguna interacción específica entre el anión  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y la amina o el óxido de fosfina. En esta figura también puede observarse que la vibración del enlace P=O del óxido de fosfina aparece sobre  $1140\text{ cm}^{-1}$ , no existiendo por lo tanto un desplazamiento de la misma respecto a la obtenida para el Cyanex 921 solamente, siendo este hecho, nuevamente, una indicación de que el anión  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  no aumenta la coordinación por complejación con este óxido de fosfina; este hecho hubiera producido un desplazamiento de esta frecuencia.



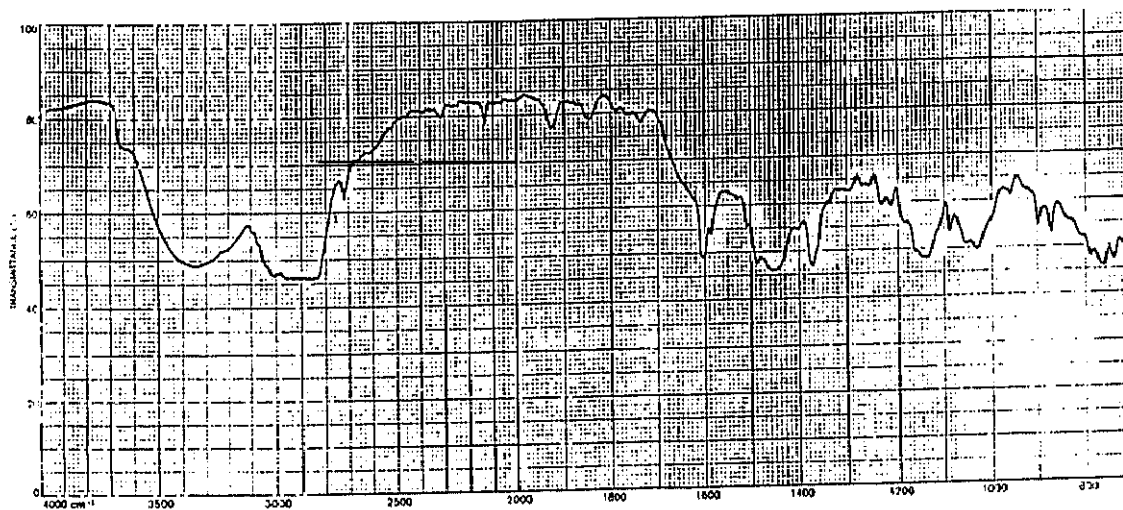
En el espectro aparecen unas bandas en la zona comprendida entre 3700 y 3100  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden ser atribuidas tanto a la vibración de estiramiento del enlace N-H del grupo amino, como a la vibración debida a grupos OH; nuevamente es difícil hacer una asignación para cada una de estas vibraciones, puesto que unas engloban a las otras. La presencia de agua en la fase orgánica parece definida por la banda que aparece en la región comprendida entre 1650 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , aunque la asignación exacta tampoco es posible, puesto que en esta zona también aparecería la vibración correspondiente a la deformación del enlace N-H del grupo amino. También, de igual forma no es posible realizar una asignación a la vibración del enlace CN de este grupo, por su proximidad con la banda ancha que aparece en la zona de 1150  $\text{cm}^{-1}$  y que corresponde al enlace P=O.

Los resultados obtenidos muestran que para las dos mezclas sinérgicas estudiadas en esta memoria de Tesis Doctoral, y también para el caso de la amina solamente, el oro es extraído en la fase orgánica, aunque no existe evidencia de que se produzca una interacción específica entre el anión  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y la amina y los óxidos de fosfina, en el caso de las mezclas sinérgicas, o la amina solamente.

Si parece deducirse, que al menos en el caso de las mezclas sinérgicas ensayadas, el agua está presente en la fase orgánica, bien como resultado del proceso de extracción o bien porque acompaña a los derivados organofosforados especialmente, y que probablemente juega un papel en la solvatación de la especie orgánica formada como consecuencia de la extracción del oro por estas mezclas sinérgicas formadas por la amina Primene 81R y los óxidos de fosfina comerciales Cyanex 923 y Cyanex 921.



**Figura 6.27.** Espectro infrarrojo del óxido de fosfina comercial Cyanex 921. Ventanas de CsI.



**Figura 6.28.** Espectro infrarrojo de una fase orgánica compuesta por la amina Primene 81R 20% v/v, iso-decanol 10% v/v y Cyanex 921 20% p/v en xileno y cargada con 5,0 g/l de oro. Ventanas de ZnSe.

### **6.3. ESTUDIO DE LA REEXTRACCION DE ORO (I) EN EL SISTEMA DE EXTRACCION PRIMENE 81R/CYANEX 921.**

La reextracción como ya se ha indicado es la etapa contraria a la extracción, consistente en una aplicación de la ley de acción de masas, produciéndose un desplazamiento del equilibrio en sentido contrario a la extracción. Es decir, consiste en hacer pasar el metal de la fase orgánica a la fase acuosa.

La estabilidad de las especies extraídas son las que determinan el tipo y concentración de la disolución que se requiere.

En el caso particular de la reextracción de oro (I) de fases orgánicas constituidas por la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921, se han ensayado distintos agentes de reextracción, como son: H<sub>2</sub>O y disoluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH y NaCN y diferentes concentraciones de las mismas, llegándose a la conclusión de que sólo eran efectivas el NaOH y NaCN, y las concentraciones adecuadas eran: 10<sup>-2</sup> M NaCN y 5 10<sup>-2</sup> M NaOH.

Una vez determinada la disolución de reextracción, en este caso dos disoluciones, se han estudiado una serie de variables que pueden influir en esta etapa de reextracción, y que se describirán a continuación en este capítulo.

