



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**Recuperación de oro y plata
mediante lixiviación
electrocinética en columna a
escala laboratorio**

**Recovery of gold and silver
by leaching electrokinetic
laboratory scale column**

Luver de Jesús Echeverry Vargas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2015

Recuperación de oro y plata mediante lixiviación electrocínética en columna a escala laboratorio

Luver de Jesús Echeverry Vargas

Tesis como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos

Directo:
Ph.D Néstor Ricardo Rojas Reyes

Línea de Investigación:
Metalurgia extractiva
Grupo de Investigación:
Instituto de minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2015

"Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad"

Albert Einstein

A mi esposa Carolina, a mi pequeño hijo Isaac, a mi madre Luz Dary y a mi padre Mariano por su apoyo incondicional

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi profesor y amigo Néstor Ricardo por su tiempo y dedicación, a las personas del instituto de minerales CIMEX (Rosa, Luis Ángel, Fernando, Lady y Marcela) por su colaboración, a Carlos y a Galy de la empresa Cocoltec y a la universidad Nacional de Colombia por brindarme un espacio donde poder desarrollar este proyecto.

Resumen

En este trabajo se investigó la viabilidad de utilizar la base teórica de la electro-remediación de suelos aplicada a la electro-cianuración de minerales que contienen oro y plata. Para esto se diseñó y construyó un reactor de electro-lixiviación en columna en donde también se evaluó la afectación sobre la cinética de lixiviación del oro y la plata.

En cada una de las pruebas el reactor se llenó con un mineral auroargentífero que debía cumplir con una distribución de tamaños de partícula para garantizar el flujo de la solución de lixiviación a través de los poros del lecho mineral. Se evaluaron potenciales eléctricos de 0, 5, 30 y 60 voltios durante 2, 4, 6 y 20 horas. En cada una de las condiciones evaluadas se tomaron muestras de los licores provenientes de cianuración para determinar la concentración de oro y plata. El mineral fue analizado para determinar el porcentaje de extracción de los metales de interés respecto a cada potencial eléctrico.

Los resultados experimentales indicaron que la concentración de oro y plata en el licor anódico (licor que se encuentra en las inmediaciones del ánodo) aumenta con el incremento del potencial eléctrico, mientras que disminuye con el aumento del potencial eléctrico aplicado en el licor catódico. Este comportamiento se atribuye a la adquisición de fuerza electromotriz por parte de las especies $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ al aplicar una diferencia de potencial eléctrico, por lo tanto el flujo migracional de las especies hacia el ánodo será mayor.

Al evaluar el porcentaje de recuperación de oro y plata en el mineral tras el proceso de electrolixiviación se encontró que solo para las partículas de mineral que están entre 177 y 150 micras se observa un aumento de la recuperación de oro frente al potencial eléctrico aplicado, llegando hasta una recuperación del 44,2% para un potencial de 60 voltios en 20 horas, respecto a una recuperación del 8,0% sin potencial eléctrico aplicado en 20 horas de cianuración.

Palabras clave: oro, plata, cianuración, electro-lixiviación, cinética, electro-remediación.

Abstract

In this work the feasibility of using the theoretical basis of the electro-remediation of soil applied to the electro-cyanidation of minerals containing gold and silver was investigated. For this he designed and built a reactor of electro-leaching in column where the affectation on the kinetics of leaching of gold and silver were also evaluated.

In each test the reactor was filled with a mineral must necessarily comply with a particle size distribution to guarantee the flow of the leaching solution through the pores of the mineral bed. Electrical potentials were evaluated in 0, 5, 30 and 60 volts for 2, 4, 6 and 20 hours. In each of the conditions tested samples from cyanide solutions were taken to determine the concentration of gold and silver. The ore was analyzed to determine the percentage extraction of the metals of interest for each electric potential.

Experimental results indicate that the concentration of gold and silver in the anode liquor (liquor which is near the anode) increases with the increase of electric potential, while decreasing with increasing applied electric potential in the cathodic liquor, This behavior is attributed to the acquisition of electromotive force by species $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ to the apply an electric potential difference, therefore the migrational species flow to the anode is higher.

In evaluating the percentage recovery of gold and silver in the mineral after electrolixiviación process was found that only the ore particles that are between 177 and 150 microns increased gold recovery versus to the applied electrical potential, reaching up to a recovery of 44.2% for a potential of 60 volts in 20 hours, compared to a recovery of 8.0% with no electric potential applied in 20 hours of cyanidation.

Keywords: gold, silver, cyanidation, electro-leaching, kinetics, electro-remediation.

Contenido

| | Pág. |
|---|-------------|
| Contenido | |
| Resumen | IX |
| Abstract | X |
| Lista de Figuras | XIII |
| Lista de Tablas | XV |
| Introducción | 1 |
| 1. Antecedentes Teóricos | 5 |
| 1.1 Química del Oro | 5 |
| 1.1.1 Complejos de oro | 5 |
| 1.1.2 Formación de Complejos de Oro | 6 |
| 1.1.3 Equilibrio Químico en la Hidrometalurgia del Oro | 7 |
| 1.2 Cianuración de Oro y Plata | 8 |
| 1.3 Cinética de la lixiviación | 10 |
| 1.4 Electroquímica de la Lixiviación | 13 |
| 1.5 Transporte de Iones Metálicos | 15 |
| 1.5.1 Flujo de Masa por Difusión | 16 |
| 1.5.2 Flujo de Masa por Electromigración | 18 |
| 1.5.3 Flujo de Masa por Electroósmosis | 19 |
| 1.5.4 Movilidad Iónica Versus Coeficiente de Difusión | 21 |
| 1.5.5 Electromigración Versus Electroósmosis | 22 |
| 1.6 Remediación Electrocinética de Suelos | 22 |
| 1.7 Lixiviación en Pilas | 24 |
| 2. Trabajo Experimental | 25 |
| 2.1 Adecuación del Mineral de Trabajo | 25 |
| 2.2 Caracterización del Mineral de Trabajo | 26 |
| 2.3 Construcción de Reactores de Electrolixiviación en Columna | 27 |
| 2.4 Diseño Experimental | 28 |
| 2.5 Proceso de Electrolixiviación | 29 |
| 2.5.1 Llenado de los Reactores con Mineral | 29 |
| 2.5.2 Saturación de los reactores | 30 |
| 2.5.3 Electrolixiviación | 30 |
| 2.6 Caracterización de Mineral, Licores y Electrodos | 31 |
| 3. Resultados y Discusiones | 32 |
| 3.1 Caracterización del Mineral de Trabajo | 32 |
| 3.2 Reactores de Electrolixiviación en Columna | 39 |
| 3.3 Electrolixiviación | 41 |
| 3.3.1 Etapa de Saturación | 41 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.3.2 | Etapa de Electrolixiviación | 42 |
| 3.4 | Caracterización de licores | 45 |
| 3.5 | Caracterización del Mineral luego de la Electrolixiviación | 50 |
| 3.6 | Caracterización de los ElectrodoS | 54 |
| 3.7 | Mecanismo Propuesto | 57 |
| 4. | Conclusiones | 58 |
| | Bibliografía | 61 |

Lista de figuras

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 1-1: Diagramas Eh-pH para los sistemas Au-CN-H ₂ O y Ag-CN-H ₂ O a 25 °C, concentración de todas las especies solubles = 10 ⁻⁴ M, [CN ⁻]=10 ⁻³ M, PO ₂ =1atm (Xue & Osseo-Asare, 1985) | 10 |
| Figura 1-2: Representación esquemática de las etapas en una reacción química heterogénea (Marsden & House, 2006)..... | 11 |
| Figura 1-3: Representación esquemática de una celda de corrosión local en la superficie del oro en contacto con una solución de cianuro que contiene oxígeno, i_a = corriente anódica, i_b = corriente catódica (Marsden & House, 2006)..... | 12 |
| Figura 1-4: Representación esquemática de la teoría de Helmholtz-Smoluchowski para electroósmosis (Asadi et al , 2013)..... | 19 |
| Figura 1-5: El plano de cizalla divide los iones móviles que se mueven con la solución de los iones inmóviles adsorbidos en la superficie (Myers, 1999)..... | 20 |
| Figura 1-6: Esquema de un sistema de remediación electrocinética típico (Reddy & Cameselle, 2009)..... | 23 |
| Figura 1-7: Representación esquemática de la lixiviación en pilas (Trujillo et al., 2014) | 24 |
| Figura 2-1: Muestra del mineral Auroargentífero Utilizado. | 25 |
| Figura 2-2: Diseño dimensional de un reactor de electrolixiviación en columna. | 28 |
| Figura 2-3: Bomba peristáltica utilizad para saturar los reactores..... | 30 |
| Figura 2-4: Fuente de alimentación..... | 31 |
| Figura 3-1: Muestra del mineral obtenido del proceso de trituración..... | 32 |
| Figura 3-2: Muestra del mineral resultante del proceso de concentración..... | 33 |
| Figura 3-3: Mineral pulverizado. | 33 |
| Figura 3-4: Mineral de trabajo..... | 34 |
| Figura 3-5: Curva granulométrica del mineral de trabajo. | 35 |
| Figura 3-6: Micrografía SEM y EDX del mineral triturado (1)..... | 35 |
| Figura 3-7: Micrografía SEM y EDX del mineral triturado (2)..... | 36 |
| Figura 3-8: Micrografía SEM y EDX del mineral triturado (3)..... | 36 |
| Figura 3-9: Micrografía SEM y EDX del mineral molido y concentrado (1)..... | 37 |
| Figura 3-10: Micrografía SEM y EDX del mineral molido y concentrado (2)..... | 37 |
| Figura 3-11: DRX para la fracción M5 del mineral..... | 38 |
| Figura 3-12: DRX para la fracción M6 del mineral..... | 39 |
| Figura 3-13: Reactor de electrolixiviación en columna. | 40 |
| Figura 3-14: Electrodo de grafito..... | 41 |

| | | |
|---------------------|---|----|
| Figura 3-15: | Saturación con solución lixivante al reactor..... | 42 |
| Figura 3-16: | Etapa de electrolixiviación..... | 43 |
| Figura 3-17: | Representación esquemática de una celda electrolítica..... | 43 |
| Figura 3-18: | Licores anódico y catódico..... | 44 |
| Figura 3-19: | Aspecto del mineral al finalizar la electrolixiviación..... | 44 |
| Figura 3-20: | Variación de la concentración de oro en el licor anódico a diferentes Voltajes..... | 46 |
| Figura 3-21: | Variación de la concentración de plata en el licor anódico a diferentes voltajes..... | 46 |
| Figura 3-22: | Variación de la concentración de oro en el licor catódico..... | 48 |
| Figura 3-23: | Variación de la concentración de plata en el licor catódico..... | 48 |
| Figura 3-24: | Variación de la concentración de oro en la región catódica y anódica del reactor..... | 49 |
| Figura 3-25: | Variación de la concentración de plata en la región catódica y anódica del reactor..... | 49 |
| Figura 3-26: | Porcentaje de recuperación de oro en las fracciones M5 y M6 en función del voltaje en 20 horas de tratamiento..... | 50 |
| Figura 3-27: | Porcentaje de recuperación de plata en las fracciones M5 y M6 en función de la diferencia de potencial aplicado en 20 horas de tratamiento..... | 52 |
| Figura 3-28: | Micrografía SEM y EDX del producto azul del mineral ubicado en la región anódica..... | 53 |
| Figura 3-29: | Depósito de oro en la superficie del cátodo a una diferencia de potencial de 60V..... | 54 |
| Figura 3-30: | Depósito de oro y plata en la superficie del cátodo a una diferencia de potencial de (a) 30V y (b) 5V..... | 55 |
| Figura 3-31: | Mecanismo propuesto para la depositación de oro y plata en el cátodo | 55 |
| Figura 3-32: | Superficie de los ánodos (a) 60V, (b) 30V y (c) 5V..... | 56 |
| Figura 3-32: | Esquema del mecanismo de Electrolixiviación de mineral auroargentífero.. | 57 |

Lista de tablas

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1-1: Constantes de estabilidad (β_2 y β_3) para complejos de Au(I) y Au(III) (Adamson & Ayres, 1983). | 6 |
| Tabla 1-2: Datos termodinámicos para algunas especies de oro (Townshend, 1987). | 8 |
| Tabla 1-3: Potenciales estándar para algunos compuestos de oro en solución acuosa (Bard & Faulkner, 2000) (Weast, 1969). | 14 |
| Tabla 1-4: Coeficiente de difusión, movilidad iónica y movilidad iónica efectiva para algunas especies iónicas en un lecho mineral (Acar et al., 1993). | 21 |
| Tabla 2-1: Fracciones de tamaños de partícula del mineral a ser analizado. | 26 |
| Tabla 2-2: Factores y niveles del diseño experimental..... | 28 |
| Tabla 2-3: Matriz del diseño experimental..... | 29 |
| Tabla 3-1: Distribución de tamaño de partícula del mineral de trabajo..... | 34 |
| Tabla 3-2: Tenores de oro y plata en fracciones M5 y M6..... | 38 |
| Tabla 3-3: Densidad, porosidad y volumen de poro del mineral de trabajo..... | 39 |
| Tabla 3-4: Concentración de oro y plata en los licores anódicos y catódicos a diferentes condiciones de trabajo. | 45 |
| Tabla 3-5: Porcentaje de recuperación de Au en las fracciones M5 y M6 a diferentes voltajes en 20 horas de tratamiento..... | 50 |
| Tabla 3-6: Porcentaje de recuperación de Ag en las fracciones M5 y M6 a diferentes voltajes en 20 horas de tratamiento..... | 51 |

Introducción

La cianuración en pilas de minerales que contiene oro y plata es una práctica metalúrgica que se realiza en un gran número de minas alrededor de todo el mundo, esta técnica se utiliza principalmente por su bajo costo de operación en comparación con la lixiviación por agitación (Kappes, 2005).

Se estima que alrededor del 12% del oro producido a nivel mundial proviene de operaciones de cianuración en pilas (Kappes, 2005). La cianuración de plata utiliza los mismos principios y técnicas utilizados en la cianuración de oro, pero las operaciones de lixiviación en pilas solo producen una pequeña fracción de la plata producida a nivel mundial (Kappes, 2005).

Una de las grandes limitantes de la lixiviación en pilas radica en el prolongado tiempo de extracción (Trujillo et al, 2014), debido a que el período de disolución de los metales depende de la cinética de reacción y de la percolación de la solución a través de las porosidades y tortuosidades a lo largo de la pila de mineral (Mellado, Cisternas, & Gálvez, 2009).

En los procesos hidrometalúrgico las dos mayores consideraciones a tener en cuenta son el grado en que una reacción procederá y la velocidad de reacción. La primera consideración depende de las propiedades termodinámicas del sistema acuoso, que determinaran la viabilidad de la reacción y la segunda consideración corresponde a la cinética de reacción, que dependerá de una combinación de factores físicos, químicos y de transporte de materia, que pueden ser controlados en cierta medida por procesos adecuados. La cinética de reacción es un factor muy importante en el diseño económico de todo proceso hidrometalúrgico; además maximizar la cinética en procesos existentes a menudo se traduce en el aumento de la eficiencia del mismo (Marsden & House, 2006).

Teniendo en cuenta que la recuperación de metales por lixiviación en pilas involucra períodos prolongados de tiempo ya que la cinética de reacción indica que la etapa controlante en estos sistemas es el transporte de materia a través de la capa difusa, se plantea la posibilidad de afectar el transporte de los iones metálicos en solución, por la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico similarmente a como se hace en remediación electrocinética de suelos contaminados con metales pesados, esto afectaría la cinética de extracción ya que al aplicar una diferencia de potencial eléctrico en un lecho de lixiviación sería posible crear condiciones electrocinéticas favorables que afectarían el transporte de materia desde la capa difusa hasta el seno de la solución y el transporte de metales en solución través de la pila de mineral, lo que posiblemente podría aumentar la velocidad de cianuración.

Objetivos de la tesis

Objetivo General

Evaluar la cinética de lixiviación de oro y plata al aplicar una diferencia de potencial eléctrico en una columna de cianuración a escala laboratorio.

Objetivos específicos

- Realizar análisis comparativo de la cinética de extracción de oro y plata en una columna de lixiviación convencional respecto a una columna de lixiviación electrocinética.
- Establecer las condiciones apropiadas de disolución/percolación electrocinéticas en una columna de lixiviación para un mineral auroargentífero.
- Sugerir un posible mecanismo que explique en alguna medida los fenómenos de transporte de especies en solución en un lecho de lixiviación al aplicar una diferencia de potencial eléctrico.

1. Antecedentes Teóricos

1.1 Química del Oro

El oro es el más noble de todos los metales (Nicol et al , 1992) debido a su poca reactividad con el oxígeno, con el agua y con ácidos fuertes; este metal sólo es disuelto en soluciones oxidantes que contienen ciertos agentes complejantes, por ejemplo, cianuro, haluros, tiosulfato, tiourea y tiocianato, mediante la formación de complejos estables. En el caso de la disolución de oro por cianuro la oxidación del oro está acompañada por la reducción del oxígeno disuelto (Marsden & House, 2006).

1.1.1 Complejos de oro

Tradicionalmente se ha aceptado que los complejos de oro en solución acuosa pueden existir en dos estados de oxidación, el auroso (Au^+) y el áurico (Au^{3+}), todos los complejos de oro de interés hidrometalúrgico caen en uno de estos dos grupos.

Termodinámicamente los cationes aurosos y áuricos son estables en solución acuosa, a fin de estabilizar estos iones en soluciones acuosas es necesario introducir un ligando complejante y emplear un agente oxidante adecuado, ya que no se producirá ninguna reacción a menos que ambos estén presentes en la solución (Nicol et al., 1992). Por ejemplo, el oro no se disuelve en ácido nítrico (un agente oxidante) o ácido clorhídrico (un ligando complejante), pero si se disuelve fácilmente en una mezcla de los dos (agua regia) (Nicol et al., 1992). Las especies que forman complejos estables con el oro se pueden observar en la Tabla 1-1.

Los agentes ligandos débiles tales como el cianuro, tiourea, tiocianato y tiosulfato prefieren iones metálicos de baja valencia $Au(I)$, mientras que los ligandos fuertes como el cloro y otros haluros prefieren iones metálicos con valencia $Au(III)$ (Marsden & House, 2006).

