



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**Caracterización de un reactivo sustituto de cianuro en el
proceso extractivo de oro en medio alcalino**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestra en Metalurgia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

Yohali Amador Guzmán

Asesora:

Dra. María Isabel Lázaro Báez

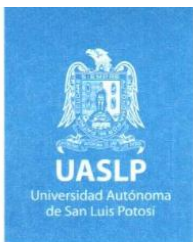
Co-asesora:

Dra. María Guadalupe Sánchez Loredo

San Luis Potosí, S. L. P.

Agosto de 2024





20 de junio de 2024

**ING. YOHALI AMADOR GUZMÁN
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por las **Dras. María Isabel Lázaro Báez y María Guadalupe Sánchez Loredo**, Asesora y Coasesora de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Metalurgia e Ingeniería de Materiales**, me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 20 de junio del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

“Caracterización de un reactivo sustituto de cianuro en el proceso extractivo de oro en medio alcalino”

Resumen.

Introducción.

1. Antecedentes sobre el proceso de extracción de oro y lixiviantes empleados.
2. Sistemas experimentales y metodología empleada.
3. Estudio de composición del reactivo GDA, sustituto de cianuro.
4. Caracterización electroquímica del reactivo GDA, sustituto de cianuro.
5. Análisis comparativo del desempeño de disolución de oro con GDA y NaCN.
6. Generación y volatilización de HCN a partir de soluciones de GDA.

Conclusiones.

Referencias.

Apéndice.

“MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO”

A T E N T A M E N T E

**DR. EMILIO JORGÉ GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR.**



www.uaslp.mx

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria - CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al 39
fax (444) 826 2336

Copia. Archivo.
*etn.

““UASLP, con profesionistas abiertos al mundo””



UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



FACULTAD DE
INGENIERÍA



CENTRO DE
**INVESTIGACIÓN
Y ESTUDIOS
DE POSGRADO**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
Área de Investigación y Estudios de Posgrado**

DECLARACIÓN

El presente trabajo que lleva por título:

“Caracterización de un reactivo sustituto de cianuro en el proceso extractivo de oro en medio alcalino”

se realizó en el periodo febrero de 2022 a agosto de 2024 bajo la dirección de la Dra. María Isabel Lázaro Báez y de la Dra. María Guadalupe Sánchez Loredó.

Originalidad

Por este medio aseguro que he realizado el trabajo reportado, y la escritura de este documento de tesis. para fines académicos sin ayuda indebida de terceros y sin utilizar otros medios más que los indicados.

Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas.

El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este trabajo escrito y asume la responsabilidad total del mismo.

Este trabajo no ha sido sometido como tesis o trabajo terminal a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total, exceptuando el caso cuando existe un convenio específico de doble titulación celebrado entre ambas instituciones.

Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento para fines académicos.

El autor del trabajo escrito, Yohali Amador Guzmán



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS
DIRECCIÓN DE BIBLIOTECA VIRTUAL
Zona Universitaria s/n C.P. 78290 Tel. 834 25 42 Fax 826-23-06
San Luis Potosí, S.L.P. México



El que suscribe Yohali Amador Guzmán,
con domicilio en Circuito de Alessandria #315
Colonia / fraccionamiento _____
C.P. 78433 Tel. 4443260333 Ciudad Soledad de Graciano
Sánchez y en mi carácter de autor y titular de la tesis que
lleva como nombre: “Caracterización de un reactivo sustituto de cianuro en el
proceso extractivo de oro en medio alcalino , en lo sucesivo “LA OBRA” y por
ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que
lleve a cabo la divulgación, publicación, reproducción, así como la digitalización
de la obra, en formato electrónico y sin fines de lucro.

La Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se compromete a respetar
en todo momento mi autoría y a otorgarme el crédito correspondiente.

San Luis Potosí, S.L.P., a 12 de agosto de 20024.

Atentamente,

FIRMA
AUTOR

Agradecimientos técnicos

El presente trabajo de investigación fue realizado en los laboratorio del área de Ingeniería de Minerales del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la asesoría de la Dra. María Isabel Lázaro Báez, co-asesoría de la Dra. María Guadalupe Sánchez Loredo y con el apoyo del CONACYT a través de la beca para estudios de maestría 1178542.

A mis sinodales: Dra. Esperanza Elizabeth Martínez Flores, Dr. Salvador Antonio Palomares Sánchez y Dr. Roel Cruz Gaona por la revisión de mi trabajo y sus aportaciones sobre el mismo.

Asimismo, se reconoce el apoyo del siguiente personal del Instituto de Metalurgia:

A la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez por su apoyo en el desarrollo de diversas pruebas en el laboratorio de hidrometalurgia.

A la L.Q. Claudia Hernández Galván y M.M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar por su apoyo en la caracterización por DRX.

A la L.Q. Izanami López Acosta por su apoyo en la realización de análisis químicos.

Al M.M.I.M. Antonio Alberto Torres Castillo por su apoyo en el MEB y análisis por EDS.

Agradecimientos personales

A mis papás, por darme su apoyo incondicional en todo lo que me propongo realizar. A mi hermana Itzel por motivarme y orientarme. A mi novio Ricardo, por escucharme y estar presente en todo momento. A los demás miembros de mi familia por el apoyo que me han dado.

A la Dra. María Isabel Lázaro Báez por el apoyo brindado, todo el conocimiento que me compartió y su paciencia durante la elaboración de este trabajo.

A la Dra. María Guadalupe Sánchez Loredó por su aporte, conocimientos compartidos y ayuda en el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Esperanza Elizabeth Martínez Flores, mi tutora académica, por sus consejos y apoyo moral.

Al personal académico y administrativo del Instituto de Metalurgia por toda la atención que me brindaron. A mis compañeros del laboratorio por su apoyo.

RESUMEN

Las regulaciones en torno al uso de cianuro para el proceso de extracción de oro (Au) son cada vez más estrictas, y como consecuencia, en los últimos años han comenzado a comercializarse reactivos denominados de nueva generación. Estos reactivos se presentan como sustitutos del cianuro y se asumen como equivalentes e inclusive más efectivos, y con un menor riesgo ambiental. Entre estos productos, se encuentra el reactivo que se evaluará en este trabajo: Gold Dressing Agent (GDA), de origen chino. Los fabricantes aseguran que es de naturaleza orgánica, con fórmula $C_6N_6H_3O_3Na_3$, además, que podría contener cianuro como impureza, más no presentan, y no hay evidencia documental disponible en la literatura que avale esta información.

La presente tesis tiene como principal objetivo generar conocimiento sobre el reactivo GDA para así determinar si posee características que pudieran convertirlo en un potencial sustituto del cianuro en la extracción de oro.

De esta forma, se realizaron pruebas de caracterización para determinar la naturaleza química del reactivo GDA. Se determinó que se trata de una mezcla de sales inorgánicas entre las que destaca la presencia de las especies cianuro de sodio (NaCN) y cianato de sodio (NaCNO), las cuales fueron confirmadas de manera particular por medio de cromatografía de líquidos. Se confirmó además que la presencia del NaCN no es como impureza, sino que es un componente principal del reactivo, y no se encontró evidencia de la presencia de la especie $C_6N_6H_3O_3Na_3$ que los fabricantes proponen como el componente activo.

Se realizó una evaluación electroquímica a fin de determinar las propiedades redox de la especie formada por el oro y el reactivo GDA. Como ya se preveía a partir de la caracterización química, el comportamiento de dicha especie fue prácticamente el mismo que el del complejo $[Au(CN)_2]^-$.

En general, se confirmó la presencia de cianuro en el reactivo, en menor cantidad que cuando se tiene el reactivo NaCN puro, lo cual contradice la característica de sustituto de

este compuesto, bajo la cual es comercializado. Debido a la menor cantidad de cianuro en el reactivo GDA, se obtuvo una menor disolución de oro a un pH de 13. Aunque una modificación de pH muestra un aparente mejor desempeño de extracción de Au con GDA, esto es porque se afecta la cinética del proceso, pero los resultados muestran que en general hay una mayor extracción de Au con NaCN.

Se determinó que, al contener cianuro, el someter a disolución ácida al reactivo GDA provoca el desprendimiento del gas cianuro de hidrógeno (HCN). Por lo tanto, el uso de este reactivo también debe mantenerse bajo condiciones alcalinas controladas.