#### **6.3.1. Influencia de la temperatura.**

En la etapa de reextracción, al igual que ocurre en la etapa de extracción, puede tener gran influencia en algunos sistemas de extracción con disolventes.

En la presente memoria de Tesis Doctoral se ha estudiado cómo afecta esta variable a la reextracción de oro (I) de una fase orgánica compuesta por la mezcla sinérgica Primene 81R/Cyanex 921 disuelta en xileno, cuando se emplean como agentes de reextracción disoluciones de NaOH y NaCN. Para realizar dicho estudio se llevó a cabo una serie de ensayos de reextracción a diferentes temperaturas, empleando fases orgánicas cargadas

con 46 ppm de oro, que provenían de una fase orgánica original de Primene 81R 10% v/v, iso-decanol 5% v/v y Cyanex 921 10% p/v en xileno, y fases acuosas constituidas por disoluciones de NaOH  $5 \cdot 10^{-2}$  M y NaCN  $10^{-2}$  M, empleándose relaciones de volúmenes de fases de 1.

En la Figura 6.29. se ha representado el tanto por ciento de oro (I) reextraído frente a la temperatura; en ella se puede apreciar que al aumentar la temperatura aumenta el tanto por ciento de metal reextraído, cuando se emplean disoluciones de reextracción de NaOH. También se observa que los mejores resultados se obtienen a 50°C, aunque la diferencia en el porcentaje de reextracción respecto a la temperatura de 40°C es muy pequeña.

Cuando se emplean disoluciones de NaCN como reactivo de reextracción, los resultados que se obtienen se pueden observar en la Figura 6.30., en la cual se aprecia que, al igual que ocurría con el NaOH, los mejores resultados se obtienen a 50°C, pero en este caso la influencia de la temperatura es más acusada.

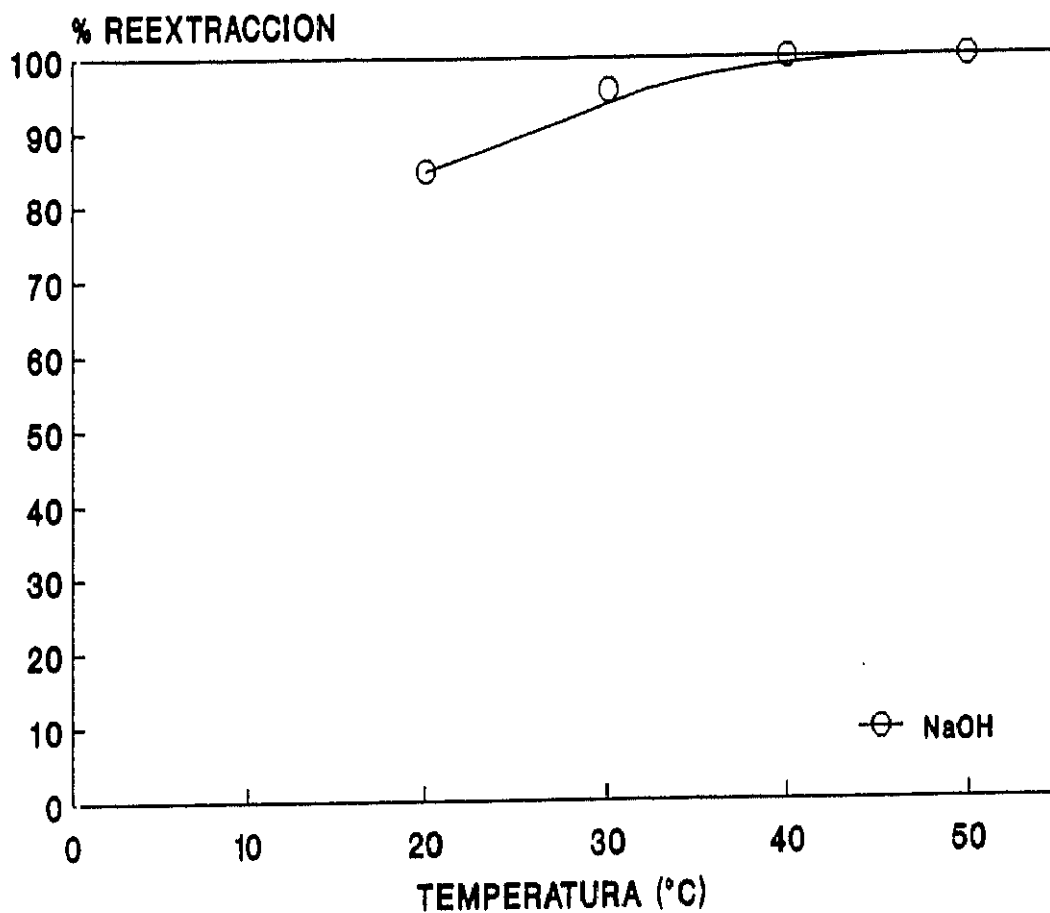


Figura 6.29. Influencia de la temperatura en la reextracción de oro mediante una disolución de NaOH de una fase orgánica compuesta por la mezcla P81R/C921 y cargada con 46 ppm de oro.