Tabla 1-1: Constantes de estabilidad (β_2 y β_3) para complejos de Au(I) y Au(III) (Adamson & Ayres, 1983)

| Ligando | Au(I), β_2 | Au(III), β_3 |
|--|----------------------|--------------------|
| CN ⁻ | 2×10^{38} | 10^{56} |
| SCN ⁻ | 1.3×10^{17} | 10^{42} |
| S ₂ O ₃ ²⁻ | 5×10^{28} | - |
| Cl ⁻ | 10^9 | 10^{26} |
| Br ⁻ | 10^{12} | 10^{32} |
| I ⁻ | 4×10^{19} | 5×10^{47} |
| Cs(NH ₂) ₂ ⁺ | 2×10^{23} | - |

1.1.2 Formación de Complejos de Oro

La formación de complejos por la asociación de dos o más especies simples puede dar lugar a la formación de especies catiónicas, aniónicas o de carga neutra, dependiendo del número de cargas de los componentes, la forma del complejo oro con el cianuro es el anión $Au(CN)_2^-$. Los iones metálicos en solución acuosa son generalmente solvatados debido a la interacción ion-dipolo entre el metal y el agua. La complejación de iones metálicos resulta en la sustitución de moléculas de agua alrededor de iones metálicos con iones complejos o ligandos, que se enlazan químicamente a la especie metálica (Marsden & House, 2006).

Las reacciones de formación de complejos son muy importantes en la hidrometalurgia del oro, ya que determinan el grado de disolución del oro y otros metales o minerales (Marsden & House, 2006).

La reacción de un catión metálico (M^+) y un ligando aniónico (L^-) en una solución acuosa puede ser expresada en forma general por la Ecuación (1.1) (Nicol et al., 1992):



El número de ligandos (n) presentes en el complejo es el número de coordinación, este valor y las propiedades geométricas del complejo se determinan por la estructura electrónica de la especie iónica involucrada, su tamaño, carga y polarización. La constante de equilibrio o estabilidad para esta reacción se define por la Ecuación (1.2) (Nicol et al., 1992):

$$k = \frac{[ML_n]^{z-ny}}{[M^{z+}][L^{y-}]^n} \quad (1.2)$$

Los cationes metálicos polivalentes pueden reaccionar con ligandos, para formar una serie de complejos, la constante de estabilidad (K) se puede definir para cada uno de los complejos metálicos formados,

dando una serie de constantes de estabilidad para una especie metal-ligando en particular, una constante acumulativa de estabilidad (β) se puede calcular, y es comúnmente nombrada para complejos de coordinación superiores, como se muestra en la Ecuación (1.3) (Marsden & House, 2006):

$$\beta_n = k_1 \times k_2 \times k_3 \dots \times k_n \quad (1.3)$$

1.1.3 Equilibrio Químico en la Hidrometalurgia del Oro

El equilibrio químico es el punto de una reacción química en el que no hay cambios fuertes en la concentración de especies iónicas y moleculares relevantes. La composición de la solución bajo estas condiciones puede ser descrita usando una constante de equilibrio (K), Por ejemplo el equilibrio establecido entre dos reactivos (A y B) y dos productos (C y D) en solución acuosa puede ser expresado como se indica en la Ecuación (1.5) (Marsden & House, 2006):



$$K = \frac{a_C^y a_D^z}{a_A^w a_B^x} \quad (1.5)$$

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

El cambio de energía asociado con una reacción determina en qué dirección procederá, esto puede ser expresado como un cambio en la energía libre de Gibbs ΔG expresada en kJ/mol (Ecuación (1.6)) para la reacción (Marsden & House, 2006).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.6)$$

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

En el equilibrio la energía libre de Gibbs se minimiza a la expresión mostrada en la Ecuación (1.7) (Warn & Peters, 1996):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k \quad (1.7)$$

El equilibrio se alcanza cuando $\Delta G = 0$ por lo tanto la última ecuación toma la forma:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k \quad (1.8)$$

De acuerdo a esta última ecuación, la constante de equilibrio para una reacción puede ser derivada a partir de cálculos de energía libre, utilizando datos de actividad para las especies involucradas.

Para algunas especies implicadas en la hidrometalurgia del oro se disponen de datos termodinámicos a condiciones estándar como se puede observar en la Tabla 1-2 (Townshend, 1987).

Tabla 1-2: Datos termodinámicos para algunas especies de oro (Townshend, 1987)

| Formula | Estado | ΔH^0 (kJ/mol) | ΔG^0 (kJ/mol) | S^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|---|--------|-----------------------|-----------------------|--|
| <i>Au</i> | solido | 0 | 0 | 47,40 |
| <i>Au</i> ⁺ | acuoso | - | 176 | - |
| <i>Au</i> ³⁺ | acuoso | - | 440 | - |
| <i>Au(CN)</i> ₂ ⁻ | acuoso | 242 | 286 | 1,7X10 ² |

1.2 Cianuración de Oro y Plata

Las sales de cianuro simple, como cianuro de sodio, potasio y calcio, se disuelven en agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre. Por ejemplo, en el caso del cianuro de sodio se tiene:



Se han comparado los efectos disolventes del cianuro de amonio, sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario sobre el oro y la plata y se ha encontrado que el radical alcalino no afecta el efecto disolvente sobre el cianuro particular (Hedley & Tabachnick, 1968).

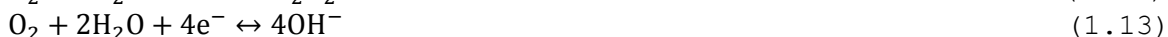
Desde los primeros trabajos de Kudryk y Kellogg (1954) que describen la naturaleza electroquímica de la disolución de oro en soluciones de cianuro, se han realizado numerosas investigaciones sobre la lixiviación de oro; algunas de ellas son: (Bek, Rogozhnikov, & Kosolapov, 1997) (Dorin & Woods, 1991) (Matthew I. Jeffrey & Ritchie, 2001) (M. E. Wadsworth, Zhu, Thompson, & Pereira, 2000) (Rees & Van Deventer, 1999) (M. I. Jeffrey & Breuer, 2000) (Zheng, Ritchie, La Brooy, & Singh, 1995) (de Andrade Lima & Hodouin, 2006) y en menor medida acerca de la cianuración de plata (Hiskey & Sanchez, 1990) (Senanayake, 2006) (Milton E. Wadsworth, 2000) (Li, 1993). La disolución de oro y plata en soluciones alcalinas de cianuro es un proceso electroquímico representado por las siguientes reacciones (Dai & Breuer, 2013):

Reacciones anódicas:

Las reacciones anódicas involucran la oxidación del oro y la plata (0) a oro y plata (I) a través de dos etapas: la reacción del metal con un ion de cianuro para formar un film superficial AuCN en el caso del oro y AgCN en el caso de la plata, luego la formación del complejo de cianuro de oro (I) y plata (I) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (Matthew I. Jeffrey, 1997).

**Reacciones catódicas:**

Las reacciones 1.10 y 1.11 están acompañadas por la reducción catódica del oxígeno en la superficie del metal (Matthew I. Jeffrey, 1997).



Los diagramas pH-potencial para los sistemas Au-CN-H₂O y Ag-CN-H₂O se muestran en la Figura 1-1 (Xue & Osseo-Asare, 1985).

A partir de estos diagramas de estabilidad acuosa se puede observar lo siguiente (Rojas Reyes, 2003):

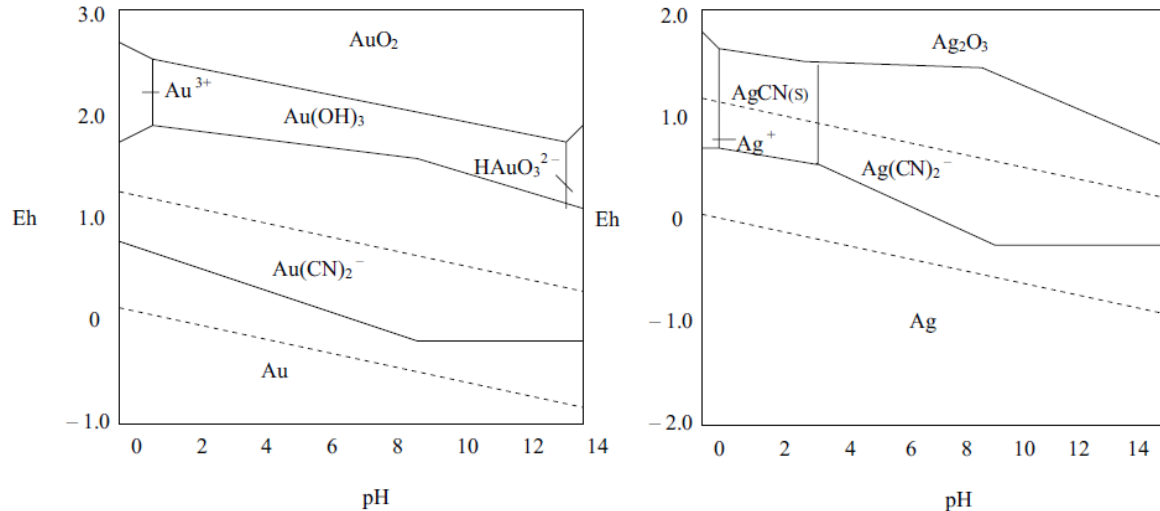
El oro y la plata se comportan de manera similar en soluciones cianuradas.

El $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ son los principales complejos iónicos con un amplio campo de estabilidad.

El sólido AgCN se forma sólo a bajo pH (< 3.5).

La fuerza impulsora electroquímica para la disolución de los dos metales es maximizada a valores de pH sobre 9.4.

Figura 1-1: Diagramas Eh-pH para los sistemas Au-CN-H₂O y Ag-CN-H₂O a 25°C, concentración de todas las especies solubles = 10⁻⁴M, [CN⁻]=10⁻³M, PO₂=1atm (Xue & Osseo-Asare, 1985)



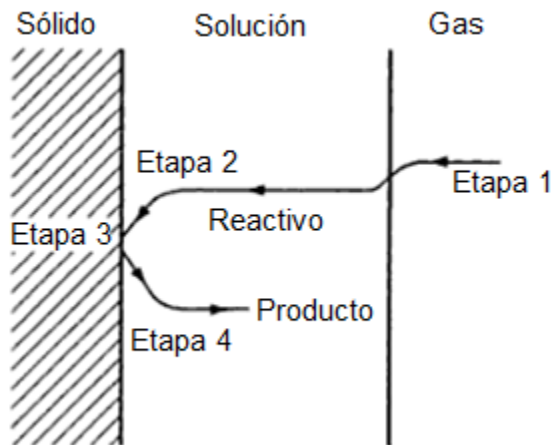
1.3 Cinética de la lixiviación

La dependencia de la cinética de reacción en el diseño de un proceso hidrometalúrgico es un factor sumamente importante. Maximizar la cinética de un proceso a menudo se traduce en maximizar la eficiencia de este. Las reacciones heterogéneas son controladas por la cinética inerte de la reacción química o por la velocidad de transporte de masa de la especie reactiva individual. Las etapas más relevantes en una reacción son (Marsden & House, 2006):

1. Transporte de masa de reactivos gaseosos hasta la solución y su subsecuente disolución.
2. Transporte de masa de especies reactivas a través de la capa límite solución-sólido hasta la superficie del sólido.
3. Reacción química (o electroquímica) en la superficie del sólido incluyendo adsorción y desorción en la superficie del sólido y a través de la doble capa eléctrica.
4. Transporte de masa de especies que reaccionan a través de la capa límite en el lecho de la solución.

Un modelo de reacción simple se puede observar en la Figura 1-2. Si la velocidad de la reacción es controlada por las etapas 1,2 o 4 se dice que la reacción es controlada por el transporte de masa. Si la etapa 3 es la controlante, la reacción es controlada por la reacción química (Marsden & House, 2006)).

Figura 1-2: Representación esquemática de las etapas en una reacción química heterogénea (Marsden & House, 2006)



las reacciones heterogéneas involucran el transporte de masa a través de una capa límite, que puede ser a menudo la etapa determinante en la reacción química y si esta etapa particular de la reacción puede ser acelerada entonces la velocidad total de la reacción se incrementa (Marsden & House, 2006).

Las reacciones químicas en la extracción de oro por un proceso hidrometalúrgico son reacciones heterogéneas que involucran el transporte de metales y minerales entre el sólido y la fase líquida. La etapa 3 en la Figura 1-2 puede involucrar reacciones de dos tipos (Marsden & House, 2006):

1. Reacciones que involucran solo una reacción química, por ejemplo, disolución de un óxido en ácido.
2. Reacciones que son electroquímicas, es decir, una oxidación o reducción que involucra transferencia de electrones.

La etapa 3 usualmente involucra varias de las siguientes sub-etapas (Marsden & House, 2006):

- Hidroxilación-hidratación de la superficie (en sitios activos).
- Reacción de especies superficiales (por ejemplo protonación).
- Adsorción de especies reactivas sobre la superficie del sólido.
- Desorción de productos de la superficie del sólido.
- Reacción de productos en la solución

La etapa de reacción química es raramente determinante en la mayoría de procesos de extracción de oro, estos procesos son diseñados para procesos que tienen suficientes velocidades y rentabilidad económica, por lo tanto el transporte de masa es a menudo la etapa que limita la reacción (Marsden & House, 2006).

1.4 Electroquímica de la Lixiviación

Para reacciones que involucran la oxidación y reducción de especies (Ecuación 1.14) por transferencia de electrones la Ecuación 1.5 se puede expresar en términos actividades. Por ejemplo la reducción electroquímica toma la forma (Marsden & House, 2006):



$$k = \frac{a_M^{(n-1)+}}{a_M^{n+}} \quad (1.15)$$

Los cationes auroso y áurico pueden ser estabilizados por un ligando complejante, como se mencionó anteriormente, la reacción entre el ion auroso ($Au(I)$) y el ligando L^n de carga n (negativa), se puede representar por la Ecuación 1.16 y la constante de estabilidad k para esta reacción está dada por la Ecuación 1.17 (Matthew I. Jeffrey, 1997).



$$k = \frac{[AuL_x^{1+nx}]}{[Au^{+}][L^n]^x} \quad (1.17)$$

La energía libre se relaciona con el potencial de electrodo por:

$$\Delta G = -nFE \quad (1.18)$$

Y si todas las especies están en su estado estándar.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (1.19)$$

Donde n es el número de electrones transferidos y F es la constante de Faraday (96,487 coulombs).

A partir de la Ecuación 1.7 Se puede deducir la siguiente ecuación:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^{(n-1)+}}{a_M^{n+}} \quad (1.20)$$

Esta última ecuación se conoce como la ecuación de Nernst (Marsden & House, 2006). Los valores de potenciales de electrodo (E^0) se pueden calcular a partir de los datos de energía libre estándar. En la Tabla 1-3 se muestran los valores para algunas semi-reacciones de interés.

Tabla 1-3: Potenciales estándar para algunos compuestos de oro en solución acuosa (Bard & Faulkner, 2000) (Weast, 1969)

| Semi-reacción | Potencial estándar, E^0 (V) | |
|---|-------------------------------|-------|
| Au (I) /Au (0) | | |
| $Au^+ + e^- \leftrightarrow Au$ | 1,68 | 1,83 |
| $Au(CN)_2^- + e^- \leftrightarrow Au + 2CN^-$ | -0,65 | -0,57 |
| Au (III) /Au (0) | | |
| $Au^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Au$ | 1,42 | 1,52 |
| Au (III) /Au (I) | | |
| $Au^{3+} + 2e^- \leftrightarrow Au^+$ | 1,36 | |

El potencial de reducción estándar para el complejo de oro (E_{complejo}^0) está relacionado con el potencial de reducción estándar del ion auroso ($E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0$) y la constante de estabilidad (k) del complejo (ver Ecuación 1.16) (Matthew I. Jeffrey, 1997).

$$E_{\text{complejo}} = E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{AuL}_x^{1+nX}]}{[\text{Au}^+][\text{L}^n]^x} \quad (1.21)$$

Un cambio en la energía libre negativa indica que la reacción es termodinámicamente favorable.

Las reacciones electroquímicas son causadas por transferencia de electrones, la fuerza motriz de una reacción electroquímica es una diferencia de potencial eléctrico (voltaje) que resulta en un flujo de electrones (corriente eléctrica). El modelo de reacción de la Figura 1-3 también puede ser aplicado a reacciones electroquímicas, cuando la etapa de reacción química es remplazada por una reacción electroquímica (Marsden & House, 2006).

La ecuación de Nernst (Ecuación 1-20) es aplicada a reacciones en equilibrio, pero si hay un cambio en el potencial, el sistema químico ya no estará en equilibrio y las actividades de reducción y oxidación de especies serán forzadas a cambiar, esta fuerza motriz es llamada sobre potencial (η) (Marsden & House, 2006) donde:

$$\eta = E - E_{\text{eq}} \quad (1.22)$$

El sobrepotencial (η) es la diferencia entre el potencial durante el paso de corriente (E) y el potencial en el equilibrio (E_{eq}) (Roušar, Micka, & Kimla, 1986). El sobrepotencial puede dictar la velocidad con que una reacción procederá. En el equilibrio no hay corriente neta, porque las corrientes anódicas y catódicas, llamadas corrientes de intercambio son opuestas e iguales. La velocidad constante de una semi-reacción es expresada como (Marsden & House, 2006):

$$k = k^0 \exp\left(\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}\right) \quad (1.23)$$

Donde k^0 es la constante de velocidad de reacción y α corresponde al coeficiente de transferencia.

La Ecuación 1.23 muestra que la velocidad depende exponencialmente del sobre potencial, como parte de la ecuación generalizada de Butler-Volmer (Ecuación 1.24) (Marsden & House, 2006):

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (1.24)$$

Dónde:

j = densidad de corriente del electrodo.

j_0 = densidad de corriente de intercambio.

n = número de electrones involucrados en la reacción.

η = sobrepotencial.

F = constante de Faraday.

R = constante universal de los gases.

T = temperatura absoluta.

α_a = coeficiente de transferencia de carga anódico.

α_c = coeficiente de transferencia de carga catódico.

Esta expresión relaciona los factores principales en reacciones electroquímicas (Bard & Faulkner, 2000) (Roušar et al., 1986).

1.5 Transporte de Iones Metálicos

El movimiento de iones metálicos en un lecho de mineral húmedo por la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico fue reportado por primera vez en 1980, por investigadores que trataban de deshidratar un lecho de mineral. En las muestras del fluido del proceso se encontraron con diferentes iones metálicos y aunque solo se tomó nota de este hallazgo, quizás pudo haber inspirado a otros investigadores a utilizar una diferencia de potencial eléctrico para tratar de remediar campos contaminados con metales pesados (Reddy & Cameselle, 2009a).