La principal conclusión de este trabajo muestra que el reactivo GDA no es una alternativa de sustitución al cianuro, ya que la reducción de riesgo, está en relación con el menor contenido de cianuro, pero esto está igualmente en correlación con una menor extracción de oro.

CONTENIDO

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES SOBRE EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ORO Y LIXIVIANTES EMPLEADOS	3
1.1 Minería de oro en México	3
1.2 Lixiviación de oro	5
1.3 Aspectos electroquímicos de la disolución de oro en soluciones de cianuro	9
1.3.1 Técnicas electroquímicas en el estudio de la disolución de oro	10
1.4 Aspectos ambientales del proceso de cianuración	12
1.5 Lixiviantes alternativos al cianuro	15
1.5.1 Reactivos químicos tradicionales	15
1.5.1.1 Tiourea	15
1.5.1.2 Iones tiocianato	16
1.5.1.3 Tiosulfato	17
1.5.1.4 Haluros	18
1.5.2 Lixiviantes de nueva generación	19
1.5.2.1 Reactivo GDA	23
JUSTIFICACIÓN	25
HIPÓTESIS	25
OBJETIVOS	26
2. SISTEMAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA EMPLEADA	27
2.1 Estudio de composición del reactivo GDA, sustituto de cianuro	27
2.1.1 Purificación del reactivo GDA	27
2.1.2 Preparación de cristales del reactivo GDA	28
2.1.3 Caracterización del reactivo GDA mediante Difracción de Rayos X	30
2.1.4 Caracterización del reactivo GDA mediante Espectroscopia Infrarroja	30
2.1.5 Análisis elemental del reactivo GDA mediante Espectroscopia de Dispersión de Energía por Rayos X (EDS)	31
2.2 Caracterización electroquímica	32
2.2.1 Preparación de soluciones	32
2.2.2 Sistema electroquímico	33
2.2.3 Electrodeposición de oro	35

2.2.4	Caracterización electroquímica del reactivo GDA por voltamperometría cíclica.....	36
2.2.5	Evaluación de reactividad de minerales de sulfuro con reactivo GDA	36
2.3	Análisis comparativo de disolución de oro en soluciones GDA y NaCN.....	37
2.4	Determinación de generación y volatilización de HCN a partir de soluciones de GDA.....	39
2.4.1	Generación y volatilización de HCN a partir del reactivo GDA y de NaCN	39
2.4.2	Análisis de cromatografía de líquidos de soluciones generadas en pruebas de volatilización de HCN.....	41
3.	ESTUDIO DE COMPOSICIÓN DEL REACTIVO GDA, SUSTITUTO DE CIANURO	42
3.1	Purificación del reactivo GDA.....	42
3.2	Obtención de cristales del reactivo GDA.....	49
3.3	Caracterización del reactivo GDA mediante difracción de rayos X (DRX).....	52
3.4	Caracterización del reactivo GDA mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT- IR).....	55
3.5	Análisis químico elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	57
4.	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL REACTIVO GDA, SUSTITUTO DE CIANURO	61
4.1	Generación de solución madre de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	61
4.2	Análisis de zona de reducción de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y obtención de electrodepósito de Au en acero inoxidable	62
4.3	Análisis comparativo de los procesos redox en los medios de CN^- y GDA en acero inoxidable	65
4.4	Análisis de zona de reducción de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y obtención de electrodepósito de Au en carbón vítreo	66
4.5	Análisis comparativo de los procesos redox en los medios de CN^- y GDA sobre la superficie de carbón vítreo	69
4.6	Pruebas de reactividad con minerales de sulfuro	71
5.	ANÁLISIS COMPARATIVO DEL DESEMPEÑO DE DISOLUCIÓN DE ORO CON GDA Y NaCN	74
5.1	Efecto de la concentración del reactivo	74
5.2	Efecto del pH de la solución	77
5.3	Comportamiento redox de soluciones generadas durante pruebas de disolución de Au con GDA y NaCN.....	84
5.4	Reacciones de disolución de oro con reactivo GDA y NaCN	89
6.	GENERACIÓN Y VOLATILIZACIÓN DE HCN A PARTIR DE SOLUCIONES DE GDA.....	91
6.1	Análisis de cromatografía de líquidos de soluciones generadas en pruebas de volatilización de HCN.....	94
	CONCLUSIONES	96

REFERENCIAS.....	97
APÉNDICE	102
A. Balance de masa de Au, Cu, Ag y Zn en solución madre a partir de las soluciones generadas a partir de la disolución de piezas metálicas en NaCN.....	102
B. Soluciones 15 g GDA/L empleadas en pruebas de evaluación de desempeño de disolución de oro.	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Participación porcentual en la producción minera mundial de oro por países en 2021 (CAMIMEX, 2022).	4
Figura 2. Principales productos minero-metalúrgicos en México en 2021 (CAMIMEX, 2022).....	4
Figura 3. Diagrama Eh-pH del sistema Au-H ₂ O a 25 °C. Concentración de todas las especies solubles de oro igual a 10 ⁻⁴ M.	6
Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Au-H ₂ O-CN ⁻ a 25°C. Concentraciones de todas las especies solubles de oro=10 ⁻⁴ M. [CN ⁻] _{tot} =10 ⁻³ M.....	6
Figura 5. Diagrama fracción-pH sistema HCN-CN ⁻	8
Figura 6. Curvas de corriente vs potencial para la oxidación de un electrodo de oro en soluciones alcalinas de cianuro. 1) 0.077 M CN ⁻ , pH 12; 2) 0.1 M CN ⁻ , 0.1 M OH ⁻ (Modificado de Nicol, 1987). 10	
Figura 7. Variación del potencial aplicado en voltamperometría cíclica, donde E ₁ es el potencial inicial, E ₂ es el potencial de inversión, E ₃ es el potencial final (Modificado de Zoski, 2007).	11
Figura 8. Variación de la concentración de oro durante la lixiviación de oro en las soluciones de NaCN y reactivo “NESGL”, concentración de reactivo 3000 ppm, pH= 11, 300 rpm (Modificado de Li y col. 2022).	21
Figura 9. Comparación del precio de reactivo Jinchan y NaCN con el transcurso de los años (Modificado de Zhang y col. 2022a).	22
Figura 10. Estructura química para reactivo GDA, de acuerdo con los fabricantes.	24
Figura 11. Sistemas experimentales para la preparación de cristales.....	30
Figura 12. Piezas metálicas con contenido de Au, previo a su disolución en solución de cianuro. ..	32
Figura 13. Sistema para la disolución de las piezas con contenido de oro.....	33
Figura 14. Sistema electroquímico de tres electrodos: 1) Contraelectrodo de grafito, 2) Electrodo de trabajo de: acero inoxidable 316 / carbón vítreo dependiendo de la prueba, 3) Electrodo de referencia ECS.....	34
Figura 15. Sistema experimental empleado en pruebas de cinética de disolución de oro.....	38
Figura 16. Sistema experimental empleado en pruebas de acidificación y volatilización de HCN. 1) Inyección de gas, 2) Dosificador de soluciones, 3) Matraz de tres bocas, 4) Controlador de agitación, 5) Recipiente Dreschel.	40