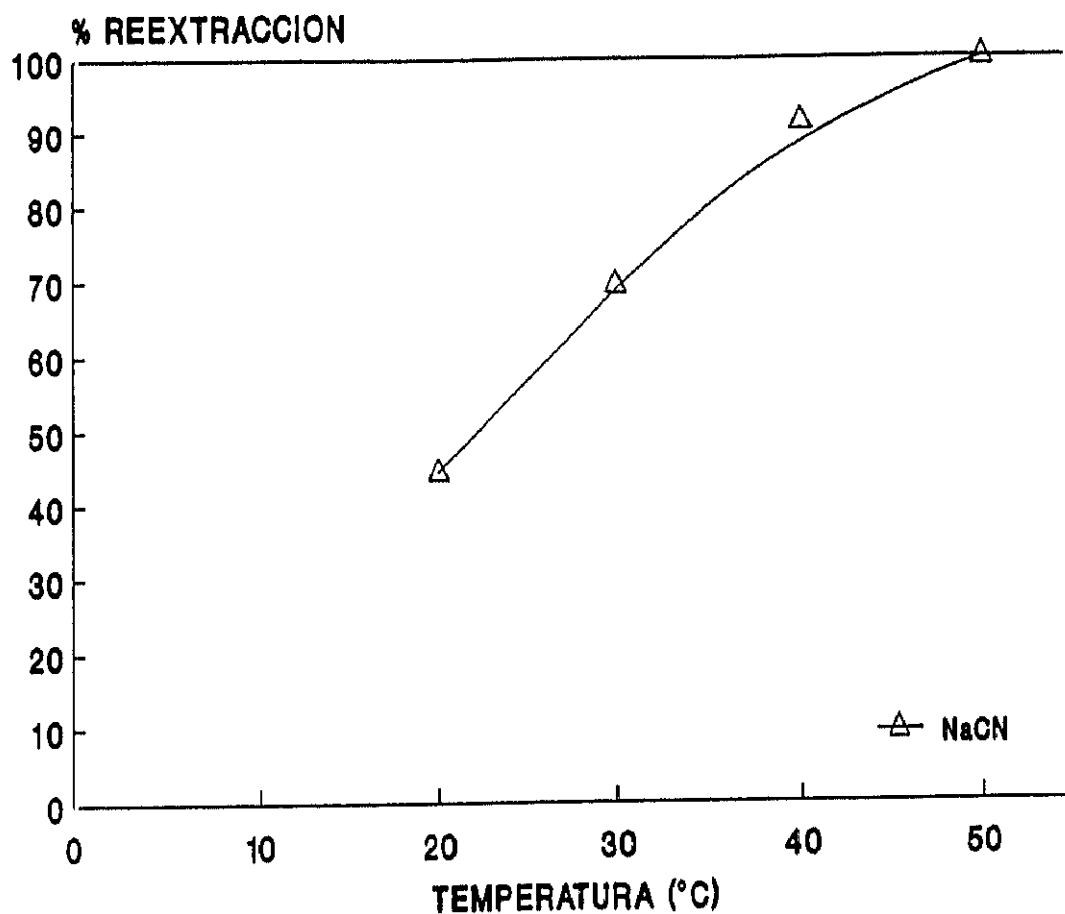
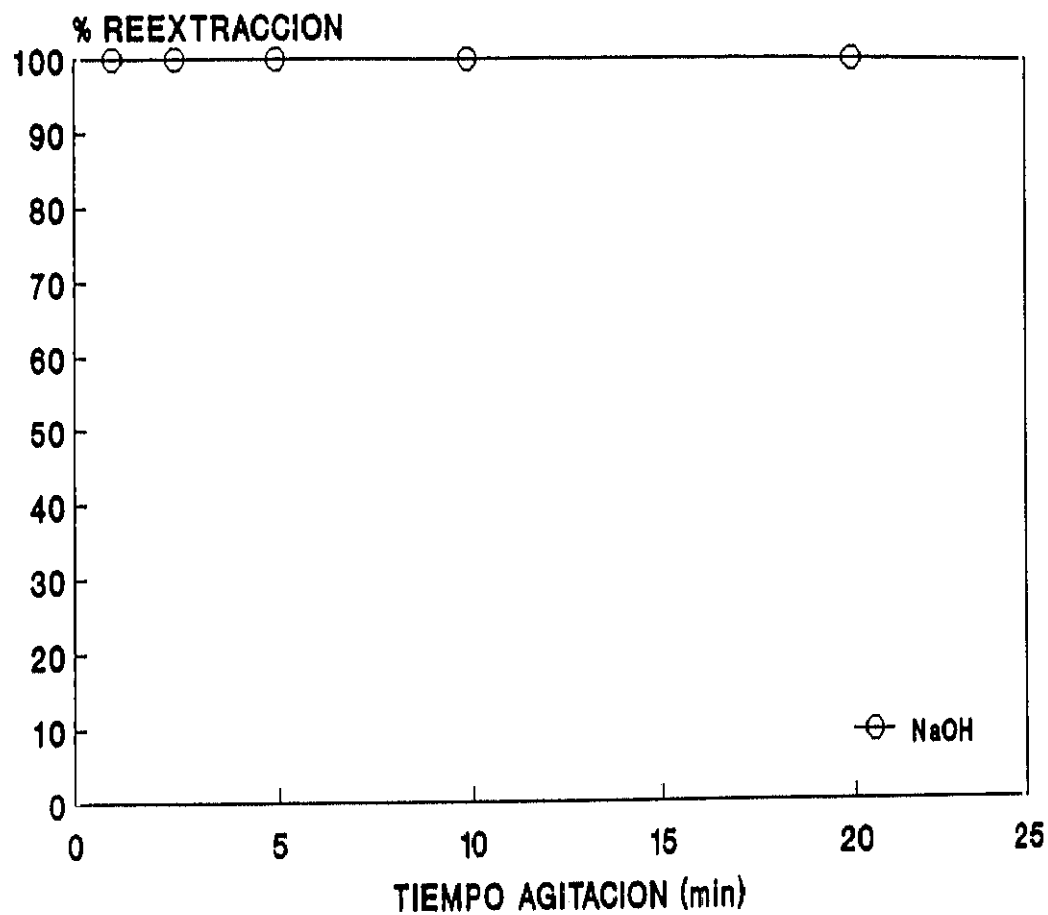


Figura 6.30. Influencia de la temperatura sobre la reextracción de oro (I) mediante una disolución de NaCN de una fase orgánica compuesta por P81R/C921 y cargada con 46 ppm de oro.