Para movilizar con éxito iones metálicos de un lecho mineral por métodos electroquímicos es necesario disolver los metales presentes en el mineral durante el proceso y de esta manera hacer que estén disponibles para su transporte ya sea por un flujo electroosmótico o de electromigración (Ribeiro & Mexia, 1997).

El proceso de transporte de especies iónicas en solución a través de un lecho poroso de mineral, bajo la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico consiste en el flujo de masa por difusión, migración y electroósmosis. La contribución de cada tipo de flujo

en el flujo total de masa se ve afectado por factores tales como la composición mineralógica del mineral, la composición y conductividad de la solución, las propiedades electroquímicas de las especies presentes en el fluido y de la porosidad y tortuosidad del lecho mineral (Acar, Alshawabkeh, & Gale, 1993).

1.5.1 Flujo de Masa por Difusión

En un lecho poroso, un fluido difunde a velocidad más lenta que en una solución libre ya que las vías de migración son más tortuosas en un medio poroso, además el flujo de masa por difusión es menor en un medio poroso que en una solución libre por que las partículas en el medio ocupan una sección de área transversal, debido a esta disminución de área de flujo la ecuación de Fick (Ecuación 1.25) debe ser modificada para la difusión de una especie j en un medio poroso, introduciendo un coeficiente que defina el contenido volumétrico de fluido (Shackel et al , 1991).

$$J_j^d = -D_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.25)$$

$$J_j^d = -D_0 \theta \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.26)$$

Donde θ es el contenido volumétrico de fluido y está definido en términos de la porosidad total del lecho poroso y del grado de saturación del medio.

$$\theta = nS_r \quad (1.27)$$

Donde n es la porosidad total del lecho y S_r es el grado de saturación del lecho poroso. El flujo máximo para la difusión de un fluido se produce cuando el medio está totalmente saturado ($S_r=1$). La tortuosidad por lo general es tenida en cuenta introduciendo un factor de tortuosidad τ , los valores típicos de τ son menores a 1 (Shackel et al , 1991). Por tanto la Ecuación 1.26 toma la forma:

$$J_j^d = -D_0 \tau \theta \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.28)$$

Otros factores adicionales que tienden a disminuir la tasa de transporte por difusión de un fluido en un lecho poroso, son (Shackel et al , 1991):

- Factor de fluidez o movilidad (α), se define como el aumento de la viscosidad del fluido adyacente a la superficie del mineral respecto al fluido sin obstáculos.
- Exclusión de aniones de poros pequeños (γ), este fenómeno aparece en medios muy compactos, donde la doble capa difusa asociada a las partículas ocupa gran parte del espacio poroso.

De acuerdo a lo anterior la Ecuación 1-28 puede ser expresada como:

$$J_j^d = -D_0 \tau \alpha \gamma \theta \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.29)$$

Es muy difícil, sino imposible, separar los efectos de τ , α y γ , para estudiar la difusión en un medio poroso, por lo que es más adecuado definir un factor aparente de tortuosidad τ_a , donde se incluye la tortuosidad geométrica real τ y los demás factores. El contenido volumétrico de fluido θ puede ser determinado de forma independiente de los otros factores, por lo que la primera ley de Fick que describe la difusión de una especie química i puede ser expresada como (Shackel et al , 1991):

$$J_j^d = -D_0 \tau_a \theta \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.30)$$

Si $S_r=1$, entonces $\theta = n$ y la primera ley de Fick puede ser expresada como:

$$J_j^d = -D_0 \tau_a n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.31)$$

Ya que no es posible determinar un factor de tortuosidad, se define un coeficiente de difusión efectivo D^* como:

$$D^* = D_0 \tau_a n \quad (1.32)$$

Finalmente la ecuación de Fick que describe el flujo de masa difusivo de una especie i (J_j^d), toma la forma:

$$J_j^d = -D^* \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.33)$$

J_j^d = flujo de masa por difusión de la especie i

D_j^* = coeficiente de difusión efectivo

C_j = concentración molar

n = porosidad (0,1 - 0,7), para medios de grano fino

τ = factor de tortuosidad [0,01 - 0,84]

D_j = coeficiente de difusión en una solución libre a dilución infinita

Shackelford (Shackel et al , 1991) demostró que el cambio en la distribución y tamaño de los poros en un medio poroso tiene poco efecto en el coeficiente de difusión efectivo de diferentes productos químicos inorgánicos.

1.5.2 Flujo de Masa por Electromigración

Cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico a un lecho de mineral húmedo, la corriente eléctrica es transportada por los iones presentes en la solución. La electromigración es el término que describe el movimiento de iones individuales en una solución, inducido por una corriente eléctrica aplicada, la dirección de la electromigración iónica se da hacia el electrodo de carga opuesta, los aniones se moverán hacia el ánodo y los cationes se moverán hacia el cátodo. El grado de migración depende de la movilidad de las especies iónicas (Reddy & Cameselle, 2009). El flujo migracional de una especie j puede ser expresado por la siguiente ecuación (Acar & Alshwabkeh, 1996):

$$J_j^m = -C_j(U_j^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x} \quad (1.34)$$

Donde J_j^m es el flujo de masa migracional, C_j es la concentración de especie j , U_j^* corresponde a la movilidad iónica efectiva, K_e es el coeficiente de permeabilidad electroosmótico, E es la diferencia de potencial eléctrico y x corresponde a la distancia.

El coeficiente de movilidad iónico efectivo (U_j^*) define la velocidad de un ion en los poros del lecho de mineral bajo una unidad de campo eléctrico, este puede ser estimado teóricamente mediante la relación de Nernst-Towsend-Einsteind entre el coeficiente de difusión (D_j^*) y la movilidad iónica en una solución libre (U_j) (Holmes & Handler, 1962)

$$D_j^* = D_j \tau n \quad (1.35)$$

$$U_j^* = U_j \tau n = \frac{D_j^* |z_i| F}{RT} \quad (1.36)$$

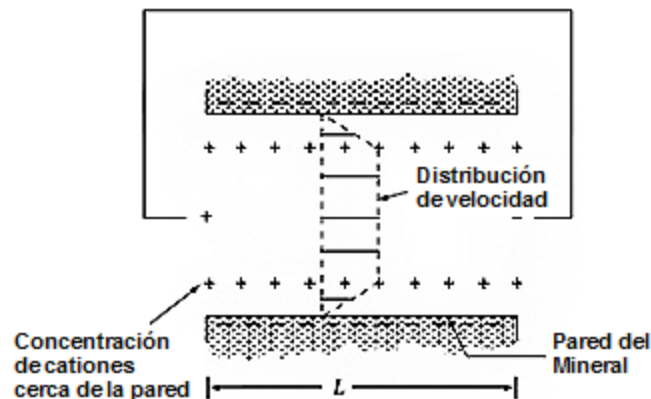
Donde U_j^* es la movilidad iónica efectiva, τ corresponde al factor de tortuosidad, n es la porosidad del medio, D_j^* corresponde al coeficiente de difusión efectivo, z_i es la carga de la especie, F es la constante de Faraday (9,6487C/mol e⁻), R corresponde a la constante universal de los gases (8,314J/mol.K) y T es la temperatura absoluta (K).

1.5.3 Flujo de Masa por Electroósmosis

Cuando un campo eléctrico se establece a lo largo de un capilar los contra iones en exceso en toda la región de doble capa eléctrica adyacente a las partículas del medio se mueven hacia el electrodo de carga opuesta. El movimiento de estas especies imparte una tensión neta que se transfiere a las moléculas del fluido circundante a través de fuerzas viscosas, produciendo un flujo en el fluido intersticial conocido como flujo electroosmótico (Acar et al., 1995).

La teoría de Helmholtz-Smoluchowski es uno de los modelos ampliamente usados para describir procesos electroosmóticos. En la teoría de Helmholtz-Smoluchowski se asume que los radios de los poros son relativamente grandes en comparación el espesor de la doble capa eléctrica y que los iones móviles se concentran cerca de la interface mineral-fluido (Asadi et al , 2013). Como se puede observar en la Figura 1-4.

Figura 1-4: Representación esquemática de la teoría de Helmholtz-Smoluchowski para electroósmosis (Asadi et al , 2013)



La tasa de flujo electroosmótico es controlada por el coeficiente de permeabilidad electroosmótico K_e , que se define como la tasa de volumen de agua que fluye a través de una unidad de sección transversal debido a una unidad de diferencia de potencial eléctrico. El valor de K_e es una función de ζ , la viscosidad del fluido intersticial, la porosidad y la permeabilidad eléctrica del lecho mineral (Acar & Alshwabkeh, 1993). El coeficiente de permeabilidad electro-osmótico es dado por la siguiente ecuación:

$$K_e = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} n \quad (1.37)$$

Donde K_e es el coeficiente de permeabilidad electro-osmótico, ϵ corresponde a la permeabilidad del lecho de mineral, ζ es el potencial zeta, η es la viscosidad del fluido intersticial y n es la porosidad del lecho.

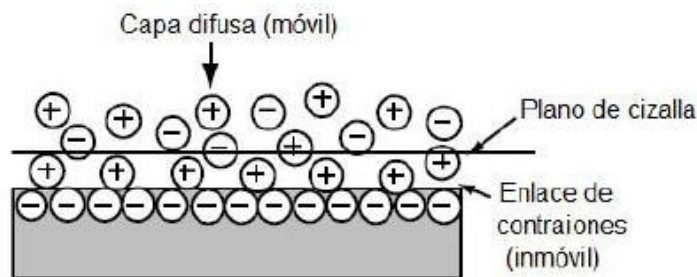
La tasa de flujo del fluido intersticial por electroósmosis está dado por:

$$J_j^e = -K_e \frac{\partial E}{\partial x} \quad (1.38)$$

Basados en la teoría de Helmholtz-Smoluchowski, el potencial zeta (ζ) y la distribución de cargas en el fluido adyacente a la superficie de las partículas de mineral, juegan un importante papel en la determinación del flujo electro-osmótico (Asadi et al., 2013).

Cuando una partícula cargada se mueve relativa a una solución electrolítica, o una solución se mueve relativa a una superficie cargada, efectos viscosos establecen que solamente esa porción de la doble capa eléctrica sobre la capa de Stern se moverá, como se ilustra en la Figura 1-5 (Rojas, 2013).

Figura 1-5: El plano de cizalla divide los iones móviles que se mueven con la solución de los iones inmóviles adsorbidos en la superficie (Myers, 1999)



Los iones en la capa de Stern permanecerán en la superficie. La línea divisoria entre el movimiento de la solución y la superficie es referida como el plano cizallante. La localización exacta del plano cizallante, el cual es actualmente una región muy delgada en la cual los efectos viscosos cambian rápidamente, es difícil de determinar, pero esta es usualmente asumida que está justamente afuera de la capa de Stern, lo cual implica que el potencial en ese punto será ligeramente menor que ψ_s (Rojas, 2013).

El potencial en el plano de cizalla es denominado potencial electrocinético o potencial ζ (zeta). Generalmente se asume en pruebas de teoría de doble capa que el potencial zeta y el potencial de Stern, ψ_s son los mismos, cualquier error introducido será pequeño bajo circunstancias ordinarias. Errores más significantes pueden ser introducidos por altos potenciales, altas concentraciones de electrolitos, presencia de especies no iónicas adsorbidas que fuerzan al plano de cizalla hacia la superficie, reduciendo el potencial zeta relativo al potencial de Stern (Rojas, 2013).

Todas las consideraciones y aproximaciones involucradas en la derivación del modelo de Gouy-Chapman de la doble capa, hace que una situación real sea mucho más compleja. Sin embargo, resultados obtenidos basados en este modelo han servido (y continúan sirviendo) bien en el entendimiento de fenómenos eléctricos (Rojas, 2013).

La tasa de flujo electro-osmótico es controlada por el coeficiente de permeabilidad electro-osmótico K_e , que es una medida del flujo de fluido por unidad de área de las partículas de mineral y por unidad del gradiente eléctrico. El valor de K_e es una función de ζ , la viscosidad del fluido intersticial, la porosidad y la permeabilidad eléctrica del lecho mineral (Asadi et al., 2013), como se vio anteriormente.

1.5.4 Movilidad Iónica Versus Coeficiente de Difusión

La relación de la movilidad iónica efectiva de una especie cargada bajo una unidad de gradiente eléctrico a el coeficiente de difusión efectiva de la misma especie es de aproximadamente 40 veces la carga de la especie, por lo tanto la electromigración es el mayor proceso de transporte de especies iónicas (Acar et al., 1993). Esto se puede observar en la Tabla 1-4, donde se presenta una comparación de los coeficientes de difusión (D_j), movilidad iónica (U_j) y movilidad iónica efectiva (U_j^*) para algunas especies iónicas en un lecho mineral.

Tabla 1-4: Coeficiente de difusión, movilidad iónica y movilidad iónica efectiva para algunas especies iónicas en un lecho mineral (Acar et al., 1993)

| Especie | Coeficiente de difusión $D_j \times 10^{-6}$ (cm ² /s) | Movilidad iónica $U_j \times 10^{-6}$ (cm ² /Vs) | Movilidad iónica efectiva $U_j^* \times 10^{-6}$ (cm ² /Vs) |
|-------------------------------|--|--|---|
| H ⁺ | 93 | 3625 | 760 |
| Na ⁺ | 13 | 519 | 109 |
| Pb ²⁺ | 7 | 560 | 118 |
| Cu ²⁺ | 5 | 390 | 82 |
| OH ⁻ | 53 | 2058 | 432 |
| Cl ⁻ | 20 | 413 | 87 |
| SO ₄ ³⁻ | 11 | 413 | 87 |

1.5.5 Electromigración Versus Electroósmosis

El flujo electroósmótico bajo una diferencia de potencial eléctrico depende principalmente de la porosidad y el potencial zeta (ζ) y es independiente del tamaño de los poros del lecho mineral, por lo tanto el transporte de especies por electroósmosis es un fenómeno importante. La relativa contribución de la electroósmosis y la electromigración de iones en el transporte total de masa varían de acuerdo al tipo de minerales y concentración de electrolito en el fluido. El número de Peclet es una medida de la contribución relativa del transporte de especies por electroósmosis respecto al transporte de especies por electromigración, bajo un a diferencia de potencial eléctrico, se introduce un número de transporte de masa adimensional (λ_e). Donde λ_e se define como la contribución relativa del flujo de especies por electromigración respecto al flujo de especies por electroósmosis bajo una diferencia de potencial eléctrico (Acar et al., 1993).

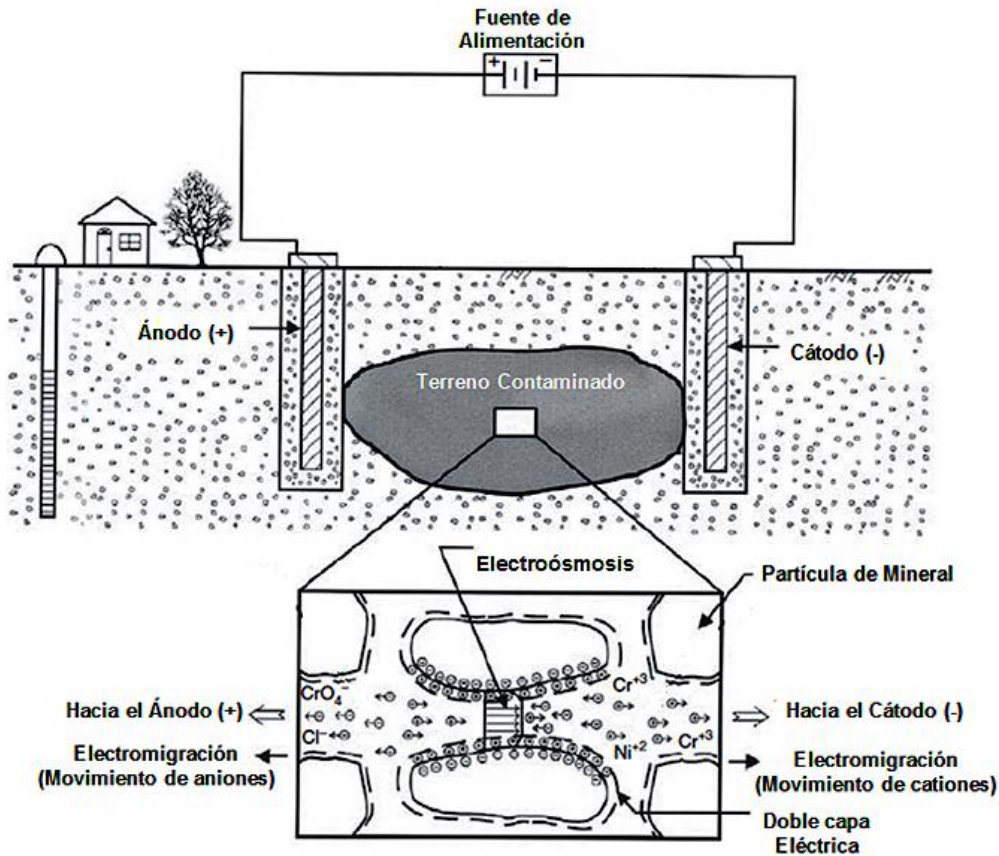
$$\lambda_e = \frac{J_j^m}{J_j^e} = \frac{U_j^*}{k_e} \quad (1.39)$$

El transporte de especies por electromigración será de por lo menos 10 veces mayor que el transporte de masa por electroósmosis y puede alcanzar valores de hasta 300 veces en etapas posteriores (Acar et al., 1993).

1.6 Remediación Electrocinética de Suelos

La electro-remediación o remediación electrocinética de suelos es una tecnología para restaurar suelos contaminados con metales pesados que se basa en la generación de un campo eléctrico a partir de imponer corriente directa. Para la aplicación de una diferencia de potencial, o una corriente directa, se requiere el empleo de electrodos (ánodo y cátodo), los cuales son colocados en pozos excavados en el suelo, usualmente estos se humectan con un electrolito para mejorar las condiciones de conducción del campo eléctrico (De Larosa-Pérez et al , 2007), Un sistema de remediación electrocinética típico se muestra en la Figura 1-6.