Figura 17. Difractogramas de Rayos X del extracto (arriba) y residuo (abajo), obtenidos en pruebas de purificación con acetona. Experimental (línea negra) y calculado (línea roja).	45
Figura 18. Difractogramas de Rayos X del extracto (arriba) y residuo (abajo), obtenidos en pruebas de purificación con etanol. Experimental (línea negra) y calculado (línea roja).	46
Figura 19. Difractogramas de Rayos X del extracto (arriba) y residuo (abajo), obtenidos en pruebas de purificación con hexano. Experimental (línea negra) y calculado (línea roja).....	47
Figura 20. Difractogramas de Rayos X del extracto (arriba) y residuo (abajo), obtenidos en pruebas de purificación con metanol. Experimental (línea negra) y calculado (línea roja).....	48
Figura 21. Grupos funcionales que conforman la molécula $C_6N_6H_3O_3Na_3$: triazina (azul oscuro) e isocianato (azul claro).....	50
Figura 22. Espectros infrarrojos obtenidos de los cristales preparados por purificación del reactivo GDA.	51
Figura 23. Espectro infrarrojo de 1,3,5-triazina-2,4,6-triisocianato ($C_6N_6O_3$) (Modificado de Ludwig y Jansen, 2012).....	52
Figura 24. Difractograma de Rayos X del reactivo GDA. Experimental (línea negra) y calculado (línea roja).	55
Figura 25. Espectro infrarrojo obtenido del reactivo GDA con identificación de las bandas presentes.....	56
Figura 26. Fotomicrografía (imagen superior) y espectros EDS (a y b) identificados de acuerdo con la zona señalada con un recuadro donde se realizó el análisis.	58
Figura 27. Fotomicrografía (imagen superior) y espectros EDS (c y d) identificados de acuerdo con la zona señalada con un recuadro donde se realizó el análisis.	59
Figura 28. Voltamperograma obtenido con un electrodo de acero inoxidable 316 en solución 1900 ppm $[Au(CN)_2]^-$ a 25°C, , velocidad de barrido 10 mV/s.	63
Figura 29. Cronoamperograma obtenido con un electrodo de acero inoxidable 316 en solución de 1900 ppm de $[Au(CN)_2]^-$ a 25°C, para un pulso de potencial de -1 V.....	64
Figura 30. Electrodeposición de oro en electrodo de acero inoxidable 316.	65
Figura 31. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de trabajo de acero inoxidable 316 en soluciones 0.1 M NaOH en ausencia y presencia de cada una de las especies señaladas: 100 ppm NaCN, 100 ppm GDA, 27 ppm $[Au(CN)_2]^-$, 26 ppm Au(GDA), pH= 13, T=25°C.	66
Figura 32. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de carbón vítreo en solución 1900 ppm $[Au(CN)_2]^-$ a 25°C, variando potencial de inversión (E_λ), velocidad de barrido 10 mV/s. El inserto muestra resultados con un $E_\lambda = - 1.2$ V.....	68
Figura 33. Electrodeposición de oro en electrodo de carbón vítreo.	69
Figura 34. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de trabajo de carbón vítreo en soluciones 0.001 M NaOH en ausencia y presencia de cada una de las especies señaladas: 100 ppm NaCN, 100 ppm GDA, 95 ppm $Au[(CN)_2]^-$, 16.5 ppm Au(GDA), pH= 11, T=25°C.	71

Figura 35. Voltamperograma con electrodo de trabajo de pirita (FeS ₂), [NaCN] = [GDA] = 3000 ppm, velocidad de barrido de 10 mV/s.	72
Figura 36. Voltamperograma con electrodo de trabajo de calcopirita (CuFeS ₂), [NaCN] = [GDA] = 3000 ppm, velocidad de barrido de 10 mV/s.	73
Figura 37. Cinética de disolución de oro a 25°C, pH=13, velocidad de rotación 300 rpm.	76
Figura 38. Cinética de disolución de plata a 25°C, pH=13, velocidad de rotación 300 rpm.	76
Figura 39. Cinética de disolución de cobre a 25°C, pH=13, velocidad de rotación 300 rpm.	77
Figura 40. Cinética de disolución de oro a 25°C, pH=11, [NaCN]= [GDA]= 3000 ppm, velocidad de rotación 300 rpm.	79
Figura 41. Cinética de disolución de plata a 25°C, pH=11, [NaCN]= [GDA]= 3000 ppm, velocidad de rotación 300 rpm.	80
Figura 42. Cinética de disolución de cobre a 25°C, pH=11, [NaCN]= [GDA]= 3000 ppm, velocidad de rotación 300 rpm.	80
Figura 43. Cinética de disolución de oro a 25°C, [GDA]= 15 000 ppm, pH= 11 y 13, velocidad de rotación 300 rpm.	82
Figura 44. Comparativos de cinéticas de disolución de oro a 25°C, velocidad de rotación 300 rpm.	83
Figura 45. Voltamperograma obtenido con un electrodo de trabajo de carbón vítreo en solución de 116.5 ppm Au(GDA), T=25°C, velocidad de barrido de 10 mV/s. El inserto muestra una ampliación de la zona de reducción.	84
Figura 46. Voltamperogramas obtenido con electrodo de trabajo de carbón vítreo en solución de 3000 ppm de GDA en presencia y ausencia de Au, T=25°C, velocidad de barrido de 10 mV/s.	85
Figura 47. Ampliación de la zona de reducción de los voltamperogramas mostrados en la Figura 44.	85
Figura 48. Voltamperograma obtenido con un electrodo de trabajo de carbón vítreo en solución de 72.5 ppm [Au(CN) ₂] ⁻ , T=25°C, velocidad de barrido de 10 mV/s. El inserto muestra una ampliación de la zona de reducción.	86
Figura 49. Voltamperogramas obtenido con electrodo de trabajo de carbón vítreo en solución de 3000 ppm de NaCN en presencia y ausencia de Au, T=25°C, velocidad de barrido de 10 mV/s.	87
Figura 50. Ampliación de la zona de reducción de los voltamperogramas mostrados en la Figura 47.	87
Figura 51. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de trabajo de carbón vítreo en soluciones de 72.5 ppm [Au(CN) ₂] ⁻ y 116.5 ppm Au(GDA), T=25°C, velocidad de barrido de 10 mV/s.	88
Figura 52. Barra magnética con partículas negras (Fe) adheridas.	92
Figura B1. Soluciones con concentración de 15 000 ppm GDA, izquierda con un pH= 13 y derecha con un pH= 11	103
Figura B2. Asentamiento de partículas de hierro en solución de 15000 ppm GDA, pH= 13.	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Especies de cianuro que se pueden encontrar en soluciones de lixiviación y efluentes de desechos de lixiviación, y su toxicidad relativa (toxicidad aguda para los organismos acuáticos) (Modificada de Johnson, 2014).....	13
Tabla 2. Ejemplos de accidentes mineros relacionados con el cianuro y los impactos ambientales resultantes (Modificada de Hilson y Monhemius, 2005).	14
Tabla 3. Composición elemental del reactivo alternativo GDA (MSDS DEZO, 2018).....	23
Tabla 4. Combinaciones de disolvente-no disolvente empleadas para la preparación de cristales. 29	
Tabla 5. Rango para curvas de calibración en la determinación de Au, Ag, Zn, Cu mediante EAA. ..	38
Tabla 6. Descripción de obtención de soluciones analizadas por cromatografía de líquidos.	41
Tabla 7. Resultados de extracción de impurezas mediante lavado con disolventes.	44
Tabla 8. Análisis cuantitativo de los extractos y residuos obtenido mediante análisis de Rietveld. .	44
Tabla 9. Bandas esperadas en el espectro infrarrojo de los grupos funcionales triazina y cianato. .	51
Tabla 10. Análisis cuantitativo del reactivo GDA obtenido mediante análisis de Rietveld.....	53
Tabla 11. Composición elemental del reactivo GDA determinada mediante análisis de Rietveld....	54
Tabla 12. Composición elemental del reactivo GDA determinada mediante EDS.	60
Tabla 13. Resultados de análisis de Fluorescencia de Rayos X de piezas metálicas a disolver.....	61
Tabla 14. Concentración de la solución compósito empleada en la electrodeposición de Au.	62
Tabla 15. Análisis comparativo del efecto de la concentración en el porcentaje de disolución de Au, Ag y Cu.....	77
Tabla 16. Análisis comparativo del efecto del pH de la solución en el porcentaje de disolución de Au, Ag y Cu.	81
Tabla 17. Desprendimiento de gas HCN a partir de la acidificación de soluciones de GDA.....	91
Tabla 18. Desprendimiento de HCN registrado en prueba de 1 hora, realizada con GDA y NaCN. ..	92
Tabla 19. Efecto de la relación líquido/sólido (L/S) en el desprendimiento de HCN.....	93
Tabla 20. Resultados de pruebas de cromatografía de líquidos.....	95
Tabla A1. Resultados de análisis químico de las soluciones residuales de cada disolución de piezas de oro en 5 g/L NaCN, agitación 300 rpm, pH= 13.....	102

INTRODUCCIÓN

El oro (Au) es un metal que ha adquirido un alto valor gracias a sus excelentes propiedades físicas y químicas, entre las que destacan su maleabilidad, ductilidad, alta conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión, entre otras; como consecuencia, la extracción de oro es una actividad que se ha realizado intensamente desde la antigüedad. Este metal puede encontrarse como oro nativo, así como en una variedad de minerales: electrum (oro con 25-55 % de plata), teluros (oro combinado con telurio), auroestibinita (AuSb_2) y maldonita (AuBi_2). En México, el oro es el elemento que más aporta en términos de valor económico a la producción nacional de metales (CAMIMEX, 2022).