### 6.3.2. Influencia del tiempo de agitación.

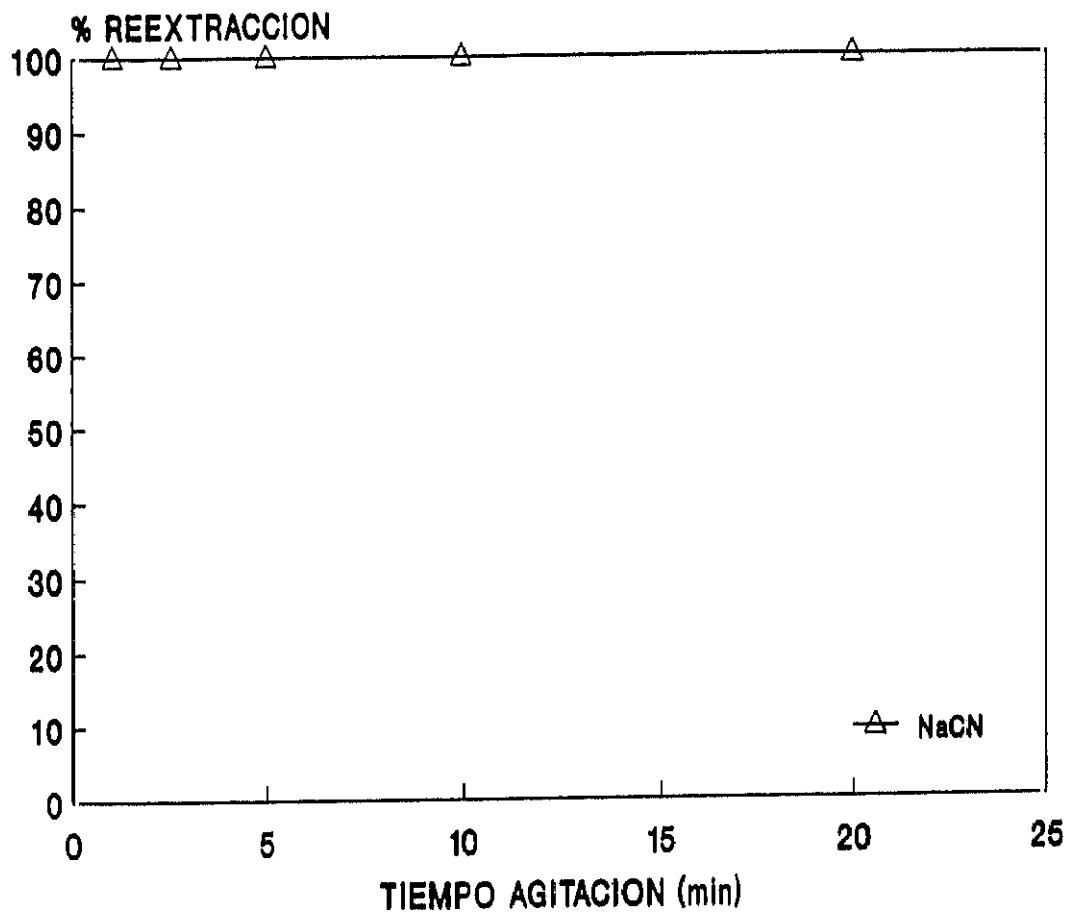
Los ensayos para estudiar esta variable se han llevado a cabo equilibrando, durante tiempos variables, volúmenes iguales de fases orgánicas cargadas con 46 ppm de oro y fases acuosas de NaOH  $5 \cdot 10^{-2}$  M y NaCN  $10^{-2}$  M a  $50^{\circ}\text{C}$ . La fase orgánica original estaba constituida por Primene 81R 10%, iso-decanol 5% v/v y Cyanex 921 10% p/v en xileno.

Los resultados obtenidos en dichos ensayos se muestran en las Figuras 6.31. y 6.32. correspondientes a las disoluciones de NaOH y NaCN, respectivamente. En ellas se puede observar que en ambos casos el equilibrio se alcanza al minuto de contacto, lo que parece indicar que, en este caso particular, el tiempo de agitación no tiene apenas influencia en la reextracción.



**Figura 6.31.** Influencia del tiempo de agitación en la reextracción de oro (I) mediante una disolución de NaOH de una fase orgánica formada por la mezcla P81R/C921 y cargada con 46 ppm de oro.





**Figura 6.32.** Influencia del tiempo de agitación en la reextracción de oro (I) mediante una disolución de NaCN de una fase orgánica formada por la mezcla P81R/C921 y cargada con 46 ppm de oro.

### 6.3.3. Isotermas de equilibrio de reextracción de oro (I).

Para la obtención de las curvas de reextracción, se han utilizado fases orgánicas cargadas con 46 ppm de oro (I), las cuales se han equilibrado con fases acuosas de disoluciones de NaOH  $5 \cdot 10^{-2}$  M o NaCN  $10^{-2}$  M y fases orgánicas compuestas por Primene 81R 10% v/v, iso-decanol 5% v/v y Cyanex 921 10% p/v en xileno, empleándose distintas relaciones de volúmenes de fases A/O de 1/1, durante 10 minutos a la temperatura de 50°C. Con ello se han obtenido los distintos puntos de equilibrio que permiten el trazado de las isotermas.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.33., en ella se puede observar que se obtienen mejores resultados de reextracción cuando se emplea como agente de reextracción disoluciones de NaCN en lugar de NaOH.