Figura 1-6: Esquema de un sistema de remediación electrocinética típico (Reddy & Cameselle, 2009)



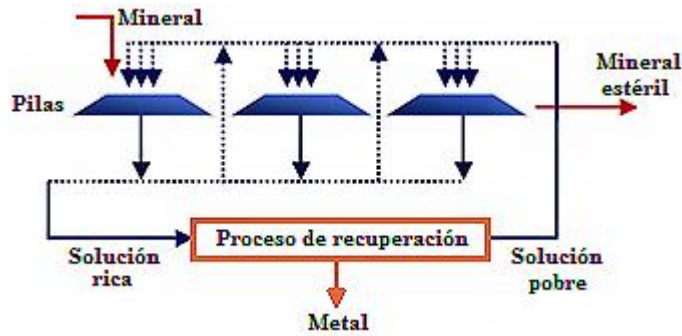
La acción del electrolito permite transportar el contaminante hacia los pozos en donde será extraído. Al contrario del arrastre de fluidos, esta técnica permite establecer una migración dirigida, la cual evita la dispersión del contaminante fuera de la zona de tratamiento (De Larosa-Pérez et al., 2007).

Los mecanismos principales por los cuales el campo eléctrico conduce los contaminantes hacia los electrodos son: electromigración, electroósmosis y difusión. Siendo la electromigración el que ejerce la mayor influencia en el transporte del metal como se dijo anteriormente.

1.7 Lixiviación en Pilas

La lixiviación en pilas es un proceso hidrometalúrgico que se utiliza ampliamente en la industria minera, donde pilas de mineral son lixiviados con varias soluciones acuosas dependiendo del metal de interés a extraer. Para la recuperación de oro y plata por lo general se bombea una solución de cianuro hasta la parte superior de la pila y se rocía para que filtre hacia abajo y se dé inicio a la extracción del metal de interés (Trujillo et al., 2014) como se ilustra en la Figura 1-7.

Figura 1-7: Representación esquemática de la lixiviación en pilas (Trujillo et al., 2014)



La lixiviación en pilas es un proceso hidrometalúrgico y casi sin excepción, los procesos controladores de la cinética en sistemas hidrometalúrgicos, son heterogéneos, es decir, involucran reacción en interfaces (Sohn & Wadsworth, 1986). La mayoría de reacciones heterogéneas están compuestas por 5 etapas (Rosenqvist et al., 1987):

1. suministro de reactivo en la dirección de flujo del fluido.
2. difusión del reactivo hasta la interface.
3. reacción en la interface.
4. difusión de los productos desde la interface.
5. eliminación de los productos en la dirección del flujo del fluido.

2. Trabajo Experimental

Para el desarrollo del presente trabajo de tesis, se siguió la siguiente metodología:

- Adecuación del mineral de trabajo.
- Caracterización química del mineral de trabajo por ensayo al fuego, granulométrica, mineralógica por DRX y composicional por SEM-EDX.
- Construcción de reactores de electrolixiviación en columna.
- Pruebas de electrolixiviación.
- Caracterización de productos del proceso de electrolixiviación, mineral, licores y electrodos.
- Propuesta de un posible mecanismo que explique los fenómenos encontrados dentro del reactor de lixiviación en columna.

2.1 Adecuación del Mineral de Trabajo

Se tomó un mineral auroargentífero en roca proveniente del nordeste del departamento de Antioquia (ver Figura 2-1), este mineral aparentemente se constituye por pirita, calcopirita, galena y cuarzo.

Figura 2-1: Muestra del mineral Auroargentífero utilizado



Teniendo en cuenta que en la lixiviación en columna el tamaño de partícula del mineral no debe ser muy pequeño ya que se puede presentar taponamiento de la columna, se debe garantizar una distribución de tamaños de partícula al interior del reactor. Para

lograr la distribución el mineral fue sometido a un proceso de trituración, y luego una parte fue sometida a un proceso de molienda y posteriormente fue concentrado en una mesa Wilfley.

El mineral triturado y el mineral concentrado fueron mezclados con un mineral auroargentífero pulverizado donado por la empresa Zandor Capital, esta mezcla de mineral se denominará de aquí en adelante "c".

Con este proceso se obtuvo una mezcla mineral con una distribución de tamaños de partícula que garantizará el flujo de la solución de lixiviación a través del lecho mineral sin taponamiento.

La porosidad y el volumen de poro del mineral de trabajo en el reactor se determinaron mediante las siguientes relaciones:

$$Volumen = \frac{\pi * Diámetro^2}{4} * Altura \quad (2.1)$$

$$Densidad\ Aparente = \frac{Masa}{Volumen} \quad (2.2)$$

$$Porosidad = 1 - \frac{Densidad\ Aparente}{Densidad\ de\ partícula} \quad (2.3)$$

$$Volumen\ de\ espacio\ de\ Poro = Pososidad - Volumen \quad (2.4)$$

La densidad de partícula promedio se determinó siguiendo el método descrito por la norma ASTM D854-14. (ASTM D854-14, 2014)

2.2 Caracterización del Mineral de Trabajo

El mineral de trabajo fue analizado granulométricamente en seis tamaños de partícula, como se muestra en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1: Fracciones de tamaños de partícula del mineral a ser analizado

| Fracción | Rango de tamaño (µm) |
|----------|----------------------|
| M1 | 2800 - 2360 |
| M2 | 2360 - 2000 |
| M3 | 2000 - 600 |
| M4 | 600 - 300 |
| M5 | 300 - 177 |
| M6 | 177 - 150 |

La clasificación por tamaños se realizó mediante una serie de tamices ASTM-E-11 en un Ro Tap.

Las fracciones de mineral fueron analizadas por ensaye al fuego para determinar la concentración de oro y plata.

Para determinar los elementos y las especies mineralógicas presentes en el mineral, este fue analizado por Microscopía Electrónica de Barrido-Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) de referencia Phenom Pro x de la empresa Cicoltec y por Difracción de Rayos X (DRX) en la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

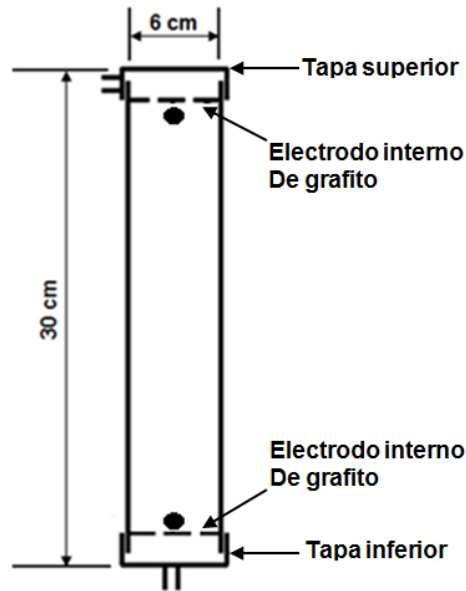
2.3 Construcción de Reactores de Electrolixiviación en Columna

Con el objetivo de evaluar la lixiviación de un mineral auroargentífero al aplicar una diferencia de potencial eléctrico, se diseñaron y construyeron una serie de reactores de electrolixiviación en columna.

El diseño de los reactores de electrolixiviación se basó en la teoría presentada por los trabajos de Lin y Luong Lin (Lin & Luong, 2004) y Hey (Loong Hey, 2007), en dichos trabajos exponen una relación entre la altura y el diámetro de los reactores en columnas de lixiviación en una relación que puede estar entre 10:1 a 5:1.

Teniendo en cuenta la anterior teoría se construyeron reactores de Electrolixiviación fabricados en poli cloruro de vinilo (PVC) debido a su fácil disponibilidad, manipulación, alta resistencia al ataque químico y su bajo costo. Las dimensiones de las columnas se definieron en 6 cm de diámetro por 30 cm de altura cumpliendo con la relación 5:1. En la Figura 2-2 se muestra el diseño de una columna de electrolixiviación.

Figura 2-2: Diseño dimensional de un reactor de electrolixiviación en columna



2.4 Diseño Experimental

Para determinar el efecto del voltaje y el tiempo de tratamiento sobre la extracción de oro y plata, se plantea un diseño factorial general completo con cuatro niveles totalmente aleatorizado (Montgomery, 1991). Las variables de respuesta fueron la concentración de oro y plata en el licor de lixiviación.

Con base en pruebas preliminares se determinó que los voltajes a evaluar son 0, 5, 30 y 60 Voltios y los tiempos de 2, 4, 6 y 20 horas.

Los factores y niveles estudiados en el proceso de lixiviación se resumen en la Tabla 2-2 y la matriz de diseño se muestra en la Tabla 2-3.

Tabla 2-2: Factores y niveles del diseño experimental

| Factor | Niveles | | | |
|---------------------------|---------|---|----|----|
| A = Voltaje aplicado | 0 | 5 | 30 | 60 |
| B = Tiempo de tratamiento | 2 | 4 | 6 | 20 |

Tabla 2-3: Matriz del diseño experimental

| # prueba | Variables naturales | |
|----------|---------------------|--------|
| | Voltaje | Tiempo |
| 1 | 5 | 4 |
| 2 | 0 | 2 |
| 3 | 5 | 2 |
| 4 | 60 | 4 |
| 5 | 0 | 6 |
| 6 | 5 | 6 |
| 7 | 0 | 20 |
| 8 | 60 | 2 |
| 9 | 30 | 4 |
| 10 | 5 | 20 |
| 11 | 30 | 20 |
| 12 | 60 | 20 |
| 13 | 0 | 4 |
| 14 | 30 | 6 |
| 15 | 30 | 2 |
| 16 | 60 | 6 |

2.5 Proceso de Electrolixiviación

Para desarrollar el proceso de electrolixiviación del mineral auroargentífero el procedimiento experimental a seguir se dividió en las siguientes 5 etapas:

1. Llenado de los reactores con mineral.
 2. Saturación de los reactores.
 3. Electrolixiviación.
 4. Toma de muestras de licores y mineral.
- Lectura de oro y plata en muestras.

2.5.1 Llenado de los Reactores con Mineral

En esta etapa las columnas se llenaron aproximadamente con 1450g de mineral auroargentífero. El mineral fue aprisionado hacia abajo con una herramienta de martilleo con el fin de obtener una buena compactación del mineral al interior del reactor. Este procedimiento de compactación se realizó varias veces hasta llenar completamente el reactor.

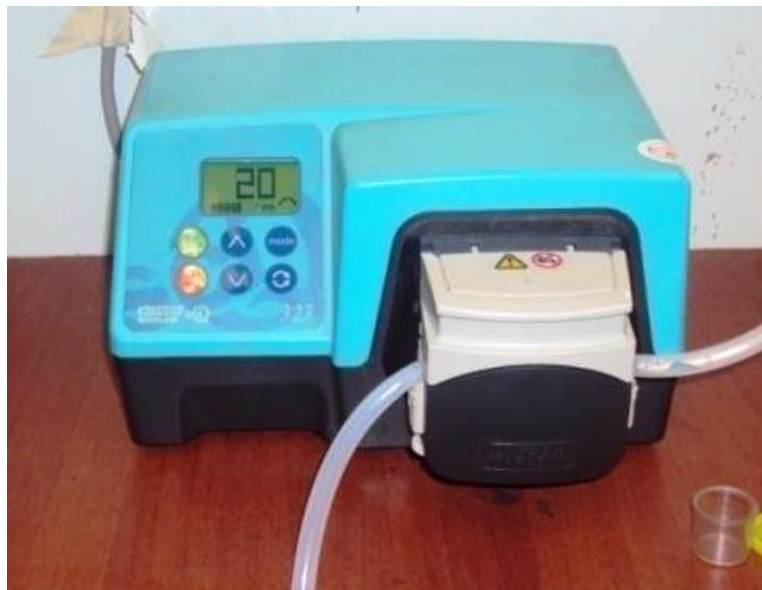
2.5.2 Saturación de los reactores

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una solución de cianuro de sodio al 0,04 M como agente de lixiviación ya que es una concentración de cianuro comúnmente utilizada en la industria metalúrgica del oro.

Antes de proceder con la saturación de las columnas con solución lixivante, estas se llenaron con agua, el agua se bombeo desde la parte inferior de la columna con ayuda de una bomba peristáltica de referencia Watson Marlow sci 323 (ver Figura 2-3), esto permite eliminar el aire atrapado en los poros del mineral. El bombeo fue realizado a una velocidad de 20ml/min con el objetivo de garantizar una saturación homogénea a lo largo de toda la columna de mineral y evitar burbujas de aire atrapadas en el interior.

Por último se bombeó la solución de lixiviación sin vaciar la solución de lavado, esto se hizo de la misma manera que se realizó el bombeo inicial de la solución de lavado.

Figura 2-3: Bomba peristáltica utilizada para saturar los reactores



2.5.3 Electrolixiviación

Para suministrar el voltaje requerido a los electrodos de grafito se utilizaron fuentes de alimentación de referencia BK PRECISION BK1740A (ver Figura 2-4) con capacidad de proporcionar un voltaje de hasta 60V y una corriente máxima de 4 Amperios.

La etapa de electrolixiviación se inició una vez las fuentes de alimentación se encontraban encendidas y estables.

Figura 2-4: Fuente de alimentación



2.6 Caracterización de Mineral, Licores y Electrodo

Cada una de las muestras de los licores tomadas a las diferentes condiciones se filtraron y fueron analizadas para oro y plata por espectrofotometría de absorción atómica en un Thermo scientific iCE 3000 series del Instituto de investigación Cimex de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

Al terminar el tiempo de lixiviación, las columnas fueron desmontadas y el mineral seco fue analizado por ensayo al fuego para determinar la concentración de oro y plata final en las fracciones de mineral con el fin de cerrar el balance de masa.

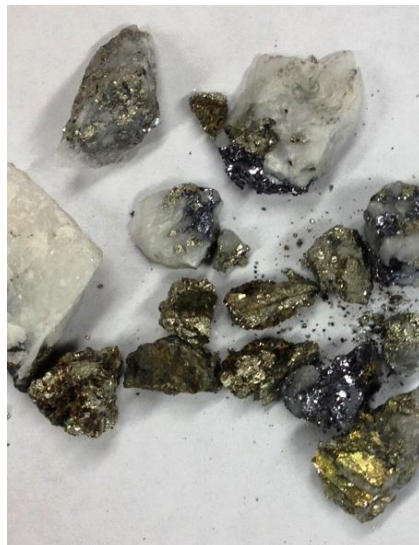
Los electrodos fueron analizados por SEM-EDX con el fin de observar las especies depositadas o reducidas en estos.

3. Resultados y Discusiones

3.1 Caracterización del Mineral de Trabajo

En la Figura 3-1 se puede observar el mineral resultante del proceso de trituración. Del mineral se tomó una parte para su posterior proceso de molienda y concentración en mesa Wilfley, el mineral concentrado procedente de este proceso se puede observar en la Figura 3-2.

Figura 3-1: Muestra del mineral obtenido del proceso de trituración



Las fracciones procedentes de trituración y molienda fueron mezcladas con mineral auroargentífero pulverizado (ver Figura 3-3) con el objetivo de obtener un mineral de trabajo con una amplia distribución de tamaños que eviten el taponamiento del reactor.

Figura 3-2: Muestra del mineral resultante del proceso de concentración

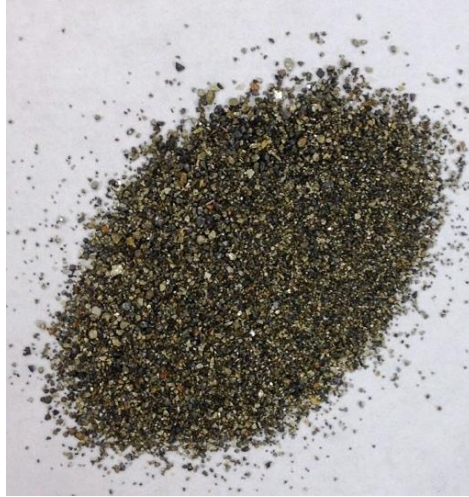


Figura 3-3: Mineral pulverizado



En la Figura 3-4 se puede observar la mezcla mineral final (mineral de trabajo) con la que se realizaron las pruebas de electrolixiviación.

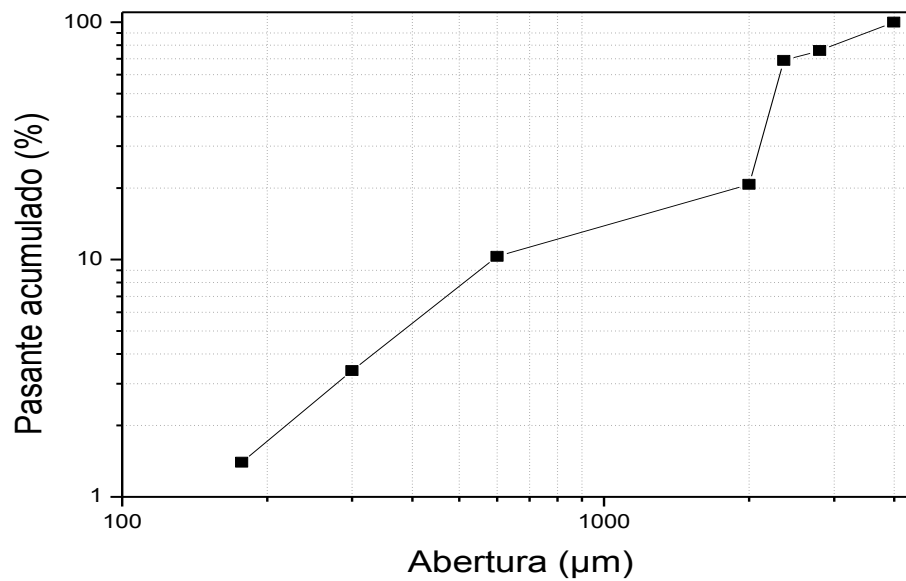
Figura 3-4: Mineral de trabajo

El mineral de trabajo fue analizado granulométricamente. Los resultados obtenidos se observan la Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Distribución de tamaño de partícula del mineral de trabajo

| Malla | Abertura (µm) | Peso retenido (g) | % peso retenido | % acumulado retenido | % acumulado pasante |
|-----------|---------------|-------------------|-----------------|----------------------|---------------------|
| -7 + 8 | 2800 | 350 | 24,1 | 24,1 | 75,9 |
| -8 + 10 | 2360 | 100 | 6,9 | 31,0 | 69,0 |
| -10 + 30 | 2000 | 700 | 48,3 | 79,3 | 20,7 |
| -30 + 50 | 600 | 150 | 10,3 | 89,7 | 10,3 |
| -50 + 80 | 300 | 100 | 6,9 | 96,6 | 3,4 |
| -80 + 100 | 177 | 30 | 2,1 | 98,6 | 1,4 |
| Colector | 150 | 20 | 1,4 | 100,0 | 0,0 |

A partir de la curva granulométrica (ver Figura 3-5) se puede observar que prácticamente el 80% del mineral tiene un tamaño de partícula entre 2000 y 2800 micras y el 20% restante se encuentra entre 150 y 2000 micras, esta distribución de tamaños es propicia para evitar taponamientos en el reactor de Electrolixiviación, ya que una distribución de partículas de menor tamaño puede propiciar el taponamiento de la columna de mineral en el momento de su saturación.