La extracción de oro tiene como objetivo la recuperación de este metal a partir de sus minerales en la forma más pura y con la mayor rentabilidad posible, y la cianuración ha sido el proceso dominante en la industria de extracción de oro desde su implementación en 1887. Por razones económicas y técnicas, el 90 % de la producción mundial de oro es obtenida mediante este proceso (Johnson, 2014) pese a la naturaleza tóxica del cianuro (Moran, 1998; Logsdon y col., 1999).

En las últimas tres décadas, se ha generado una legislación ambiental más estricta que limita cada vez más el uso de cianuro, por los riesgos asociados a este reactivo. Como resultado, se han buscado reactivos alternativos para la lixiviación de oro, con el objetivo de reducir el riesgo al que están expuestas las comunidades cercanas a las áreas de extracción y minimizar los impactos que la cianuración podría causar en los diferentes compartimentos ambientales (agua, suelo y aire). Con este propósito se han estudiado como posibles alternativas el uso de reactivos como la tiourea, sales de tiosulfato, iones tiocianato y haluros, sin embargo, hasta ahora ninguno de estos ha logrado reemplazar completamente al cianuro, por tal motivo, a pesar de estos esfuerzos, la sustitución del cianuro por reactivos menos tóxicos sigue siendo un desafío importante.

En los últimos años, han surgido empresas que comercializan reactivos denominados de nueva generación, que no solo aseguran ser sustitutos del cianuro, sino además ser más

eficientes y ecológicos; sin embargo, no proporcionan información sobre la composición química de éstos, por ende, es importante estudiarlos a fin de establecer los posibles riesgos involucrados. Bajo esta perspectiva, el objetivo de este trabajo de tesis es realizar una evaluación del reactivo denominado Gold Dressing Agent que, a partir de este punto, se hará referencia a este como GDA.

Los fabricantes de GDA indican que el reactivo es cianurato de sodio carbonizado, un reactivo de naturaleza orgánica con fórmula molecular $C_6N_6H_3O_3Na_3$; sin embargo, no presentan evidencia que respalde esta información. Con base en un reporte encontrado en la literatura (Beyuo y col. 2016) se presume que el reactivo podría contener como impurezas algunas sales inorgánicas, que incluyen al cianuro de sodio. Esto contradice la característica de que es un sustituto de cianuro puro y mantiene el riesgo de toxicidad; aunque en menor grado debido a que se considera una impureza. Considerando esta información, se propuso realizar la purificación del compuesto cianurato de sodio carbonizado para disminuir los riesgos asociados con la presencia de las impurezas de cianuro de sodio, además, esta purificación permitiría caracterizar al compuesto orgánico y a los otros componentes presentes en el reactivo GDA.

Dada la naturaleza electroquímica de la reacción de disolución de oro, se propuso realizar una caracterización mediante técnicas electroquímicas que permitiera observar las diferencias que se tienen en el posible complejo formado a partir de GDA con oro, respecto al formado con el ion cianuro.

1. ANTECEDENTES SOBRE EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ORO Y LIXIVIANTE EMPLEADOS

1.1 Minería de oro en México

La industria minera en México representa un sector estratégico en la economía nacional, impulsando el desarrollo y bienestar de las comunidades donde se asientan sus operaciones. De acuerdo con el informe anual de la cámara minera de México (CAMIMEX, 2022), en el año 2021, México fue el octavo productor de oro en el mundo con 4.01 millones de onzas (Figura 1), por debajo de países como China, Rusia, Australia, Canadá, Estados Unidos, entre otros.

A nivel nacional, el oro es el principal producto obtenido de la industria minero-metalúrgica (Figura 2), alcanzando una participación de 28.4 % en el valor total de producción. Esta producción total se divide en aportaciones realizadas por la gran minería (GM), cuya contribución suele superar el 96 %, mediana minería (MM), con hasta un 3 % y pequeña minería (PM), que no registra más del 0.5 % (INECC, 2021).

Por debajo de la pequeña minería, se encuentra la minería artesanal, conocida así por el carácter informal de las actividades que realizan para la extracción a pequeña escala de metales. En el caso de la extracción de oro, este sector es conocido como Minería de Oro Artesanal y de Pequeña Escala (MOAPE), donde obtienen el metal en cuestión vía el proceso de amalgamación con mercurio. De acuerdo con lo reportado por el INECC (2021), en México fueron producidas 105 toneladas de oro por mineros informales en el periodo de 2010 al segundo trimestre de 2021, que equivaldría a un total de entre 58 y 446 toneladas de mercurio liberadas al ambiente, resultando en un gran riesgo a la salud de las personas y en una alta contaminación del ambiente.

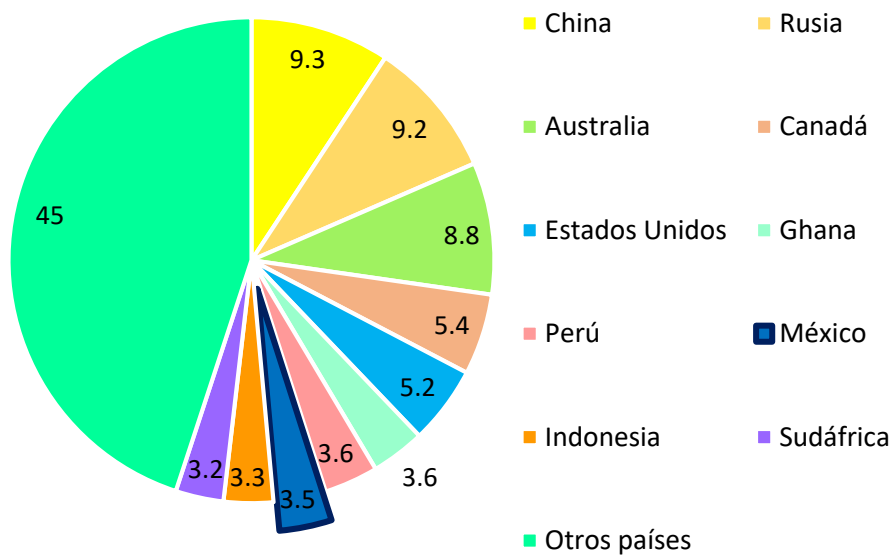


Figura 1. Participación porcentual en la producción minera mundial de oro por países en 2021 (CAMIMEX, 2022).

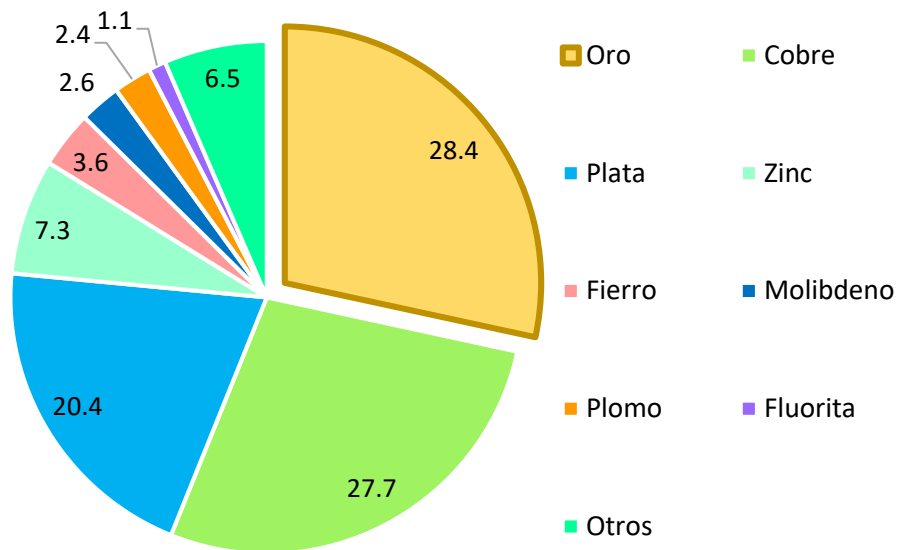


Figura 2. Principales productos minero-metalúrgicos en México en 2021 (CAMIMEX, 2022).

1.2 Lixiviación de oro

En metalurgia, el proceso extractivo de oro se realiza mediante la lixiviación de este metal o el mineral que lo contiene en un medio acuoso. El oro es un metal muy estable, lo cual se comprueba por su falta de reactividad en el aire y en la mayoría de las soluciones acuosas (incluidos ácidos fuertes) (Marsden y House, 2006).