Como en el caso del Cyanex 923, el empleo de una disolución de NaCN como agente de reextracción permite la obtención de una disolución acuosa de la que el oro es susceptible de ser recuperado mediante un proceso electrolítico.

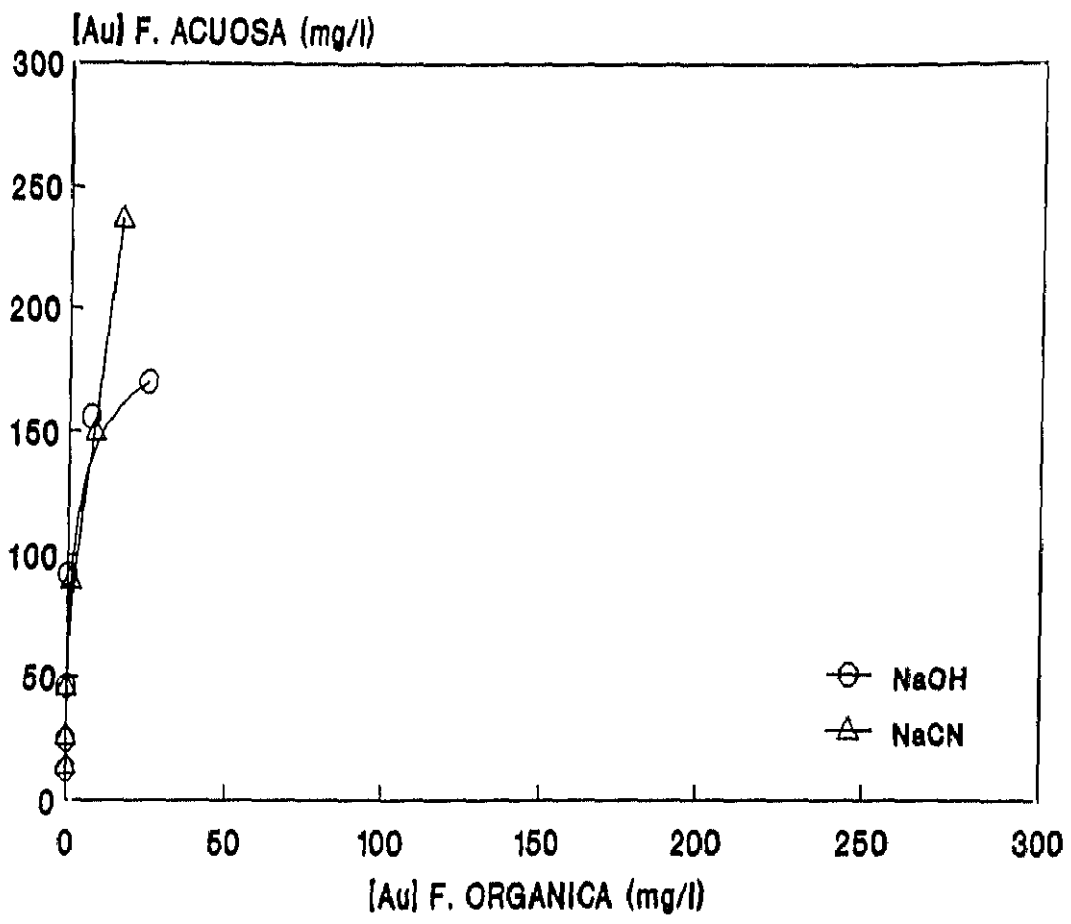


Figura 6.33. Isotermas de equilibrio de reextracción de oro correspondientes a una fase orgánica compuesta por la mezcla P81R/C921 cargada con 46 ppm de oro.

## **CAPITULO VII**

## **CONCLUSIONES**

Del estudio experimental expuesto en esta memoria se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- 1.- La extracción del complejo  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  mediante la amina Primene 81R está muy influenciada por el pH del medio, la temperatura, la naturaleza del diluyente de la fase orgánica y la concentración del agente de extracción. Empleando las condiciones experimentales más favorables es posible extraer este metal precioso de disoluciones acuosas neutras o ligeramente alcalinas.
- 2.- La extracción de oro (I) por la amina Primene 81R tiene lugar mediante un mecanismo de extracción en el que está implicada la formación de la especie de fórmula empírica:

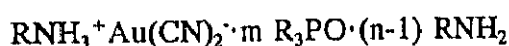


- 3.- La amina Primene 81R, aunque parece capaz de extraer al complejo  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  preferentemente a otros complejos metálicos cianurados, no es capaz de separar selectivamente a éste del resto de estos complejos cianurados.
- 4.- Se han ensayado distintas mezclas de agentes de extracción conjuntamente con la amina Primene 81R para evaluar sus posibilidades de extracción sobre el complejo  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , encontrándose que cuando se utilizan mezclas de la amina Primene 81R con cetonas y con una amina primaria, como la Primene JMT, se produce un efecto antisinérgico respecto a la extracción de oro.

Cuando se utilizan mezclas de amina Primene 81R con la amina primaria Tridecilamina o con derivados organofosforados neutros, se produce un efecto sinérgico respecto a la extracción de oro, en el orden:

amina primaria  $\approx$  éster fosfórico  $<$  óxidos de fosfina.