Figura 3-5: Curva granulométrica del mineral de trabajo

Al analizar el mineral producto del proceso de trituración por SEM-EDX, se observa que las especies predominantes son hierro, plomo, cobre y silicio como se puede apreciar en la Figuras 3-6 a 3-8

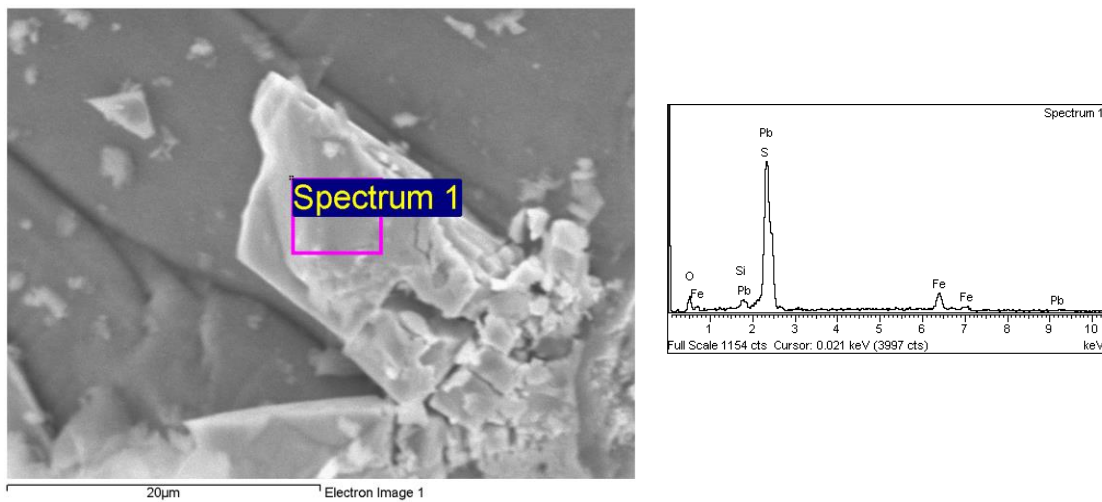
Figura 3-6: Micrografía SEM y EDX del mineral triturado (1)

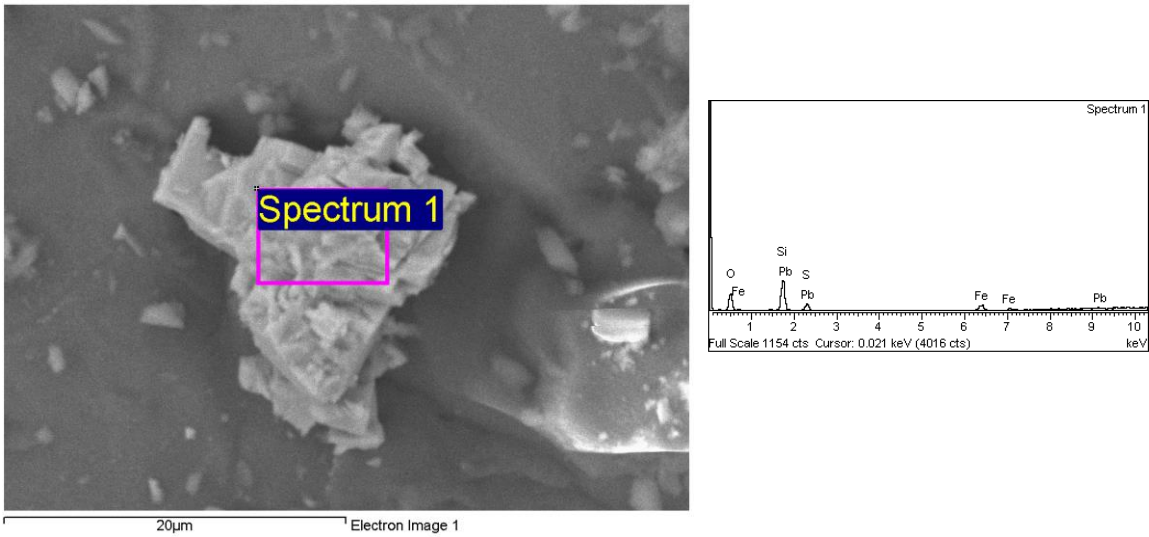
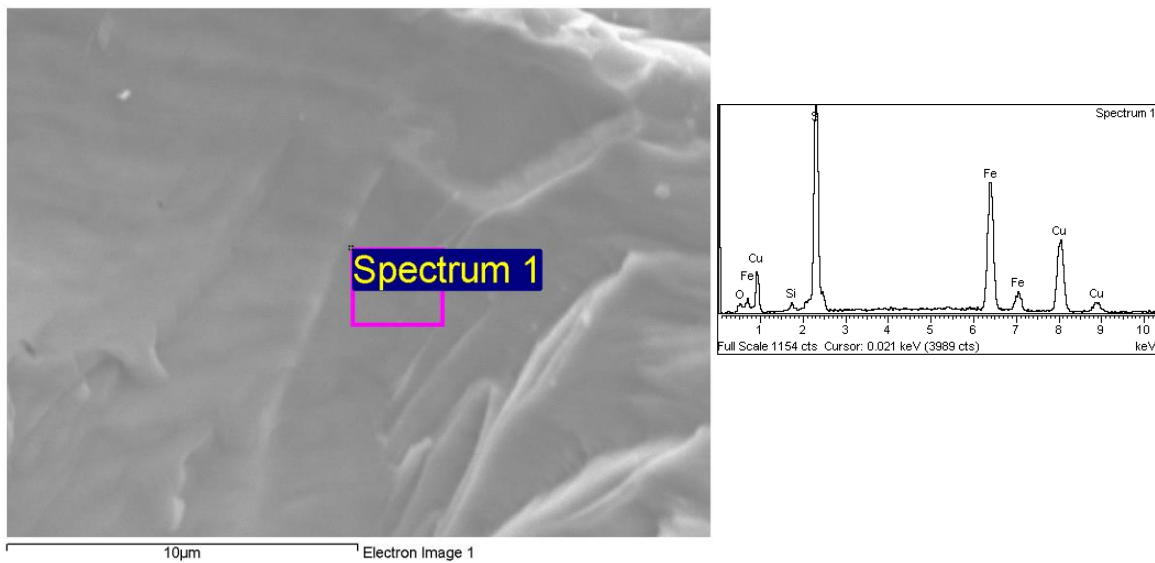
Figura 3-7: Micrografía SEM y EDX del mineral triturado (2)**Figura 3-8:** Micrografía SEM y EDX del mineral triturado (3)

Figura 3-9: Micrografía SEM y EDX del mineral molido y concentrado (1)

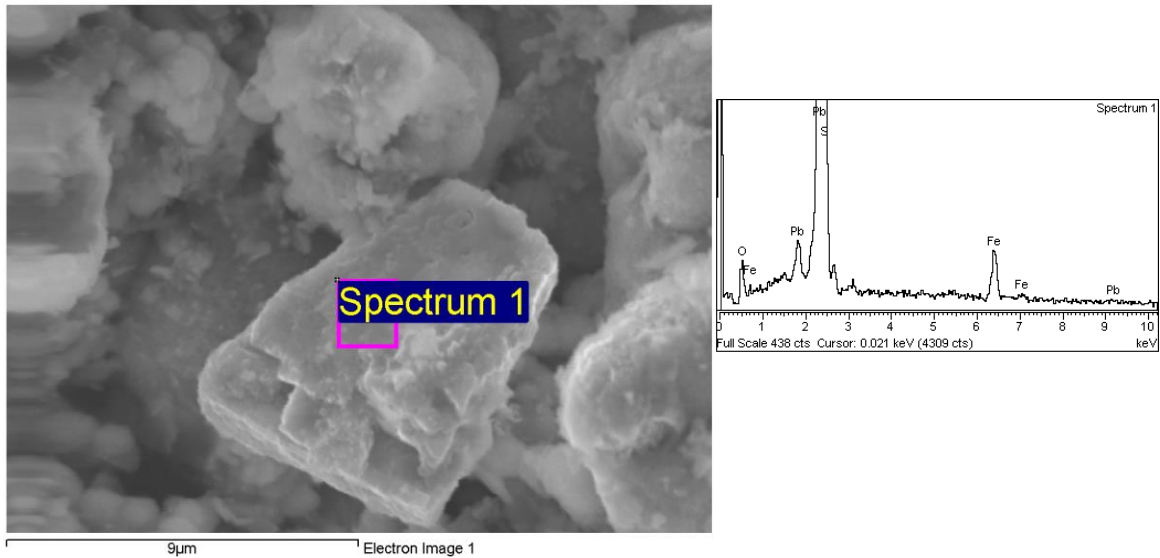
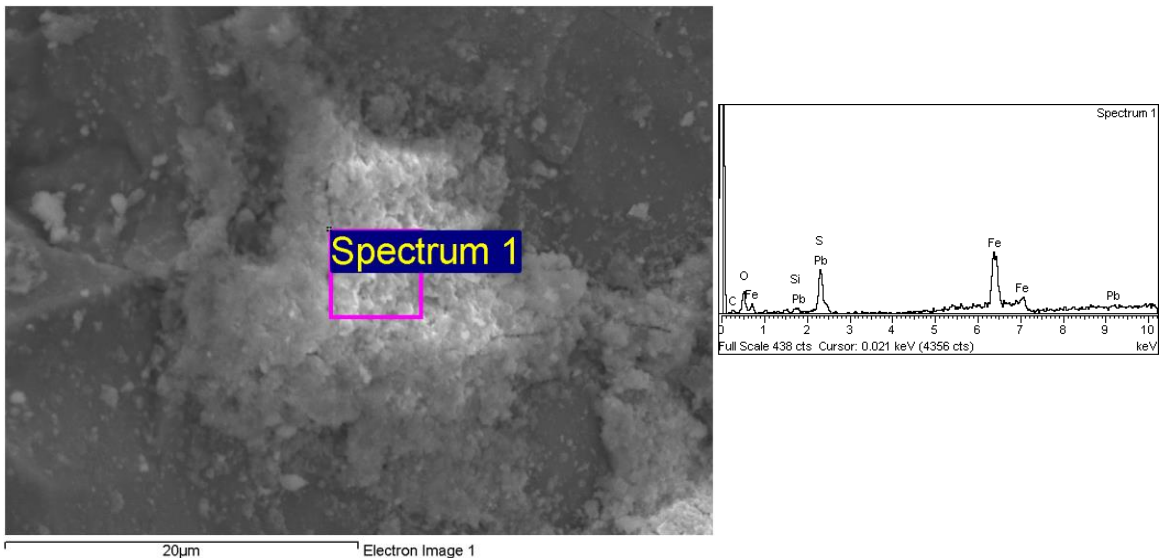


Figura 3-10: Micrografía SEM y EDX del mineral molido y concentrado (2)



Ya que al reducir el tamaño de partícula del mineral es posible liberar especies que se encuentran en el interior de las partículas, el mineral molido y concentrado fue analizado por SEM-EDX, encontrando que las especies que predominan son hierro, plomo, sílice y azufre (como se observó en las Figuras 3-9 y 3-10), esto indica básicamente que las especies presentes luego de una etapa de molienda corresponden a las mismas especies presentes en

la etapa de trituración y no se observa liberación de especies diferentes.

Teniendo en cuenta que las fracciones de mineral comprendidas entre -2000 y +300 micras presentan alto contenido de cuarzo identificado visualmente, además debido a su tamaño grueso, posiblemente el oro y la plata que puedan contener no estarán liberados y se encuentren en el interior de las partículas de mineral. Por lo anterior se decidió evaluar el contenido de oro y plata por ensayo al fuego de las fracciones M5 y M6 (300-177 μm y 177-150 μm , respectivamente) ya que estas fracciones de mineral posiblemente pueden tener partículas de oro y plata expuestas, el resultado del análisis por ensayo al fuego se muestra en la Tabla 3-2, además estas fracciones fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) para conocer las especies mineralógicas presentes (ver Figuras 3-11 y 3-12),

Tabla 3-2: Tenores de oro y plata en fracciones M5 y M6

| Fracción | Oro (ppm) | Plata (ppm) |
|----------|-----------|-------------|
| M5 | 36,7 | 6,3 |
| M6 | 41,1 | 18,4 |

Figura 3-11: DRX para la fracción M5 del mineral

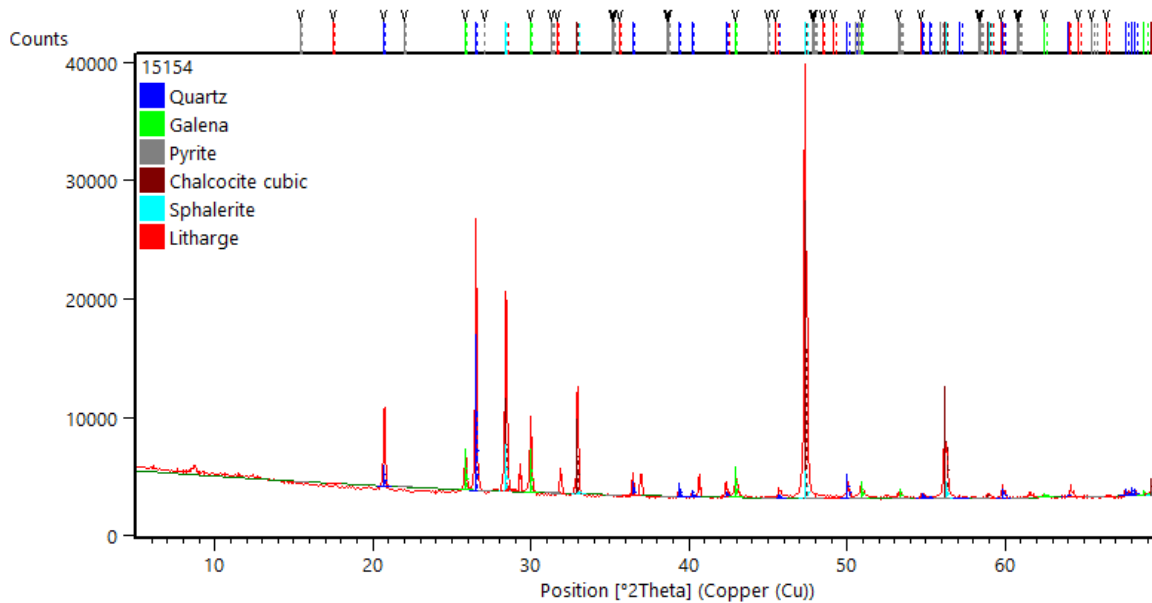
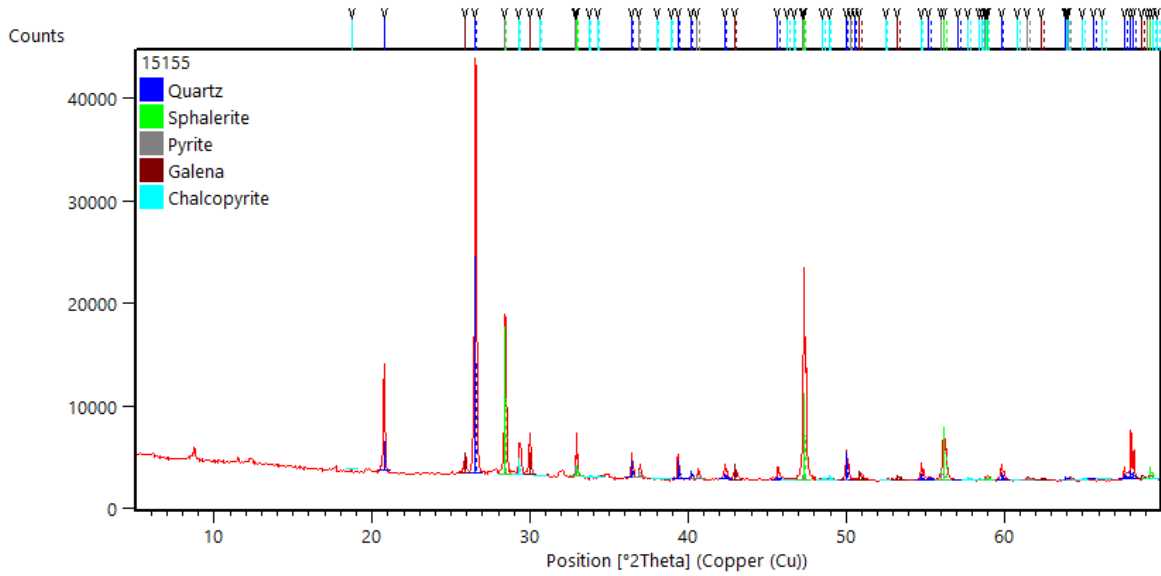


Figura 3-12: DRX para la fracción M6 del mineral

Se puede observar que los sulfuros predominantes en las fracciones M5 y M6 son galena, pirita, calcopirita, esfalerita. Además se tiene la presencia de cuarzo y óxido de plomo

El cálculo de la densidad, la porosidad y el volumen de espacio de poro del mineral de trabajo se pueden observar en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3: Densidad, porosidad y volumen de poro del mineral de trabajo

| | |
|-----------------|------------------------|
| Densidad | 3.14 g/cm ³ |
| Porosidad | 0.46 |
| Volumen de poro | 386 cm ³ |

3.2 Reactores de Electrolixiviación en Columna

De acuerdo a la relación entre altura y diámetro 5:1, se construyeron una serie de reactores de electrolixiviación en columna, uno de ellos se muestra en forma detallada en la Figura 3-13.

Las partes que componen un reactor de electrolixiviación en columna diseñado y fabricado en el presente trabajo de tesis son:

- Una columna cilíndrica fabricada en PVC de 6 centímetros de diámetro y 30 centímetros de altura.
- Una tapa superior, que sirve para minimizar la evaporación de la solución dentro de la columna, cuenta con una válvula que permite el drenaje de la solución y cierta circulación de aire al interior de la columna.