A partir de datos termodinámicos reportados por Bard y col. (1985), se construyeron los diagramas Eh-pH de las Figuras 3 y 4. Tal como puede observarse en el diagrama de Eh-pH del sistema Au-H₂O (Figura 3), las especies oxidadas de oro (Au³⁺, Au(OH)₃, AuO₂) existen solo a potenciales mayores que los de la línea de equilibrio de la oxidación del agua, lo que significa que estas especies serían reducidas al metal en todos los valores de pH si la condición de oxidación requerida para su estabilidad no se cumple, y en este sentido el oxígeno disuelto en agua no logra valores de potencial tan altos.

En general, la disolución de oro requiere además de una solución oxidante, un ligando (agente complejante) que le proporcione estabilidad en solución, formando un complejo con él. Como se muestra en la Figura 4, en presencia de un agente complejante fuerte, como lo es el ion cianuro, el diagrama de Eh-pH se modifica significativamente: el oro es oxidado a su forma Au⁺ y le es posible mantenerse en solución gracias al complejo que forma con los iones cianuro, [Au(CN)₂]⁻, especie de la que puede observarse su predominancia en el diagrama. Esto mismo puede ocurrir con otros ligandos como, por ejemplo, tiourea, iones tiosulfato, y tiocianato, entre otros.

Este comportamiento único permite que el oro se extraiga de manera muy selectiva de los minerales, lo que resulta conveniente ya que los minerales de oro son generalmente de baja ley (Marsden y House, 2006). El cianuro como agente complejante es universalmente empleado debido a su costo relativamente bajo y su gran eficiencia (Hilson y Monhemius, 2005), además de su selectividad por el oro por sobre otros metales.

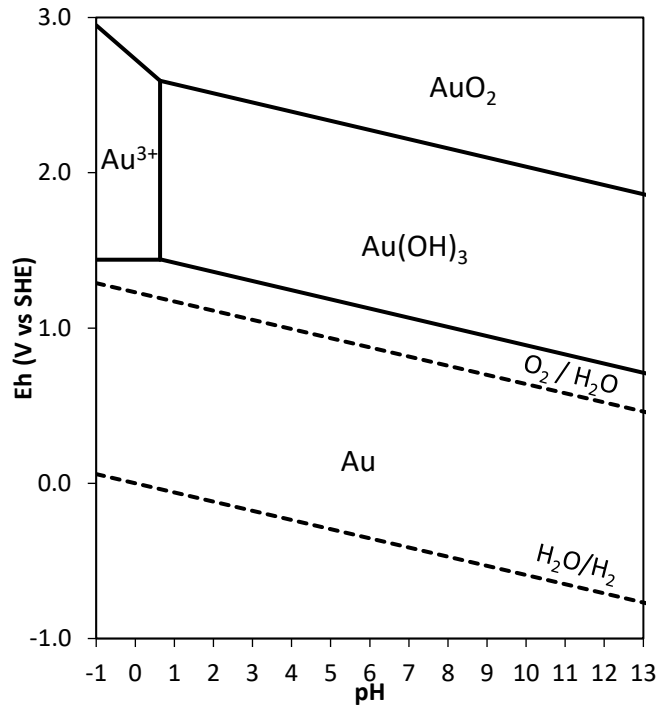


Figura 3. Diagrama Eh-pH del sistema Au-H₂O a 25 °C. Concentración de todas las especies solubles de oro igual a 10⁻⁴ M.

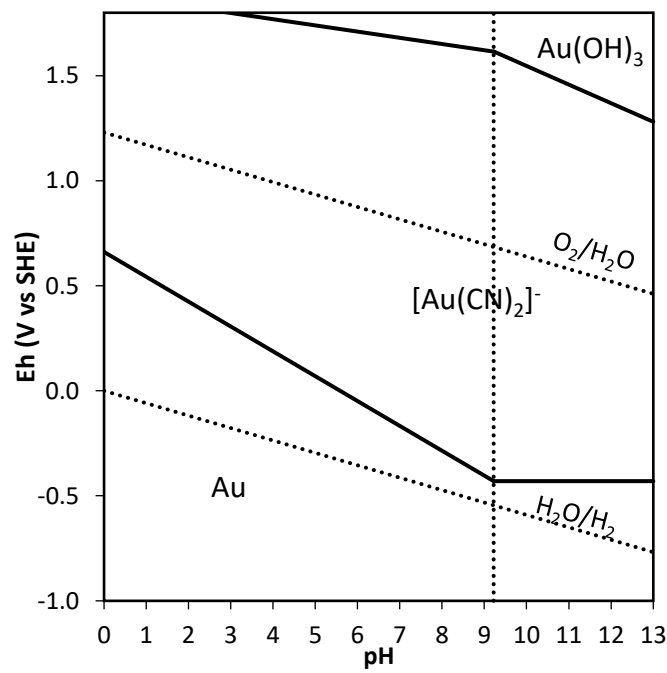
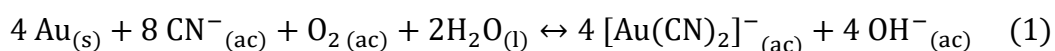


Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Au-H₂O-CN⁻ a 25°C. Concentraciones de todas las especies solubles de oro=10⁻⁴ M. [CN⁻]_{tot}=10⁻³ M

El descubrimiento de la solubilidad del oro en soluciones de cianuro se le atribuye a Hagen en el año de 1806, sin embargo, hasta inicios de 1880 John Stewart MacArthur descubrió el potencial del ion cianuro a fin de ser utilizado como reactivo lixivante para los minerales de oro (Hilson y Monhemius, 2005), lo que llevó al empleo del proceso de lixiviación con soluciones de cianuro a un nivel industrial, estableciéndose así las primeras plantas de cianuración en Nueva Zelanda (1889), Sudáfrica (1890), Estados Unidos (1891), México (1900) y Francia (1904) (Marsden y House, 2006). Desde entonces, la cianuración ha sido el proceso predominante a nivel mundial para la recuperación de oro (Liu y col., 2022). La disolución de oro con iones cianuro ocurre de acuerdo con la siguiente reacción:

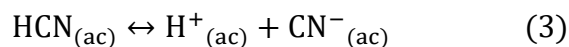


En este proceso, el agente oxidante puede ser el oxígeno proveniente del aire y se emplean soluciones diluidas (100-500 ppm) de sales de cianuro simples (NaCN, KCN), que al disolverse en agua se ionizan en su respectivo catión metálico (Na^+/K^+) y en iones de cianuro libres (CN^-), ligando que forma complejos muy estables con las especies monovalentes de oro (Finkelstein y Hancock, 1974); sin embargo, también puede reaccionar con otros metales, formando complejos débiles que, si bien representan impurezas a considerar, más importante aún es el incremento que provocan en el consumo de cianuro (Marsden y House, 2006).

Un aspecto importante del proceso es el control del pH del sistema. Los iones CN^- se hidrolizan en agua y forman cianuro de hidrógeno (HCN) e iones OH^- .



Al ser el HCN un ácido débil, no se disocia en su totalidad en agua:



A partir de datos termodinámicos reportados por Bard y col. (1985) se construyó el diagrama de fracción-pH mostrado en la Figura 5, en donde se aprecia que a un pH de 9.25, 50 % del cianuro se encuentra como HCN y 50 % como iones CN^- , y conforme el pH disminuye, mayor es la cantidad de HCN presente. La importancia de esto radica en que el HCN tiene una

presión de vapor alta a temperaturas a las que normalmente se realiza el proceso (100 kPa a 26°C) (Marsden y House, 2006), lo que indica que fácilmente se volatiliza, resultando en un peligro para la salud ya que es un gas tóxico, además, su volatilización provoca una pérdida de CN^- de la solución, lo que tiene como consecuencia una menor cantidad extraída de oro. Por esta razón, los sistemas de lixiviación con soluciones de cianuro son operados a un valor de pH que minimice la pérdida de cianuro como HCN pero que no genere precipitación de valores de Au; esto es, a valores de pH en el intervalo de 10 a 11.