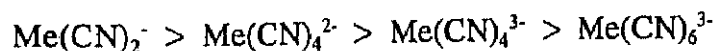
- 5.- La extracción de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  mediante los óxidos de fosfina comerciales Cyanex 923 y Cyanex 921 depende del pH del medio, de la temperatura, de la concentración del agente de extracción y del diluyente de la fase orgánica. La extracción de oro mediante estos óxidos también está muy influenciada por la presencia de una sal inorgánica en el medio acuoso.
- 6.- La extracción de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  mediante la mezcla formada por la amina Primene 81R y el óxido de fosfina Cyanex 923 está influenciada por el pH del medio, la temperatura y la concentración de la mezcla de agentes de extracción. La presencia de sales inorgánicas en la fase acuosa inicial favorece la extracción de oro debido a un efecto salino.
- 7.- La mezcla formada por la amina Primene 81R y el óxido de fosfina Cyanex 923 extrae al oro mediante la formación de una especie cuya fórmula empírica se puede representar por:



donde los valores de m y n están comprendidos entre 2 y 3 en cada caso. Esta especie se encuentra probablemente también solvatada por agua.

- 8.- Mediante la utilización de la mezcla formada por la amina Primene 81R y el óxido de fosfina Cyanex 923, el oro puede ser extraído selectivamente de otros complejos metálicos cianurados, presentes en la disolución acuosa, a pH alcalinos.

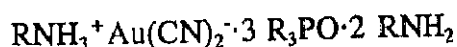
Se ha encontrado que mediante esta mezcla sinérgica el orden de extracción para estos complejos es:



- 9.- La reextracción del oro contenido en la fase orgánica se puede hacer mediante

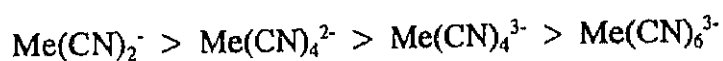
disoluciones diluidas de NaOH o NaCN, estando favorecida dicha reextracción por el aumento de la temperatura.

- 10.- La mezcla formada por la amina Primene 81R y el óxido de fosfina Cyanex 921 extrae al oro (I), estando dicha extracción influenciada por distintas variables como son: el pH del medio, la temperatura, la concentración de la mezcla de agentes de extracción y la presencia de sales inorgánicas en la disolución acuosa.
- 11.- La mezcla formada por estos agentes de extracción extrae al oro mediante una especie cuya fórmula empírica está representada por:



estando esta especie probablemente solvatada por agua.

- 12.- El oro puede ser extraído a valores de pH alcalinos mediante esta mezcla de agentes de extracción, además el complejo  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  es extraído selectivamente de otros complejos metálicos cianurados. El orden de extracción encontrado para estos complejos es:



- 13.- El oro contenido en la fase orgánica puede ser reextraído mediante disoluciones diluidas de NaOH o NaCN. En este caso la reextracción también está favorecida por el aumento de temperatura.

## **CAPITULO VIII**

## **BIBLIOGRAFIA**



- 1.- J.C. Yannopoulos; *The Extractive Metallurgy of Gold*, Ed. Van Nostrand Reinhold. New York,(1991).
- 2.- M.S. Prasad, R. Mensah-Biney, R.S. Pizarro; *Minerals Engineering*, Vol. 4, N° 12, 1257-1277, (1991).
- 3.- C. Casparini; *C.I.M. Bull.*, 145-153, Marzo, (1983).
- 4.- R. Coleman; *TMS Annual Meeting*, Feb-March, Las Vegas, (1989).
- 5.- K.E. Haque; *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2, 235-253, (1987).
- 6.- A.R. Udupa, S.K. Kawatra, M.S. Prasad; *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 7, 115-135, (1990).
- 7.- W.J. Guay et al.; *Transactions of SME-AIME*, 254, 102-104, (1973).
- 8.- N.C. Wall, J.C. Hornby, K.J. Sethi; *Mining Magazine*, 393-401, Mayo, (1987).
- 9.- R.M.G.S. Berezowsky, D.R. Weir; *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. 1, 1-4, Mayo, (1984).
- 10.- D.R. Weir, J.A. King, P.C. Robinson; *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. 3 (4), 201-208, Noviembre, (1986).
- 11.- F.J. Alguacil, A. Hernández, A. Luis; 2<sup>nd</sup> International Conference on Separations Science and Technology, Trabajo S9-2e, Hamilton, (1989).
- 12.- F.J. Alguacil, A. Cobo, C. Caravaca; *Rev. Metal.*, en prensa, (1992).
- 13.- A. Ballester, F. González, M. Blázquez; *Rev. Metal.*, 24 (2), 91-102, (1988).
- 14.- A. Bruynesteyn; 14 th Annual Hydrological Meeting, Timmins, Ontario, (1984).
- 15.- H.J. Heinen, D.G. Paterson, R.E. Lindstrom; *U.S. Bureau of Mines IC8770*, (1984).
- 16.- M.C. Jha; *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2, 331-352, (1987).
- 17.- A. Lewis; *E. & M.J.*, 184 (6), 48-56,(1983).
- 18.- H. Pietsch, W. Turke, E. Bareuther, F. Kampf, H. Bings; *U.S. Patent 4.438.076*. (1984).
- 19.- D.R. Davis, D.B. Paterson; *Gold 100*, Proc. International Conference on Gold, Vol. 2, SAIMM, Johannesburg, (1986).
- 20.- V.P. Kazakov, A.I. Lapshin et al.; *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 9,