- Una tapa inferior, que sirve para sostener el mineral que se encuentra en el interior de la columna, además posee una válvula que permite el bombeo de solución y para el posterior drenaje de la columna.
- Electrodo, Los electrodos consisten en placas circulares de grafito como se puede ver en la Figura 3-14, con perforaciones que garantizan la circulación de la disolución, estos electrodos al ser conectados a una fuente de voltaje generan un campo eléctrico en el lecho de mineral dentro del reactor. Los electrodos de grafito son inertes y presentan la ventaja de ser más resistentes a la corrosión que los electrodos metálicos.

Figura 3-13: Reactor de electrolixiviación en columna

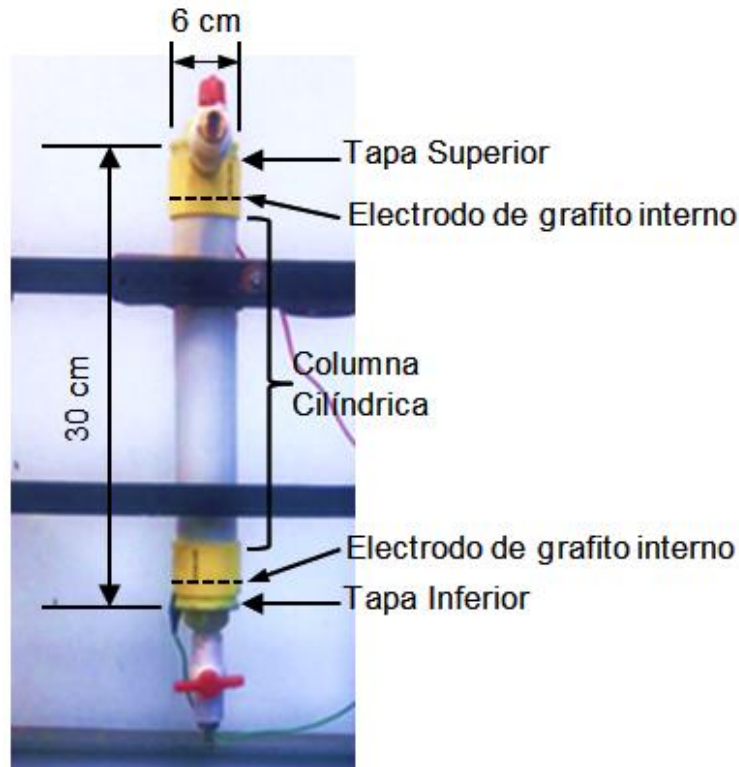


Figura 3-14: Electrodo de grafito



3.3 Electrolixiviación

3.3.1 Etapa de Saturación

Cuando se logra la saturación total del reactor el exceso de agua se elimina por la válvula en la tapa superior y se da inicio al bombeo de la solución de lixiviación (Figura 3-15).

El volumen de la solución de lixiviación proporcionada a cada reactor fue de 1 litro, esto garantiza que cada espacio de poro quede saturado con solución ya que el cálculo de volumen de poro es de 386 cm^3 .

Una vez se alcanza la saturación completa de la columna se cierra la válvula inferior del reactor y se conectan los cables de los electrodos a la fuente de voltaje como se observa en la figura 3-16.

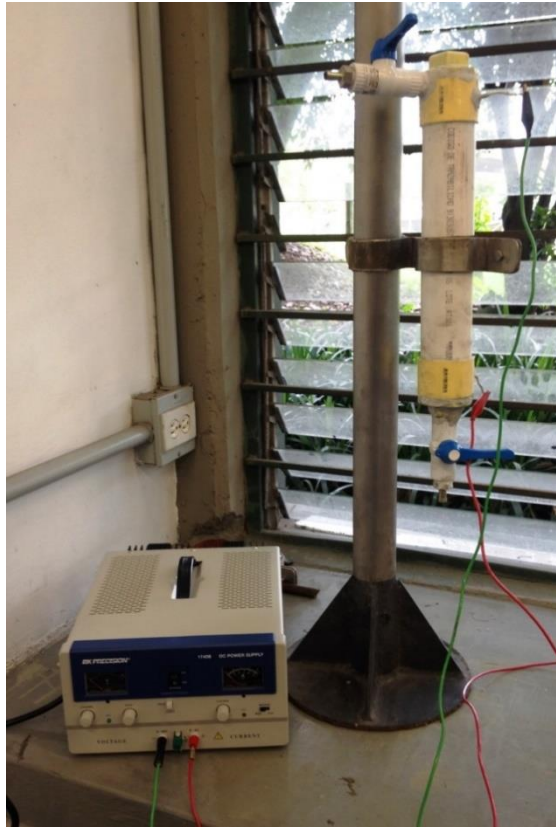
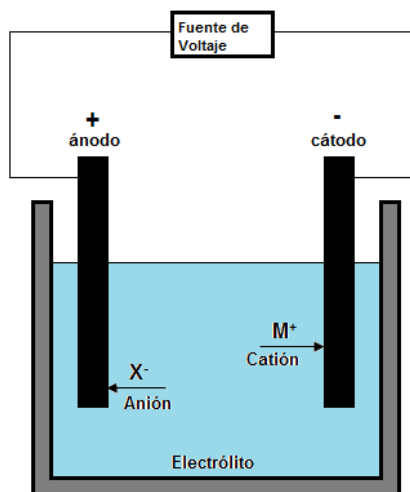
Figura 3-15: Saturación con solución lixivante al reactor

3.3.2 Etapa de Electrolixiviación

Para la etapa de electrolixiviación (ver Figura 3-16) la distribución de los electrodos se organiza de tal forma que el electrodo de la parte inferior del reactor sirva como ánodo y el superior como cátodo, esta disposición de los electrodos es tomada de esta forma para que los complejos de oro y plata ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$) se concentren en la parte inferior del reactor ya que este reactor actúa como una celda electrolítica, donde los aniones (negativos) son atraídos hacia el ánodo (positivo) y los cationes (positivos) son atraídos hacia el cátodo (negativo), esto es representado en la Figura 3.17.

Como se indicó en el diseño de los experimentos los voltajes utilizados fueron 0, 5, 30 y 60 voltios y la corriente se ajustó en 4 amperios, este valor de corriente se determinó a partir de pruebas experimentales preliminares.

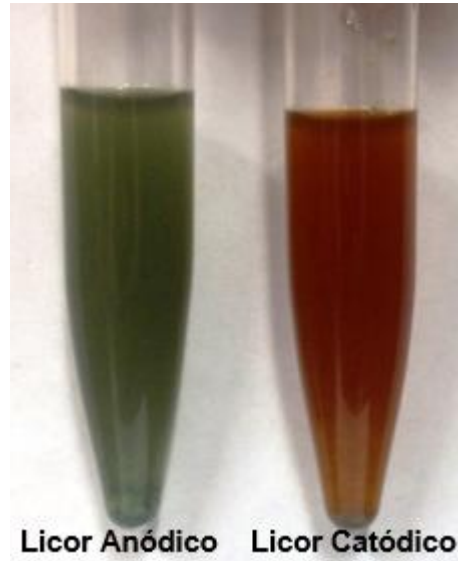
De las inmediaciones del ánodo y del cátodo del reactor se tomaron muestras de aproximadamente 20ml de solución.

Figura 3-16: Etapa de electrolixiviación**Figura 3-17:** Representación esquemática de una celda electrolytica

La solución tomada de las inmediaciones del ánodo será llamada licor anódico y la solución tomada de las inmediaciones del cátodo será llamada licor catódico (ver Figura 3-18). Posteriormente estos

licores son filtrados y analizados por espectrofotometría de absorción atómica.

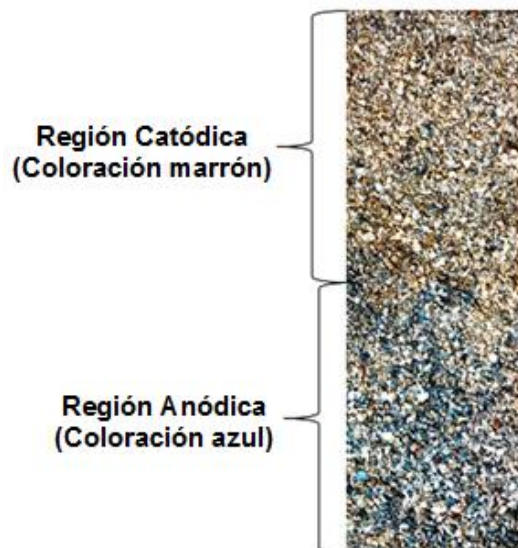
Figura 3-18: Licores anódico y catódico



Al terminar la toma de las muestras de los licores, las columnas son desmontadas y el mineral es extraído.

En la Figura 3-19 se puede observar que el mineral extraído del reactor presenta claramente 2 regiones, una región de coloración azul que se encuentra en las inmediaciones del ánodo y otra región de coloración marrón en las inmediaciones del cátodo.

Figura 3-19: Aspecto del mineral al finalizar la electrolixiviación



De acuerdo a estas observaciones se puede decir que la sustancia de color azul presente en el mineral de la región anódica se está disolviendo en el licor anódico y la sustancia de color marrón presente en el mineral de la región catódica se disuelve en el licor catódico.

3.4 Caracterización de licores

Al realizar la evaluación de la concentración de oro y plata en los licores anódicos y catódicos tomados de acuerdo al diseño de experimentos se obtiene los valores mostrados en la tabla 3-4.

Tabla 3-4: Concentración de oro y plata en los licores anódicos y catódicos a diferentes condiciones de trabajo

| # prueba | Variables naturales | | Respuesta | | | |
|----------|------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| | | | [ppm] Oro Cátodo | [ppm] Oro Ánodo | [ppm] Plata Cátodo | [ppm] Plata Ánodo |
| | Potencial (voltios) | Tiempo (horas) | | | | |
| 1 | 5 | 4 | 1,87 | 3,05 | 2.2 | 1.5 |
| 3 | 5 | 2 | 1,61 | 0,39 | 1.9 | 0.3 |
| 4 | 60 | 4 | 0,61 | 4,25 | 0.9 | 2.5 |
| 6 | 5 | 6 | 2 | 3,02 | 2.3 | 1.4 |
| 8 | 60 | 2 | 0,52 | 1,54 | 0.8 | 1.2 |
| 9 | 30 | 4 | 1,1 | 3,75 | 1.4 | 1.8 |
| 10 | 5 | 20 | 1,37 | 7,9 | 1.6 | 8.8 |
| 11 | 30 | 20 | 0,2 | 10,1 | 1.1 | 11.5 |
| 12 | 60 | 20 | 0,08 | 11 | 0.3 | 12.7 |
| 14 | 30 | 6 | 1,02 | 5 | 1.2 | 2.7 |
| 15 | 30 | 2 | 0,86 | 1,19 | 1.1 | 0.8 |
| 16 | 60 | 6 | 0,56 | 5,54 | 0.8 | 3.2 |

Al graficar la variación de la concentración de oro y plata frente al tiempo en el licor anódico a diferentes voltajes (ver Figuras 3-20 y 3-21), se puede observar que el aumento de la concentración de ambos metales es directamente proporcional al aumento en el voltaje aplicado.

Figura 3-20: Variación de la concentración de oro en el licor anódico a diferentes voltajes

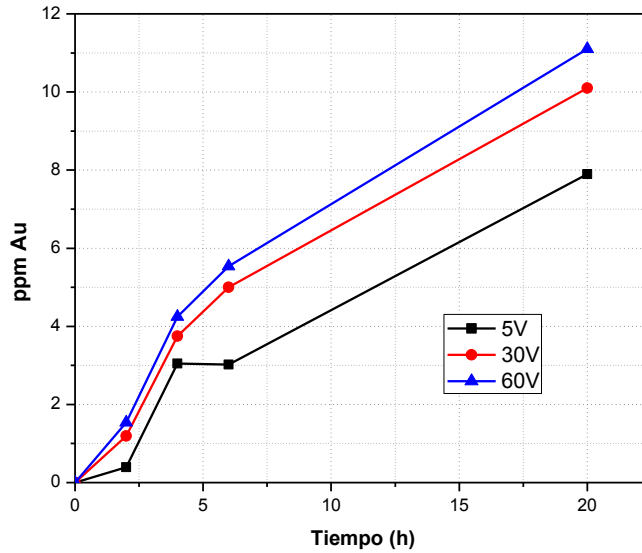
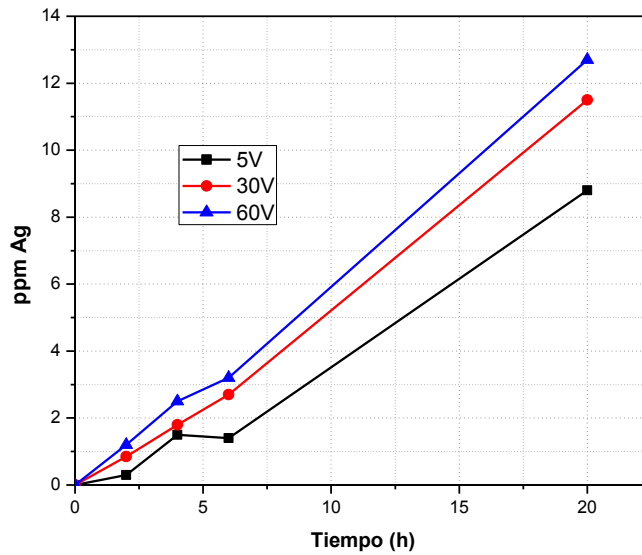


Figura 3-21: Variación de la concentración de plata en el licor anódico a diferentes voltajes



Esto implica que entre más alto sea la diferencia de potencial eléctrico aplicado, mayor será el flujo migracional de las especies $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ hacia el ánodo. Teniendo en cuenta que el mayor aporte en el transporte de materia bajo la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico en un lecho mineral es el

transporte por migración iónica (Acar et al., 1995), se puede plantear que las expresiones para el transporte de especies de oro-cianuro y plata-cianuro por migración en las inmediaciones del ánodo son:

$$J_{Au(CN)_2^-}^m = C_{Au(CN)_2^-} (U_{Au(CN)_2^-}^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3.1)$$

$$J_{Ag(CN)_2^-}^m = C_{Ag(CN)_2^-} (U_{Ag(CN)_2^-}^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3.2)$$

Se plantea en forma general que el flujo de masa migracional para ambas especies ($J_{Au(CN)_2^-}^m$ y $J_{Ag(CN)_2^-}^m$) es directamente proporcional a la diferencia de potencial eléctrico (E), es decir, entre mayor sea la diferencia de potencial eléctrico aplicado mayor será el flujo migracional de las especies iónicas a través del lecho mineral hacia el electrodo de carga opuesta, lo cual respalda las observaciones realizadas en el licor anódico para el caso de las especies de oro y plata.

Al graficar la variación de la concentración de oro y plata frente al tiempo en el licor catódico a diferentes voltajes (ver Figuras 3-20 y 3-21), se puede observar que la concentración de las dos especies disminuye a medida que el voltaje aumenta.

Teniendo en cuenta la carga de los complejo oro-cianuro ($Au(CN)_2^-$) y plata-cianuro ($Ag(CN)_2^-$), se supone que estos iones se transportarán hacia el ánodo al aplicar una diferencia de potencial eléctrico, por tanto las especies de oro y plata en las cercanías del cátodo tenderán a viajar hacia el electrodo de carga opuesta y por tanto su concentración disminuirá. El flujo migracional de estas especies será mayor a medida que la diferencia de potencial se incrementa, por tanto entre mayor sea el voltaje aplicado la concentración de oro y plata en las inmediaciones del cátodo disminuirá, como se puede observar en las Figuras 3-22 y 3-23.

Figura 3-22: Variación de la concentración de oro en el licor catódico

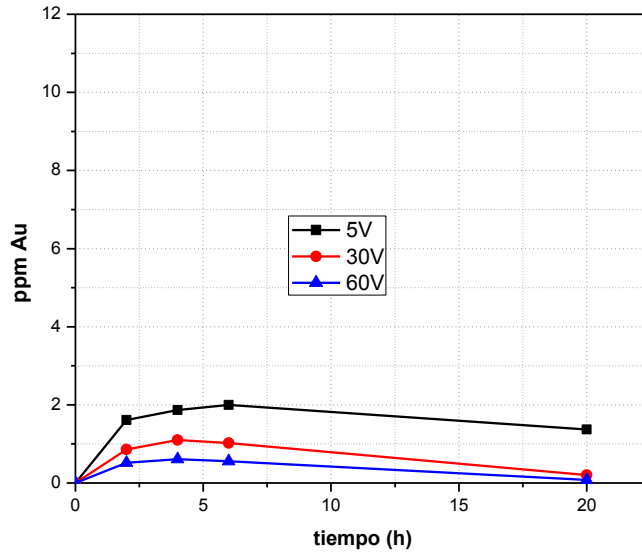
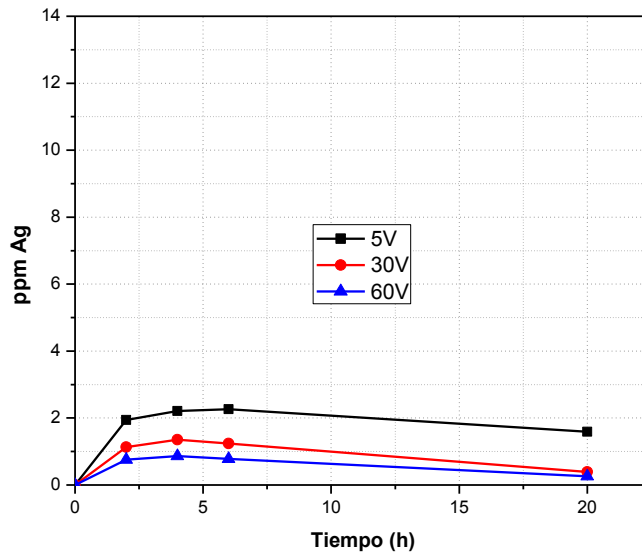


Figura 3-23: Variación de la concentración de plata en el licor catódico



Teniendo en cuenta lo anterior, es posible plantear las ecuaciones 3.3 y 3.4 para el transporte de las especies $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ por migración en las inmediaciones del cátodo

$$J_{Au(CN)_2^-}^m = -C_{Au(CN)_2^-} (U_{Au(CN)_2^-}^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3.3)$$

$$J_{Ag(CN)_2^-}^m = -C_{Ag(CN)_2^-} (U_{Ag(CN)_2^-}^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3.4)$$

El signo negativo indica que la concentración de las especies disminuye.