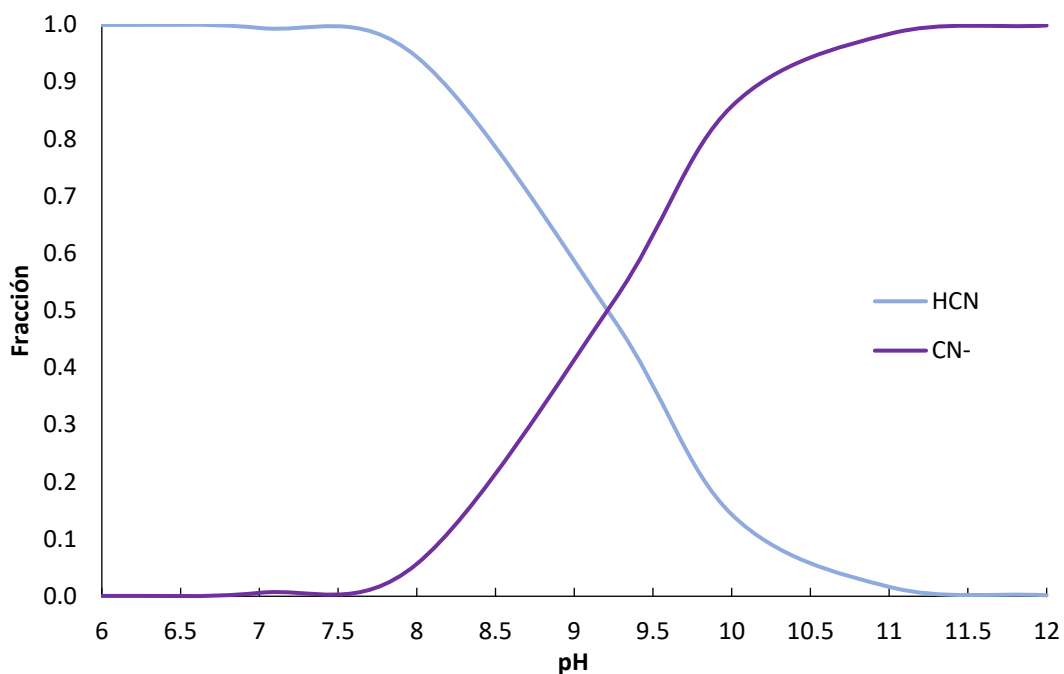


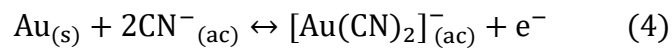
Figura 5. Diagrama fracción-pH sistema HCN-CN⁻.

1.3 Aspectos electroquímicos de la disolución de oro en soluciones de cianuro

La cianuración de oro (ecuación 1) es una reacción electroquímica, en la que el oro metálico pierde electrones, es decir, es oxidado (reacción anódica), mientras que el oxígeno gana electrones en la superficie metálica catódica, por lo tanto, es reducido (reacción catódica).

El ion cianuro puede formar el complejo dicianuro de Au(I), $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, cuando compleja iones monovalentes de oro, complejo extremadamente estable (Nicol y col., 1987), como se observa en el diagrama de Eh-pH de la Figura 4.

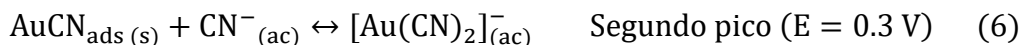
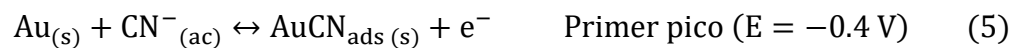
Kirk y col. (1979) determinaron mediante estudios coulombimétricos que la reacción de disolución de oro sigue la siguiente estequiometría en el intervalo de potencial de -0.65 a 0.55 V:



A potenciales más positivos (mayor que 1.28 V) se favorece la formación de especies de oro(III), que en ausencia de un ligando dan lugar a $\text{Au}(\text{OH})_3$, especie de la cual puede observarse su predominancia para la zona mencionada del diagrama Eh-pH de la Figura 4.

Para el estudio del mecanismo de esta reacción se han realizado investigaciones empleando la técnica de voltamperometría haciendo uso de electrodos de trabajo de oro, y se ha observado que el proceso de oxidación de oro en soluciones de cianuro involucra tres etapas, representadas por los tres picos mostrados en el voltamperograma de la Figura 6, en potenciales a -0.4, 0.3 y 0.6 V (Nicol, 1980).

De acuerdo con lo reportado por Nicol (1980), el primer pico, a -0.4 V, se atribuye a la formación de una especie intermedia que se adsorbe en la superficie de oro, AuCN_{ads} , provocando una pasivación temporal (ecuación 5). El pico a 0.3 V representa la reacción de complejación entre dicha especie (AuCN_{ads}) y el cianuro libre (ecuación 6).



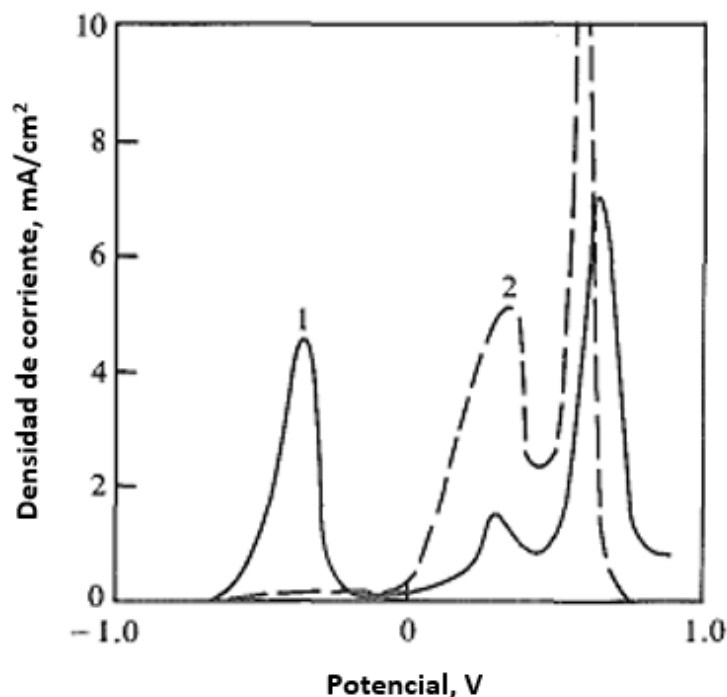


Figura 6. Curvas de corriente vs potencial para la oxidación de un electrodo de oro en soluciones alcalinas de cianuro. 1) 0.077 M CN^- , pH 12; 2) 0.1 M CN^- , 0.1 M OH^- (Modificado de Nicol, 1987).

En la práctica, el oro se encuentra generalmente aleado a otros elementos como plata, cobre, mercurio, incluso plomo; dichos elementos inhiben la formación de las capas pasivantes.

El tercer pico a 0.6 V se atribuye a la formación de una capa de óxido de oro(III), Au_2O_3 , que pasiva al metal, no obstante, esto es poco probable que ocurra, ya que requerirían potenciales altamente positivos (Marsden y House, 2006), y como se mencionó anteriormente, no se logran cuando se usa oxígeno como agente oxidante.

1.3.1 Técnicas electroquímicas en el estudio de la disolución de oro

El estudio de la velocidad de reacciones electroquímicas, como el caso de la lixiviación de oro, y de sus mecanismos, puede realizarse a través de métodos de barrido de potencial,

entre ellos, el principal es la voltamperometría cíclica (VC), gracias a la información que puede proporcionar.

La técnica de VC, involucra el uso de un potenciostato mediante el cual se aplica un barrido de potencial lineal a un electrodo de trabajo usando un potencial en forma triangular (Figura 7).