- 708-709, (1964).
- 21.- J.B. Hiskey; Mineral and Metallurgical Processing, 173-178, Nov., (1984).
  - 22.- A.O. Filmer, P.R. Lawrence, W. Hoffman; Australian IMM Regional Conference Proceedings on Gold Mining, Metallurgy and Geology, 1-8, Oct. (1984).
  - 23.- R.G. Schulze; International Precious Metal Symposium, Los Angeles, Feb., (1985).
  - 24.- R.G. Sergent; Randol Gold Forum, 167-169, (1988).
  - 25.- A. Dadgar, C.C. Shin, M.D. Galey, R.H. Sergent; Proc. 12 th IPHI Annual Meeting, 5-9, Boston, Junio, (1989).
  - 26.- R. Jacobson, J. Murphy; SME-AIME Conference, Denver, Feb., (1987).
  - 27.- K.J. McGraw, J.W. Murphy; U.S. Patent 4.557.795., (1979).
  - 28.- D.M. Liddell; Handbook of Non-ferrous Metallurgy, Vol. 2, Recovery of Metals, McGraw-Hill, New York, (1945).
  - 29.- B.J. Kerley; U.S. Patent 4.269.622.26, (1981).
  - 30.- A.J. Monhemius; Research for the Minerals Industry, paper 29, Coventry, (1992).
  - 31.- R.J. Davidson; Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 67-76, Nov., (1974).
  - 32.- D. Naden, E. Bicker, G. Willey; Gold 100, Proc. International Conference on Gold, Vol. 2,, SAIMM, Johannesburg, (1986).
  - 33.- S.D. Hill; U.S. Bureau of Mines, IC5059, (1986).
  - 34.- P.R. Bailey; Extractive Metallurgy of Gold in South Africa, Ed. G.G. Stanley, SAIMM, Johannesburg, (1987).
  - 35.- R.L. Paul, A.D. Filmer, M.J. Nicol; Proceeding Hydrometallurgy; Research Development and Plant Practice, 689-704, Ed. Osseo-Assare y J.D. Miller, The Metal Society of A.I.M.E., New York, (1982).
  - 36.- A.J. Gilmore; Canadian Mining Journal, 63-65, Mayo, (1967).
  - 37.- M.B. Mooiman, J.D. Miller; Hydrometallurgy, 16, 245-261, (1986).
  - 38.- A.A. Yadav, S.M. Khopkar; Sepn. Sci. 5, 637, (1970).
  - 39.- J.J. Bucker, M. Zirin et al.; J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3869-3883, (1971).
  - 40.- F.J. Alguacil, A. Hernández, A. Luis; Hydrometallurgy, 24, 157-166, (1990).
  - 41.- S. Amer; Rev. Metal., Vol. 19, N° 2, 96-112, (1983).
  - 42.- B.F. Rimmer; Chem. Ind., 63-66, Enero, (1974).

- 43.- V.A. Drake, R.A. Grant; Proceedings on Innovations in Precious Metals Recovery and Refining Symposium, Londres, (1991).
- 44.- F.G. Seeley, D.J. Crouse; J. Chem. Eng. Data, 16, 393-397, (1971).
- 45.- F. Baroncelli, D. Carlini, G.M. Gasparini, E. Simonetti; Proceedings ISEC'88, Vol. IV, 236-239, Moscú, (1988).
- 46.- M.B. Mooiman, J.D. Miller, M.M. Mena; Proceedings ISEC'83, 530-531, Denver, (1983).
- 47.- Z.B. Maksimovic; Proceedings ISEC'74, 1937-1947, Lyon, (1974).
- 48.- G.N. Shivrín, B.N. Laskorin, E.M. Shivrina, G.V. Kuzmichev; Tsvet. Met., 39 (11), (1966).
- 49.- V.A. Mikhailov; Proceedings ISEC'77, Vol. 1, 52-60, Toronto, (1977).
- 50.- F.J. Alguacil, A. Hernández; Proceedings del IV Simposium-Congreso de Ingeniería Metalúrgica, Trabajo N° 4, Arequipa, (1987).
- 51.- F.G. Seeley, D.J. Crouse; J. Chem. Eng. Data, 11 (3), 424-429, (1966).
- 52.- M. Cox; Principles and Practices of Solvent Extraction, Ed. J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin; Marcel Dekker Inc., New York, Cap. 10, (1992).
- 53.- C. Caravaca, P. Diaz-Aroca, F.J. Alguacil; Proceedings of Research for the Minerals Industry, Trabajo n° 30, Coventry, (1992).
- 54.- V.A. Mikhailov, V.G. Torgov et al.; Proceedings ISEC'71, Vol. 2, 1112-1119, La Haya, (1971).
- 55.- D.E. Elliot, C. Banks; Anal. Chim. Acta, 33, 237-244, (1965).
- 56.- V. Salvadó, M. Hidalgo, A. Masana, M. Muñoz, M. Valiente, M. Muhammed; Solvent Extraction and Ion Exchange, 8 (3), 491-502, (1990).
- 57.- J.D. Miller, R.Y. Wan, M.B. Mooiman, P.L. Sibrell; Separation Science and Technology, 22, (2 & 3), 487-502, (1987).
- 58.- D.W. Dunning, F. Ambrose, H.V. Markar; U.S. Bureau of Mines RI8788, (1987).
- 59.- M.B. Mooiman; Ph. D. Thesis, University of Utah, (1984).
- 60.- N.R. Das, S.N. Bhattachryya; Talanta, 23, 535-540, (1976).
- 61.- G. M. Ritcey, A.W. Ashbrook; Solvent Extraction, Part II, Ed. Elsevier, Amsterdam, (1979).