En las Figuras 3-24 y 3-25, se puede observar la variación de la concentración de oro y plata en la región anódica y catódica del reactor para los diferentes voltajes aplicados.

Figura 3-24: Variación de la concentración de oro en la región catódica y anódica del reactor

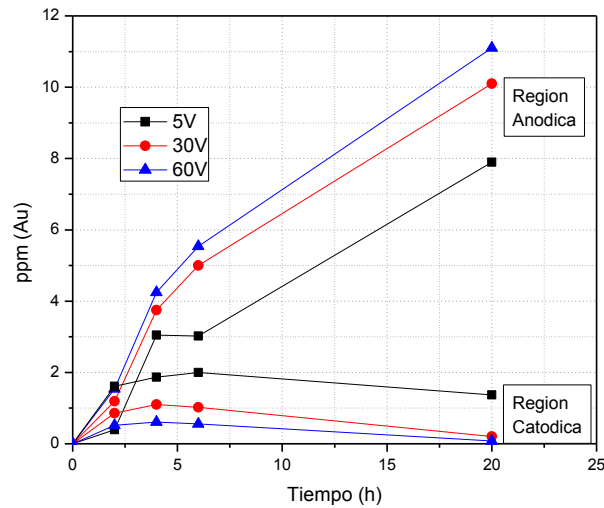
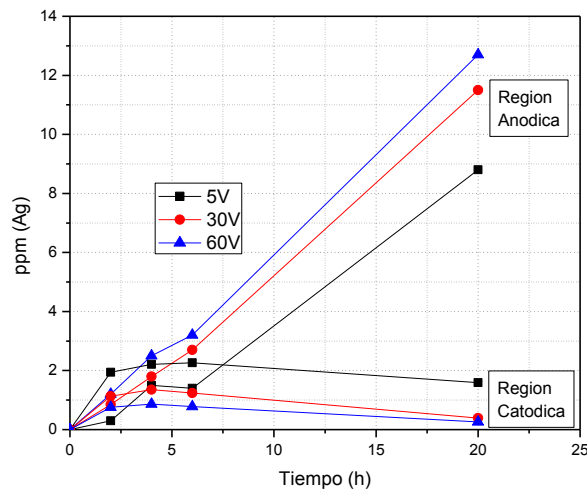


Figura 3-25: Variación de la concentración de plata en la región catódica y anódica del reactor



3.5 Caracterización del Mineral luego de la Electrolixiviación

Como se indicó anteriormente, el ensayo al fuego del mineral de trabajo para las fracciones M5 y M6, arrojaron tenores de oro y plata de 36.7 ppm Au, 6.3 ppm Ag y 41.0 ppm Au, 18.4 ppm Ag respectivamente para cada fracción, estos valores serán tomados como valores de referencia.

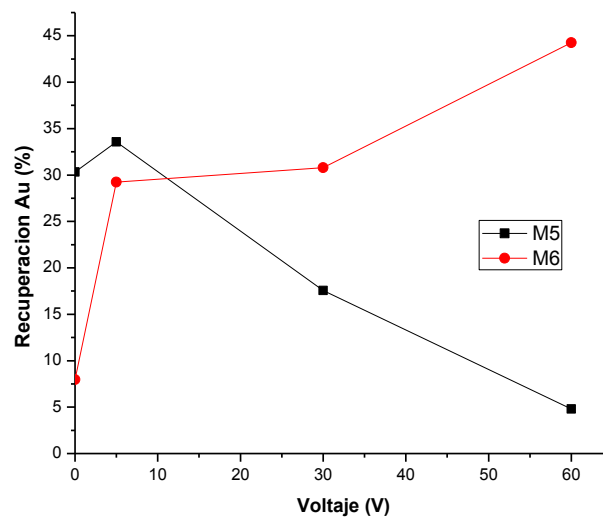
Una vez culminadas las etapas de electro-lixiviación, el mineral fue analizado para oro y plata por ensayo al fuego para las fracciones M5 y M6.

Al tabular y graficar el porcentaje de recuperación de oro para las fracciones M5 y M6 a las diferentes condiciones de diferencia de potencial eléctrico aplicado, se obtiene los resultados mostrados en la Tabla 3-5 y la Figura 3-26.

Tabla 3-5: Porcentaje de recuperación de Au en las fracciones M5 y M6 a diferentes voltajes en 20 horas de tratamiento

| Voltaje | % | % |
|---------|-----------------------|-----------------------|
| | Recuperación Au en M5 | Recuperación Au en M6 |
| 0 | 30,3 | 8,0 |
| 5 | 33,6 | 29,2 |
| 30 | 17,6 | 30,8 |
| 60 | 4,8 | 44,2 |

Figura 3-26: Porcentaje de recuperación de oro en las fracciones M5 y M6 en función del voltaje en 20 horas de tratamiento



Para la fracción M5 se observa una tendencia inversa entre el aumento del voltaje y el porcentaje de recuperación, esto puede ser debido a que en este rango de tamaños no se logró una liberación eficiente de partículas de oro del mineral, por tanto pueden existir partículas de metal en el interior de las partículas de mineral que no logran un contacto con la solución de lixiviación.

En el caso de la fracción M6 se puede apreciar una relación directa entre el voltaje aplicado y el porcentaje de recuperación, este fenómeno puede ser debido a que en este tamaño de partícula se alcanza una liberación eficiente de partículas de oro del mineral y por tanto un alto porcentaje de partículas del metal entran en contacto con la solución de lixiviación.

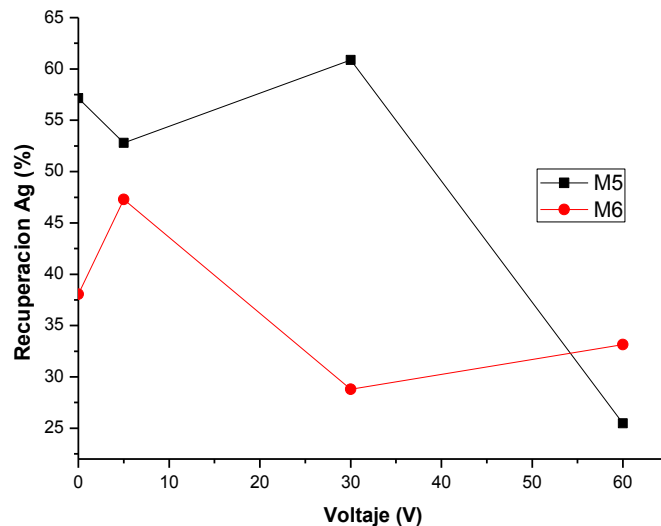
El aumento de la recuperación con el potencial eléctrico aplicado estaría indicando que la diferencia de potencial eléctrico afecta de manera positiva el porcentaje de recuperación de oro, esto podría estar asociado a que una vez se logra la formación de los complejos $Au(CN)_2^-$, la diferencia de potencial eléctrico aplicado estará afectando la velocidad electromotriz del complejo oro-cianuro a través de la capa difusa, entre mayor sea la diferencia de potencial eléctrico mayor será la fuerza electromotriz que adquiere la molécula y por tanto viajarán más rápido hacia el seno de la solución, este fenómeno junto con el transporte por electro migración del complejo $Au(CN)_2^-$ en lecho mineral promoverán el aumento en la cinética de lixiviación de oro.

Al tabular y graficar el porcentaje de recuperación de plata para las fracciones M5 y M6 a las diferentes condiciones de diferencia de potencial eléctrico aplicado, se obtiene los resultados mostrados en la Tabla 3-6 y la Figura 3-27.

Tabla 3-6: Porcentaje de recuperación de Ag en las fracciones M5 y M6 a diferentes voltajes en 20 horas de tratamiento

| Voltaje | % | % |
|---------|-----------------------|-----------------------|
| | Recuperación Ag en M5 | Recuperación Ag en M6 |
| 0 | 57,1 | 38,0 |
| 5 | 52,8 | 47,3 |
| 30 | 60,9 | 28,8 |
| 60 | 25,5 | 33,2 |

Figura 3-27: Porcentaje de recuperación de plata en las fracciones M5 y M6 en función de la diferencia de potencial aplicado en 20 horas de tratamiento

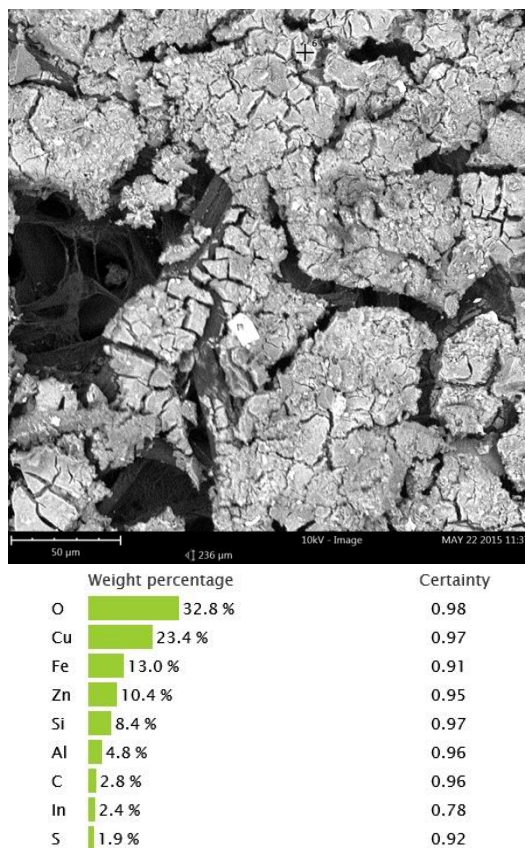


Se puede observar que tanto para las fracciones M5 y M6 en general la tendencia es inversa de la recuperación de plata respecto a la diferencia de potencial eléctrico aplicado, este comportamiento quizá puede estar asociado a que en estos rangos de tamaño de partícula no se logra una eficiente liberación de las especies de plata del mineral, por tanto no se presenta un contacto óptimo de la solución de lixiviación con las especies de plata. De acuerdo a esto en general existe una relación ligeramente inversa entre el voltaje aplicado y el porcentaje de recuperación de plata en el mineral.

Si se logra una adecuada liberación de las especies de plata presentes en el mineral, se podría pensar que de acuerdo a la similitud del complejo $Ag(CN)_2^-$ con el complejo $Au(CN)_2^-$, las especies plata-cianuro deberían presentar un comportamiento similar a las del complejo oro-cianuro con respecto a la ganancia de suficiente fuerza electromotriz a medida que se suministra una diferencia de potencial eléctrico, por tanto el porcentaje de recuperación de plata también se debería ver afectado de manera positiva como en el caso de las especies de oro.

Al analizar por SEM-EDX el material de color azul proveniente del mineral ubicado en la región anódica del reactor mostrado en la Figura 3-18, se puede evidenciar la presencia de óxidos de diferentes elementos como se evidencia en la Figura 3-28.

Figura 3-28: Micrografía SEM y EDX del producto azul del mineral ubicado en la región anódica



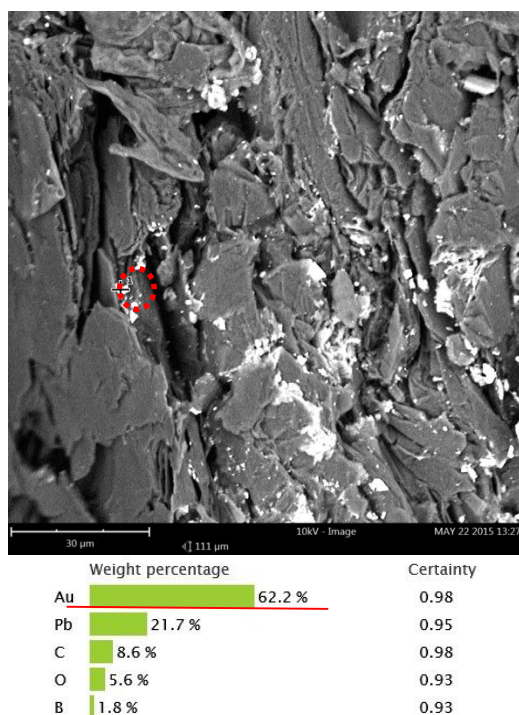
De acuerdo a lo observado se podría plantear que en la región anódica del reactor algunas especies presentes en el mineral se estarán oxidando y disolviendo, debido a esto se debe la coloración azul tanto del mineral como del licor en las inmediaciones del electrodo, en la región catódica del reactor donde el mineral presenta una coloración marrón se estará presentando la reducción de algunas especies metálicas presentes en el mineral, es posible que al existir un flujo de electrones a lo largo de la columna, se esté presentando una corrosión electrolítica en el área de disolución del mineral, lo que promueve la disolución de especies como oro, plata, cobre, hierro, zinc, entre otras.

3.6 Caracterización de los Electroodos

Con el objetivo de determinar si los complejos de oro y plata presentes en la solución de lixiviación se depositan en los electrodos, estos fueron analizados por SEM-EDX.

En el caso de los cátodos se detectó la presencia de depósitos de oro y plata en la superficie del electrodo bajo todas las condiciones de diferencia de potencial aplicado, como se puede observar en las Figuras 3-29 y 3-30.

Figura 3-29: Depósito de oro en la superficie del cátodo a una diferencia de potencial de 60V



De acuerdo a lo observado en las figuras anteriores, se plantea en el presente trabajo de tesis que los complejos de oro $Au(CN)_2^-$ y plata $Ag(CN)_2^-$ que se encuentran próximos a la doble capa eléctrica del cátodo pierden fuerza electromotriz en el campo eléctrico del electrodo, por lo tanto la distribución de cargas alrededor del cátodo es distorsionada y se da una difusión de los complejos iónicos a la capa de Helmholtz y los complejos se dividen liberando el metal en forma de cationes metálicos cargados positivamente, los cuales se depositan sobre la superficie del cátodo, este mecanismo se ilustra en Figura 3-31, lo anterior se respalda por las observaciones de Wilkinson (Wilkinson, 1986).

Figura 3-30: Depósito de oro y plata en la superficie del cátodo a una diferencia de potencial de (a) 30V y (b) 5V

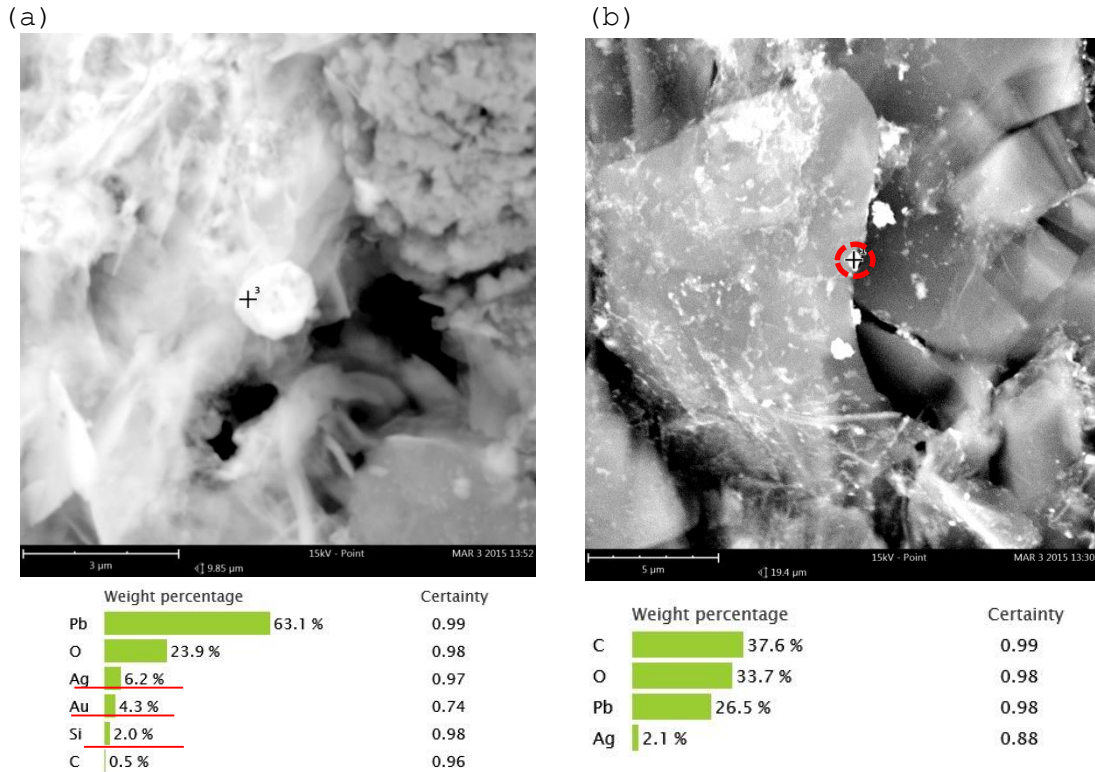
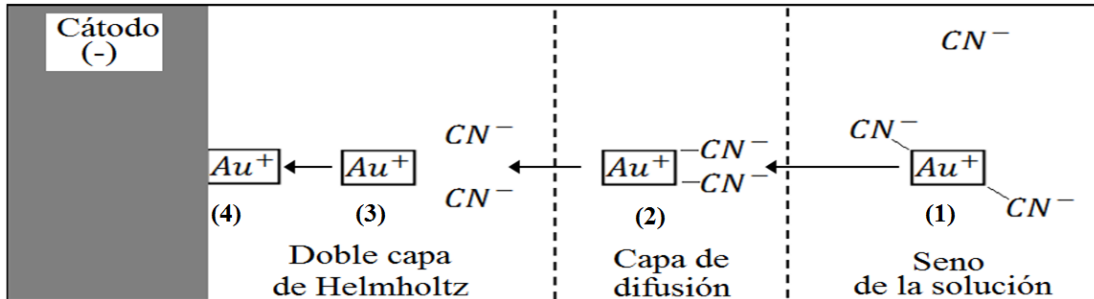


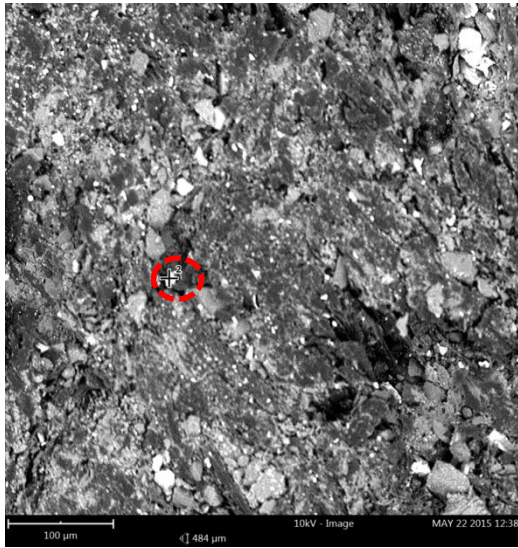
Figura 3-31: Mecanismo propuesto para la depositación de oro y plata en el cátodo



Para el caso de los ánodos no se detectó depósitos de oro y/o plata para las condiciones evaluadas, esto implica posiblemente que los complejos de oro y plata presentes en el licor en las cercanías del ánodo permanecen en la solución y no se depositan en el electrodo, como se puede evidenciar en la Figura 3-32.