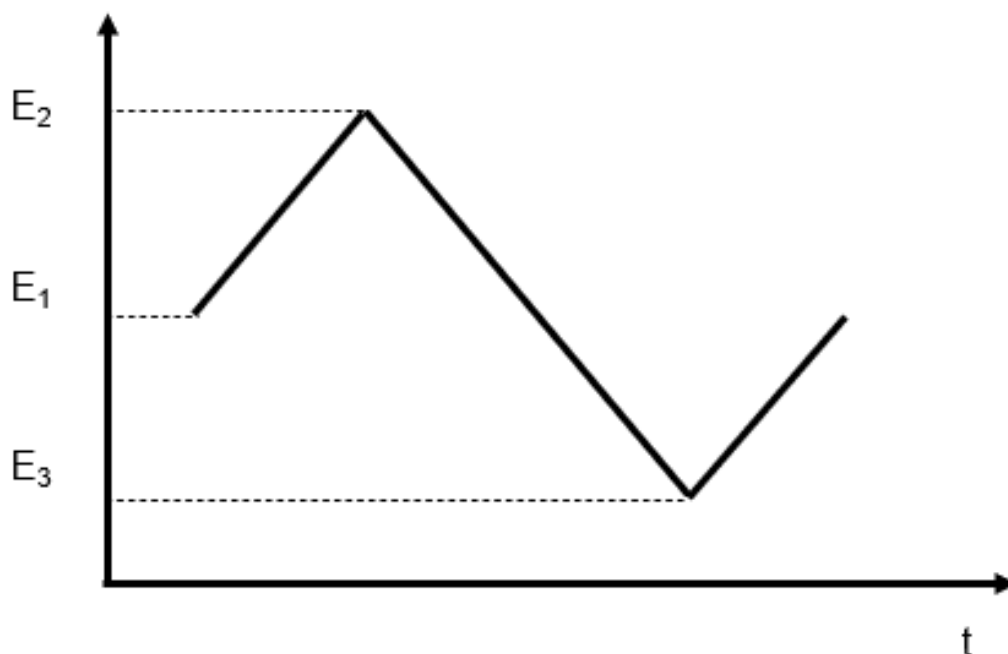


Figura 7. Variación del potencial aplicado en voltamperometría cíclica, donde E₁ es el potencial inicial, E₂ es el potencial de inversión, E₃ es el potencial final (Modificado de Zoski, 2007).

Durante el barrido anódico se evidencian procesos de oxidación y en el barrido catódico los procesos de reducción, a partir de lo cual se registra la corriente involucrada que resulta de las reacciones de electrodo como una función del potencial aplicado. Lo anterior, se registra mediante un gráfico de corriente contra potencial que es denominado voltamperograma cíclico.

La técnica de VC ha permitido, como se mencionó anteriormente, establecer el mecanismo de la disolución de oro, permitiendo determinar el potencial en el que tienen lugar las reacciones y estableciendo si existe formación de especies sólidas en la superficie del metal

(pasivación), número de electrones en una etapa de la reacción y la reversibilidad del sistema.

1.4 Aspectos ambientales del proceso de cianuración

La toxicidad del cianuro varía dependiendo de la especiación, siendo el cianuro libre el más tóxico y los complejos de cianuro los menos tóxicos (OMS, 2013). Los posibles complejos que se pueden formar con el cianuro a partir de los minerales del oro se muestran en la Tabla 1. Todos éstos se encuentran presentes en los desechos generados de la cianuración (aguas residuales y jales), por lo que deben ser tratados y regulados. De acuerdo con Liu y col. (2022), se prefiere recuperar el cianuro de las aguas residuales tanto como sea posible y detoxificar las aguas residuales finales; en el caso de los jales, en la actualidad su almacenamiento es el método de tratamiento más común en las plantas de oro, provocando problemas ambientales además de un desperdicio de recursos valiosos.

Han ocurrido accidentes ambientales provocados por fugas de soluciones conteniendo cianuro de los revestimientos de las pilas de lixiviación, o por derrames de las presas de jales, ingresando así al medio ambiente (Korte y Coulston, 1995), ejemplos de derrames de cianuro, así como su impacto se muestran en la Tabla 2. Los daños ambientales como consecuencia de una mala gestión del proceso iniciaron una amplia investigación destinada a desarrollar agentes de lixiviación menos tóxicos.

Tabla 1. Especies de cianuro que se pueden encontrar en soluciones de lixiviación y efluentes de desechos de lixiviación, y su toxicidad relativa (toxicidad aguda para los organismos acuáticos) (Modificada de Johnson, 2014).

Grupo	Especie	Toxicidad
Cianuro libre	CN^-	Alta
	HCN_{ac}	
Complejos débiles	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	Intermedia
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	
	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	
	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	
	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$	
Complejos fuertes	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Baja
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	
	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	
	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	
	Complejos con metales del grupo del Pt	

Tabla 2. Ejemplos de accidentes mineros relacionados con el cianuro y los impactos ambientales resultantes (Modificada de Hilson y Monhemius, 2005).

Compañía	Ubicación y fecha	Impacto
Mina Summitville, Galactic Resources Ltd.'s	Colorado, E.U.A., 1992	Graves problemas ambientales en una extensión de 17 millas, a lo largo del río Alamosa.
Mina Zortman Landusky, Pegasus Corporation's	Montana, E.U.A., 1997	Contaminación severa de las aguas subterráneas; muertes sustanciales de vida silvestre.
Mina Kumtor	Kirguistán, 1998	Casi dos toneladas de cianuro de sodio fueron accidentalmente liberadas en aguas superficiales.
Minera Aurul	Baia Mare, Rumania, 2000	Derrame de cerca de 100 000 m ³ de aguas residuales contaminadas con cianuro en los afluentes Lapus y Somes del río Tisza, los contaminantes fluyeron hasta llegar al Danubio y finalmente al mar Negro, afectando a una gran cantidad de especies de fauna y flora.
Mina El Chanate	Sonora, México, 2016	Derrame de 400 m ³ de solución rica en cianuro que contaminó una zona aledaña a la mina, la solución fue absorbida por la tierra afectando así los mantos acuíferos.

1.5 Lixiviantes alternativos al cianuro

Como resultado de una legislación ambiental más estricta y los riesgos potenciales que conlleva el uso del cianuro por su toxicidad, se han estudiado lixiviantes alternativos para la extracción de oro durante las últimas décadas.

De acuerdo con Hilson y Monhemius (2005), si se quiere encontrar un agente lixiviante que sustituya al cianuro, el reto principal es que sea tan eficaz como éste, pero que a su vez sea ambientalmente más adecuado. Asimismo, estos autores explican que los lixiviantes o agentes de lixiviación alternativos deben ser:

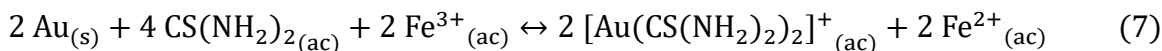
- (1) económicos y reciclables;
- (2) selectivos;
- (3) no tóxicos.

Buscando satisfacer estas condiciones es que se han realizado estudios sobre diversos reactivos e inclusive empresas han desarrollado lixiviantes (denominados de nueva generación) para su comercialización, sin embargo, muy pocos se han aplicado industrialmente como consecuencia de la toxicidad de dichos reactivos, un consumo excesivo o baja eficiencia de lixiviación (Liu y col., 2022). Zhang y col. (2022a) proponen dividir estos reactivos alternativos al cianuro en dos categorías: reactivos químicos tradicionales (como tiourea, tiosulfato, entre otros) y lixiviantes de oro de nueva generación. A continuación, se abordan los principales reactivos alternativos estudiados a la fecha.

1.5.1 Reactivos químicos tradicionales

1.5.1.1 Tiourea

La tiourea disuelve el oro y forma un complejo catiónico en condiciones ácidas (pH de 1-2), la reacción es rápida y es posible lograr extracciones de oro de hasta el 99 % (Yannopoulos, 1991). La reacción involucrada se describe en la reacción 7:

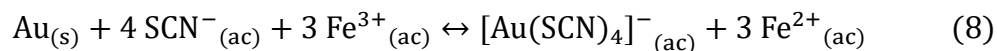


Las condiciones de pH deben estar bien controladas, pues la tiourea es termodinámicamente estable en medios ácidos y neutros, pero se descompone rápidamente en soluciones alcalinas (Monhemius, 1987). También debe tenerse un control de la concentración de tiourea y el tiempo de lixiviación, para minimizar problemas de descomposición.

Las ventajas que posee el uso de este reactivo en comparación con el cianuro son: su baja selectividad por metales como el plomo, cobre, zinc y arsénico; presenta una alta recuperación de oro a partir de concentrados de pirita y calcopirita, así como una recuperación satisfactoria de oro presente en minerales refractarios (Yannopoulos, 1991). Adicionalmente, la tiourea representa una menor amenaza para el medio ambiente por su menor toxicidad (Ubalini y col., 1997). Pese a estas ventajas, se requiere un consumo elevado de tiourea ya que se oxida fácilmente en solución, esto obstaculiza su aplicación, por los altos costos que esto genera, además la recuperación de oro posterior a la lixiviación aún está en desarrollo (Hilson y Monhemius, 2005). Por último, aunque se considere que la tiourea es un reactivo de menor toxicidad, es cancerígeno, y debe emplearse tomando las precauciones necesarias.