- 62.- C. Caravaca, F.J. Alguacil; *Memoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie*, 183-189, Marzo, (1992).
- 63.- F.J. Alguacil, A. Hernández, A. Luis; *Rev. Metal.*, 25 (3), 176-183, (1989).
- 64.- G.M. Ritcey, A. W. Ashbrook; *Solvent Extraction, Part I*, Ed. Elsevier, Amsterdam, (1984).
- 65.- W.C. Fernelius, J.J. Burbage; *Inorg. Syntheses*, Vol. II, 227-228, (1946).
- 66.- J.H. Bigelow; *Inorg. Syntheses*, Vol. II, 225-227, (1946).
- 67.- Exxon Chemicals performance fluid, (1988).
- 68.- F.J. Alguacil, A. Hernández, A. Luis; *Proceedings del 7 Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Metalúrgica*, Vol. I, 299-307, Madrid, (1990).
- 69.- Rohm & Haas; Manejo del Primene 81R, Rohm & Haas Co., Filadelfia.
- 70.- Rohm & Haas; t-alquil aminas primarias, Rohm & Haas Co., Filadelfia.
- 71.- Rohm & Haas; Características del Primene 81R, Rohm & Haas Co., Filadelfia.
- 72.- D.J. Bauer, RE. Lindstrom; U.S. Bureau of Mines RI7100, (1965).
- 73.- D.J. Bauer, RE. Lindstrom; U.S. Bureau of Mines RI6396, (1964).
- 74.- S.M. Karpacheva, V.S. Smelov et al.; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12, 1014, (1974).
- 75.- S.V. Margolin, R.W. Hyde; 103 rd Annual Meeting AIME, Trabajo A 74-79, Dallas, (1974).
- 76.- F.J. Alguacil, S. Amer; *Hydrometallurgy*, 15, 337-350, (1986).
- 77.- F.J. Alguacil, S. Amer, A. Luis; *Hydrometallurgy*, 18, 75-92, (1987).
- 78.- F.G. Seeley, W.J. McDowell; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 43, 375-378, (1981).
- 79.- L.E. Shultze, J.A. Eisele et al.; U.S. Bureau of Mines RI8353, (1979).
- 80.- M. Mrnka, P. Nekovár, V. Bizek, D. Schrötterová; *Proceedings ISEC'83*, 333-334, Denver, (1983).
- 81.- Cyanex 923 extractant technical bulletin; American Cyanamid, Wayne.
- 82.- F.J. Hurst, D.J. Crouse, K.B. Brown; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop*, Vol. II, N° 1, 122-128, (1972).
- 83.- G.H. Ayres; *Análisis Químico cuantitativo*, Ed. del Castillo, Madrid, 283, (1970).
- 84.- W. John Williams; *Handbook of anion Determination*, 70, Butterworths and Co., London, (1979).
- 85.- F.J. Alguacil; Tesis Doctoral, Fac. C.C. Químicas, Univ. Complutense de Madrid,

- (1984).
- 86.- M.C. Ruiz; Tesis Doctoral, Fac. C.C. Químicas, Univ. Complutense de Madrid, (1974).
  - 87.- L.M. Grindin, P.I. Bobirov, A.M. Rozen; Russ. J. Inorg. Chem., 5, 1146, (1960).
  - 88.- G.M. Ritcey, B.H. Lucas; Proceedings ISEC'74, 2437-2481, Lyon, Pub. Soc. Chem. Ind., London, (1974).
  - 89.- G.M. Ritcey, B.H. Lucas; Proceedings ISEC'71, 463-475, The Hague, Pub. Soc. of Chem. Industry, London, (1971).
  - 90.- K.J. Murray, C.J. Bouboulis; J. Eng. Min., 74-77, Julio, (1972).
  - 91.- D.J. Bauer, R.E. Lindstrom; U.S. Bureau of Mines RI7524, (1971).
  - 92.- R.W. Catrall, B.O. West; Aust. J. Chem., 21, 2865, (1968).
  - 93.- G. Yagodin, M. Mrnka, A. Chekmarev; Proceedings ISEC'83, 474-475, Denver, (1983).
  - 94.- F.J. Alguacil, S. Amer; Polyhedron, 5 (11), 1747-1753, (1986).
  - 95.- J.R.Dyer; Aplicaciones de Espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos, Ed. Prentice/Hall International, Madrid, (1973).
  - 96.- E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon; Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscopicos, Ed. Alhambra, Madrid, (1980).
  - 97.- K. Nakamoto; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3ª ed., J. Wiley, N. York, (1978).
  - 98.- M.D. Adams; Hydrometallurgy, 31, 111-120, (1992).
  - 99.- R.J. Puddephatt; The Chemistry of Gold, Elsevier, Amsterdam, (1978).
  - 100.- K.B. Brown; C.F. Coleman, D.C. Crouse, A.D. Ryan; USEAC Report ORNL-2346, (1957).
  - 101.- M.B. Mooiman, J.D. Miller; Minerais and Metallurgical Processing, 153-157, Agosto, (1984).
  - 102.- P.L. Sibrell, J.D. Miller; Proceedings ISEC'86, Part II, 187-194, DECHEMA, Frankfurt, (1986).
  - 103.- F.J. Alguacil, C. Caravaca, A. Cobo; resultados sin publicar.

- 104.- M.B. Mooiman, J.D. Miller; *Hydrometallurgy*, 27, 29-46, (1991).
- 105.- Y. Marcus, A.S. Kertes; *Ion Exchange and Solvent Extraction of metal complexes*. Wiley Interscience, London, (1969).
- 106.- F.G. Seeley, W.J. McDowell; *J. Inorg. nucl. Chem.*, Vol. 43, 375-378, (1981).
- 107.- F.J. Alguacil, A. Cobo, C. Caravaca; *Hydrometallurgy*, 31, 163-174, (1992).
- 108.- H.M.N.H. Irving, A.D. Damodaran; *Anal. Chim. Acta*, 53, 267-275, (1971).
- 109.- S. Yu, J. Chen; *Hydrometallurgy*, 14, 115-126, (1985).
- 110.- M.B. Mooiman, J.D. Miller; *Hydrometallurgy*, 16, 109-113, (1986).