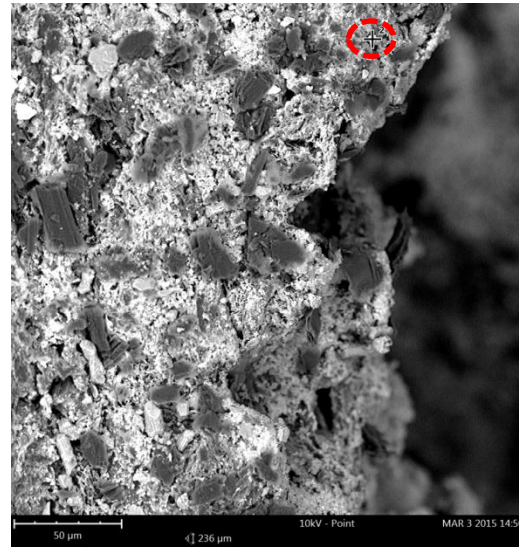
Figura 3-32: Superficie de los ánodos (a) 60V, (b) 30V y (c) 5V

(a)



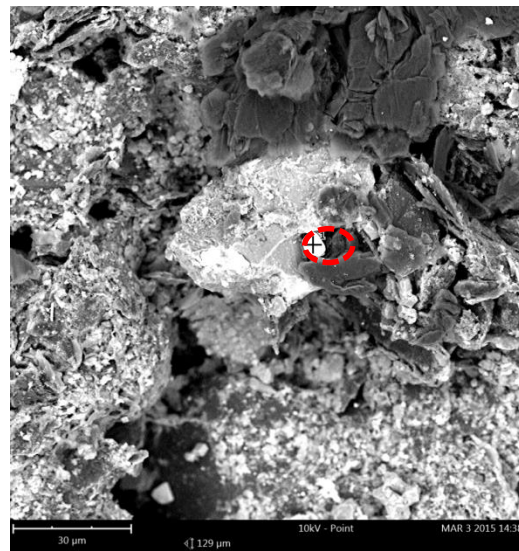
| Element | Weight percentage | Certainty |
|---------|-------------------|-----------|
| Pb | 66.8 % | 0.99 |
| O | 26.9 % | 0.98 |
| C | 3.7 % | 0.98 |
| Si | 2.6 % | 0.96 |

(b)



| Element | Weight percentage | Certainty |
|---------|-------------------|-----------|
| O | 68.2 % | 0.99 |
| Ca | 20.8 % | 0.99 |
| Pb | 4.6 % | 0.95 |
| N | 3.0 % | 0.95 |
| C | 2.5 % | 0.99 |
| Si | 0.9 % | 0.94 |

(c)



| Element | Weight percentage | Certainty |
|---------|-------------------|-----------|
| Pb | 67.4 % | 0.99 |
| O | 26.1 % | 0.98 |
| C | 5.4 % | 0.99 |
| Si | 1.0 % | 0.94 |

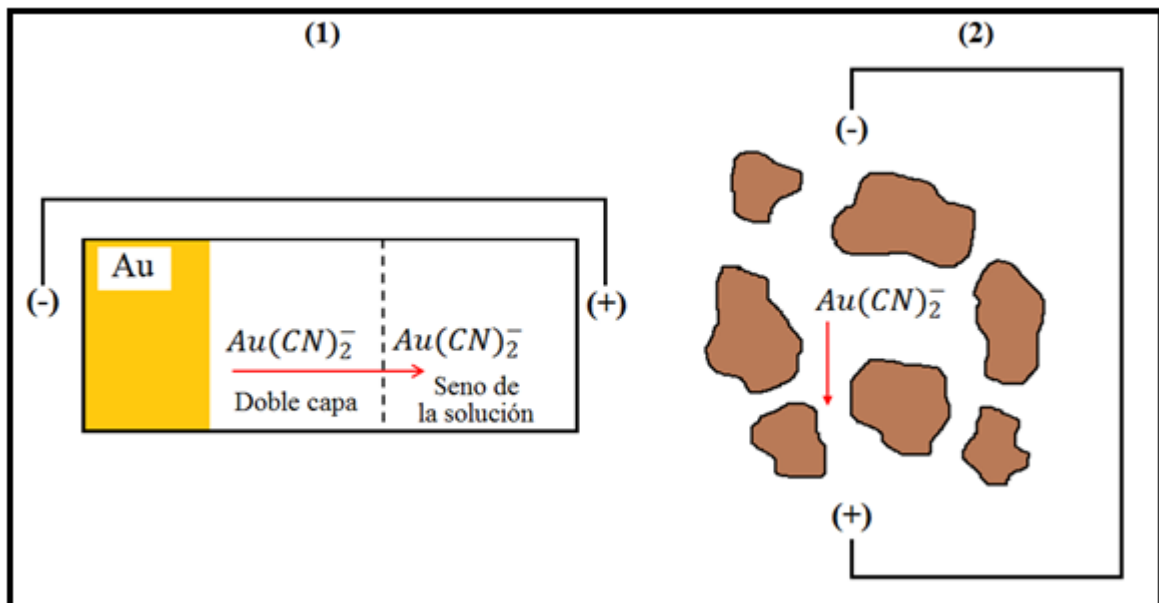
3.7 Mecanismo Propuesto

Se propone el siguiente mecanismo para explicar la afectación positiva en la cinética de lixiviación de oro al aplicar una diferencia de potencial eléctrico a un lecho de lixiviación. En este mecanismo se puede evidenciar:

1. Una vez las moléculas de $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ que se encuentra en el interior de la doble capa eléctrica que rodea las partículas de oro y plata, son afectadas por la diferencia de potencial eléctrico que las fuerzan salir de la doble capa hacia el seno de la solución por el fenómeno de electroósmosis. De esta manera la etapa controlante es alterada y se favorece la cinética de extracción del proceso.
2. Una vez las moléculas $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ se encuentran en el seno de la solución, la diferencia de potencial eléctrico imprime una fuerza electro motriz en las moléculas que las transportara hacia el electrodo de carga opuesta (en este caso el ánodo) por el fenómeno de electromigración.

De esta manera la etapa controlante es alterada y se favorece la cinética de extracción del proceso (Figura 3-33).

Figura 3-33: Esquema del mecanismo de Electrolixiviación de mineral auroargentífero



4. Conclusiones

A partir del análisis de resultado de las pruebas hechas en el presente trabajo se presentan las siguientes conclusiones:

- Las moléculas de $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ que se encuentra en el interior de la doble capa eléctrica que rodea las partículas de oro y plata, son afectadas por la diferencia de potencial eléctrico que las fuerzan salir de la doble capa hacia el seno de la solución por el fenómeno de electroósmosis. De esta manera la etapa controlante es alterada y se favorece la cinética de extracción del proceso.
- Existe una relación directa entre el potencial eléctrico aplicado al lecho de lixiviación y la velocidad electromotriz adquirida por las especies $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ que se encuentran el seno de la solución, por lo tanto el flujo migracional de las especies hacia el ánodo será mayor, esto implica que la concentración de las especies aumenta en la región anódica y disminuye en la región catódica.
- Teniendo en cuenta que el mayor aporte en el transporte de materia en un lecho mineral bajo la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico es el transporte por electromigración, se plantea las ecuaciones para el transporte de las especies $Au(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_2^-$ hacia la región anódica y desde la región catódica, las cuales poseen la siguiente forma:

Región anódica

$$J_{Au(CN)_2^-}^m = C_{Au(CN)_2^-} (U_{Au(CN)_2^-}^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x}$$

$$J_{Ag(CN)_2^-}^m = C_{Ag(CN)_2^-} (U_{Ag(CN)_2^-}^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x}$$

Región catódica

$$J_{Au(CN)_2^-}^m = -C_{Au(CN)_2^-} (U_{Au(CN)_2^-}^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x}$$

$$J_{Ag(CN)_2^-}^m = -C_{Ag(CN)_2^-} (U_{Ag(CN)_2^-}^* + K_e) \frac{\partial E}{\partial x}$$

- los complejos de oro $Au(CN)_2^-$ y plata $Ag(CN)_2^-$ que se encuentran próximos a la doble capa eléctrica del cátodo pierden fuerza electromotriz en el campo eléctrico del electrodo, por lo tanto la distribución de cargas alrededor del cátodo es distorsionada y se da una difusión de los complejos iónicos a la capa de Helmholtz y los complejos se dividen liberando el metal en forma de cationes metálicos cargados positivamente, los cuales se depositan sobre la superficie del cátodo.
- Para tamaños de partícula de mineral superiores a $177\mu\text{m}$ no se logra una liberación efectiva de partículas de oro y plata, por lo tanto no se observa una clara tendencia entre la recuperación de oro y plata y la diferencia de potencial eléctrico aplicado en el reactor de electrolixiviación.
- Para tamaños de partícula de mineral inferiores a $177\mu\text{m}$ se logra una liberación eficiente de partículas de oro y por lo tanto se puede apreciar una tendencia del incremento de la recuperación de oro con el voltaje aplicado, esto podría estar asociado a que una vez se logra la formación de los complejos $Au(CN)_2^-$, la diferencia de potencial eléctrico aplicado estará afectando la velocidad electromotriz del complejo oro-cianuro a través de la capa difusa y entre mayor sea la diferencia de potencial eléctrico mayor será la fuerza electromotriz que adquiere estas especies, esto implica que el complejo se transportará más rápido hacia el seno de la solución.

5. Recomendaciones

- Evaluar el comportamiento de la cinética de lixiviación de oro y plata a tamaños de partícula inferiores a 150 micras.
- Evaluar el comportamiento la lixiviación electrocinética en un sistema agitado.
- Optimizar las variables para maximizar la recuperación de oro y plata en un sistema de lixiviación electrocinética.
- Evaluar experimentalmente el coeficiente de movilidad iónica efectiva (U_j^*) para especies de oro y plata (y otros complejos metálicos)

Bibliografía

- Acar, Y. B., & Alshawabkeh, A. N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2638-2647.
- Acar, Y. B., & Alshawabkeh, A. N. (1996). Electrokinetic Remediation. II: Theoretical Model, (March), 186-196.
- Acar, Y. B., Alshawabkeh, A. N., & Gale, R. J. (1993). Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics. *Waste Management*, 13(2), 141-151.
- Acar, Y. B., Gale, R. J., Alshawabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M., & Parker, R. (1995). Electrokinetic remediation: basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, 40(2), 117-137.
- Acar Y.B. Alshawabkeh A.N., Marks R.E., Puppala S., Brika M., Parker R., G. R. J. (1995). Electrokinetic remediation: basic and technology status. *J. Hazardous Mat.*, 42/2, P. 117-137., 40.
- Adamson, R. J., & Ayres, D. E. R. (1983). *Gold Metallurgy in South Africa*. Chamber of Mines of South Africa.
- Asadi, A., Huat, B. B. K., Nahazanan, H., & Keykha, H. a. (2013). Theory of electroosmosis in soil. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 1016-1025.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. *Annual Review of Materials Science* (Vol. 30). doi:10.1146/annurev.matsci.30.1.117
- Bek, R. Y., Rogozhnikov, N. A., & Kosolapov, G. V. (1997). The kinetics of anodic dissolution of gold in cyanide electrolytes and the interface layer composition. *Russian Journal of Electrochemistry*, 33(2), 119-125.
- D854-14, A. Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer 1 (2014). doi:10.1520/D0854-10.

- Dai, X., & Breuer, P. L. (2013). Leaching and electrochemistry of gold, silver and gold-silver alloys in cyanide solutions: Effect of oxidant and lead(II) ions. *Hydrometallurgy*, 133, 139-148. doi:10.1016/j.hydromet.2013.01.002
- De Andrade Lima, L. R. P., & Hodouin, D. (2006). Simulation study of the optimal distribution of cyanide in a gold leaching circuit. *Minerals Engineering*, 19, 1319-1327. doi:10.1016/j.mineng.2005.12.001
- De Larosa-Pérez, D. a., Teutli-León, M. M. M., & Ramírez-Islas, M. E. (2007). Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 23(3), 129-138.
- Dorin, R., & Woods, R. (1991). Determination of leaching rates of precious metals by electrochemical techniques. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21(5), 419-424. doi:10.1007/BF01024578
- Hedley, N., & Tabachnick, H. (1968). Mineral Dressing Notes No. 23. *Chemistry of Cyanidation, American Cyanamid Company, New Jersey, USA*, 5.
- Hiskey, J. B., & Sanchez, V. M. (1990). Mechanistic and kinetic aspects of silver dissolution in cyanide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 479-487. doi:10.1007/BF01076060
- Holmes, P. J., & Handler, P. (1962). The electrochemistry of semiconductors. *Journal of The Electrochemical Society*, 109(8), 228C-228C.
- Jeffrey, M. I. (1997). A Kinetic and electrochemical study of the dissolution of gold in aerated cyanide solutions: the role of solid and solution phase purity.
- Jeffrey, M. I., & Breuer, P. L. (2000). Cyanide leaching of gold in solutions containing sulfide. *Minerals Engineering*, 13(10), 1097-1106. doi:10.1016/S0892-6875(00)00093-5
- Jeffrey, M. I., & Ritchie, I. M. (2001). The Leaching and Electrochemistry of Gold in High Purity Cyanide Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 148, D29. doi:10.1149/1.1353573
- Kappes, D. W. (2005). Heap leaching of gold and silver ores. *Developments in Mineral Processing*. doi:10.1016/S0167-4528(05)15019-4

- Li, J. (1993). Electrochemical Study of Silver Dissolution in Cyanide Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(7), 1921. doi:10.1149/1.2220740
- Lin, H. ., & Luong, H. . (2004). Column Leaching for Simulating Heap and In-situ Soil Remediation with Metallic Fenton Reaction., 3(2), 91-98. doi:10.1088/0965-0393/17/5/053001
- Loong Hey, Y. (2007). Electrokinetic Applications in Hydrometallurgical Copper Extraction, (November).
- Marsden, J. O., & House, C. I. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction* (2nd Edition). SME.
- Mellado, M. E., Cisternas, L. A., & Gálvez, E. D. (2009). An analytical model approach to heap leaching. *Hydrometallurgy*, 95(1-2), 33-38. doi:10.1016/j.hydromet.2008.04.009
- Montgomery, D. C. (1991). *Diseño y análisis de experimentos*.
- Myers, D. (1999). *Surfaces, interfaces, and colloids* (Vol. 4).
- Nicol, M. J., Fleming, C. a, & Paul, R. L. (1992). The Chemistry of the Extraction of Gold. *The Extractive Metallurgy of Gold*, 831-905.
- Reddy, K. R., & Cameselle, C. (2009a). *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*.
- Reddy, K. R., & Cameselle, C. (2009b). *TECHNOLOGIES FOR POLLUTED SOILS , SEDIMENTS AND*. United states of america: WILEY.
- Rees, K. L., & Van Deventer, J. S. J. (1999). Role of metal-cyanide species in leaching gold from a copper concentrate. *Minerals Engineering*, 12(8), 877-892. doi:10.1016/S0892-6875(99)00075-8
- Ribeiro, A. B., & Mexia, J. T. (1997). A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil ', 56, 257-271.
- Rojas, N. (2013). Modelación de la Ecuación Constitutiva de Suspensiones de Caolín en Función de la Energía Libre Superficial del Mineral.
- Rojas Reyes, N. (2003). *Recuperación de oro y plata desde residuos ferríticos mediante cianuración*. Universidad de Concepción.

- Rosenqvist, T., Miravete, E. G., & Godínez, J. A. B. (1987). *Fundamentos de metalurgia extractiva*. Limusa.
- Roušar, I., Micka, K., & Kimla, A. (1986). *Electrochemical engineering* (Vol. 1). Elsevier Publishing Company.
- Senanayake, G. (2006). The cyanidation of silver metal: Review of kinetics and reaction mechanism. *Hydrometallurgy*, 81, 75-85. doi:10.1016/j.hydromet.2005.12.001
- Shackelford, B. C. D., Member, A., & Daniel, D. E. (1991). Diffusion in saturated soil: background, 117(3), 467-484.
- Sohn, H. Y., & Wadsworth, M. E. (1986). *Cinética de los Procesos de la Metalurgia Extractiva*. Trillas.
- Townshend, A. (1987). Standard potentials in aqueous solutions. *Analytica Chimica Acta*. CRC press. doi:10.1016/S0003-2670(00)85044-8
- Trujillo, J. Y., Cisternas, L. A., Gálvez, E. D., & Mellado, M. E. (2014). Optimal design and planning of heap leaching process. Application to copper oxide leaching. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(2), 308-317. doi:10.1016/j.cherd.2013.07.027
- Wadsworth, M. E. (2000). Surface processes in silver and gold cyanidation. *International Journal of Mineral Processing*, 58, 351-368. doi:10.1016/S0301-7516(99)00020-4
- Wadsworth, M. E., Zhu, X., Thompson, J. S., & Pereira, C. J. (2000). Gold dissolution and activation in cyanide solution: Kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*, 57, 1-11. doi:10.1016/S0304-386X(00)00084-0
- Warn, J. R. W., & Peters, A. P. H. (1996). *Concise Chemical Thermodynamics*. CRC Press.
- Weast, R. C. (1969). Handbook of chemistry and physics. *The American Journal of the Medical Sciences*, 257(6), 423.
- Wilkinson, P. (1986). Understanding gold plating. *Gold Bulletin*, 19(3), 75-81. doi:10.1007/BF03214646
- Xue, T., & Osseo-Asare, K. (1985). Heterogeneous Equilibria in the Au-CN-H₂O and Ag-CN-H₂O Systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 16B(September), 455-463.

-
- Zheng, J., Ritchie, I. M., La Brooy, S. R., & Singh, P. (1995). Study of gold leaching in oxygenated solutions containing cyanide-copper-ammonia using a rotating quartz crystal microbalance. *Hydrometallurgy*, 39, 277-292. doi:10.1016/0304-386X(95)00036-G