1.5.1.2 Iones tiocianato

De acuerdo con lo reportado por Filho y Monhemius (1994) el ion tiocianato es un lixivante efectivo para el oro en condiciones ácidas (pH 1-3) con velocidades de disolución comparables a las obtenidas con tiourea, al mismo tiempo que presenta la ventaja de una mayor estabilidad frente a la descomposición oxidativa. La lixiviación con iones tiocianato procede de acuerdo con las siguientes reacciones:



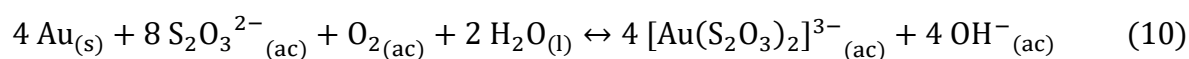
El oro forma complejos aniónicos con el tiocianato y como agente oxidante se utiliza hierro(III), ya que, la cinética de disolución de oro es demasiado lenta si se utiliza oxígeno

(Marsden y House, 2006). La disolución de oro aumenta con una mayor concentración de iones tiocianato y en menor grado, con la concentración de hierro(III), de igual forma el proceso se ve beneficiado con un incremento en la temperatura, pero a su vez provoca un incremento en el consumo de iones tiocianato.

El empleo de sales de tiocianato se ha visto obstaculizado debido a que las condiciones de pH y las altas temperaturas requeridas pueden resultar en altos costos operativos en comparación con la cianuración, además ocurren reacciones de interferencia de minerales de sulfuro y de otros iones metálicos que pueden provocar una descomposición significativa del tiocianato (Aylmore, 2016).

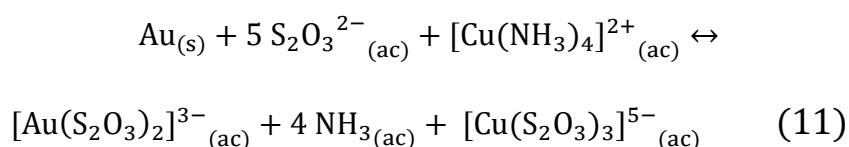
1.5.1.3 Tiosulfato

El oro se disuelve lentamente en medio de tiosulfato alcalino (Yannopoulos, 1991), formando un complejo aniónico estable de acuerdo con la reacción:



El tiosulfato actúa como ligando y el oxígeno como oxidante, por lo tanto, la velocidad de disolución del oro está influenciada por las concentraciones de ambos reactivos, así como la temperatura del proceso (Marsden y House, 2006).

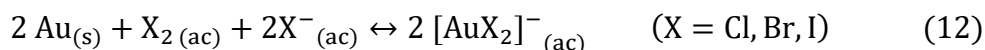
El principal obstáculo de la lixiviación con tiosulfato es el alto consumo de reactivo durante la extracción (Hilson y Monhemius, 2005). Además, el proceso es generalmente lento, aunque se pueden lograr mayores velocidades de lixiviación en presencia de amoníaco usando cobre(II) como oxidante (Liu y col., 2022), según lo describe la reacción 11.



Sin embargo, el alto consumo de reactivos hace que la mayoría de los sistemas de tiosulfato no sean en general económicamente factibles, a pesar de los potenciales beneficios ambientales que supone.

1.5.1.4 Haluros

Los haluros como lixiviantes para el oro se han utilizado desde antes que el cianuro, el más empleado fue el cloro a finales del siglo XIX hasta la llegada de la cianuración. Además del cloro, también el bromo y el yodo son los lixiviantes más comunes dentro del grupo de haluros, éstos actúan como oxidantes (forma elemental) y ligandos (forma aniónica) a la vez. Las reacciones que tienen lugar durante el proceso, dependiendo del reactivo que se utilice, son las siguientes:



Aylmore (2016) reporta el siguiente orden, cloro > bromo > yodo, para la cinética de lixiviación de oro con haluros, y de manera inversa, el orden yodo > bromo > cloro, para la estabilidad de los complejos formados.

Una de las ventajas más importantes del empleo de haluros es la alta velocidad de disolución alcanzada, que es significativamente más rápida que con cianuro, no obstante, se requiere un alto consumo de reactivos debido a que, como ya se mencionó, actúan como oxidantes y ligandos a la vez; además, el cloro y el bromo son tóxicos y altamente corrosivos, por el contrario, el yodo es menos tóxico, por lo que resulta ambientalmente adecuado, pero su costo es muy elevado. Como señalan Liu y col. (2022), es necesario explorar cómo recuperar de manera efectiva las especies de yodo de los jales para mejorar la reciclabilidad del proceso.

La lixiviación con cloro, como se mencionó, fue un proceso ampliamente empleado hasta la llegada de la cianuración, mientras que el empleo de bromo y yodo no se ha llevado a gran escala aún por las razones mencionadas.

De entre este grupo de reactivos, únicamente la tiourea y tiosulfato han sido empleados con éxito a nivel industrial. En el caso de la tiourea en las Minas de Antimonio de Nueva Inglaterra en Nueva Gales del Sur, Australia, desde 1982; y para el tiosulfato en la mina Goldstrike en Nevada, Estados Unidos desde 2014 (Zhang y col. 2022a).

1.5.2 Lixiviantes de nueva generación

Zhang y col. (2022a) reportan que en los últimos años se han desarrollado con éxito novedosos lixiviantes de oro etiquetados como ecológicos, los cuales suelen ser mezclas preparadas usando diferentes reactivos (típicamente urea, ferrocianuro, carbonato de sodio y álcali) a altas temperaturas (500-1000°C). Estos reactivos son nombrados, por sus siglas en inglés, NESGL (Novel Eco-friendly Synthetic Gold Lixiviants) y logran la lixiviación de oro a través de los efectos sinérgicos de diferentes componentes (Gui y col., 2023). A pesar de las ventajas que puedan suponer, se cuenta con pocos estudios sobre estos lixiviantes, por lo que no se han descrito los componentes prácticos de éstos (Liu y col., 2022). A continuación, se mencionan los principales estudios que se tienen sobre estos reactivos.

Beyuo y col. (2016) realizaron un estudio en el que evaluaron la eficiencia de lixiviación de oro con un reactivo comercializado bajo el nombre de “Jinchan (JDG)” y desarrollado por la empresa China Guangxi Senhe High Technology Co. Conforme a lo reportado por estos autores, el lixivante está compuesto por 22.04 % carbono, 38.30 % sodio, 15.42 % amonio, 22.92 % oxígeno, 0.96 % hierro y 0.36 % cloro. Una de las conclusiones a las que llegaron estos autores, es que JDG no es económicamente viable, pues requiere un mayor tiempo de lixiviación (48 horas) para lograr una recuperación de 97 % de oro, mientras que con cianuro de sodio toma menos tiempo (24 horas) alcanzar ese valor. De acuerdo con el estudio, lo positivo del reactivo es que requiere una menor cantidad de cal para ajustar el pH de la pulpa y es ambientalmente más adecuado, ya que en los jales de lixiviación con JDG se encontró una menor cantidad de cianuro libre, que en los de la lixiviación con cianuro. Lo cual llama la atención, pues esto quiere decir que no se elimina la presencia de iones cianuro.

Mkma (2019) realizó un estudio sobre el impacto ambiental y en la salud de un reactivo comercializado como GDA (Gold Dressing Agent), así como de su eficiencia de lixiviación en la recuperación de oro, ya que fue presentado como una alternativa al cianuro por la empresa de origen chino Qingdao Aiweisheng Chemical Co. Ltd. En dicho estudio se encontró que el principal componente químico en el GDA es el tiocianato de sodio (NaSCN), que es tóxico y nocivo, con síntomas desde crónicos hasta agudos y, en el ambiente también

es nocivo para la vida acuática. En cuanto a la eficiencia del reactivo, a pesar de que es posible extraer oro con GDA, Mkma (2019) concluyó que no es un reemplazo del cianuro, ya que rara vez alcanza una recuperación superior a la que se logra con éste.

En un estudio realizado por Gui y col. (2022) para la recuperación de oro, emplearon también el reactivo comercializado como Jinchan (JDG), el cual parece ser el mismo reportado por Mkma (2019), no obstante, en este estudio, los autores afirman que el reactivo está compuesto por cianurato de sodio carbonizado, tiourea alcalina, hierro polimérico y carbonato, siendo el primero el componente central y el resto, agentes lixiviantes, bases y estabilizadores. Sin embargo, no presentan datos que avalen la composición que proporcionan del reactivo.

Zhang y col. (2022b) reportaron la extracción de oro con un reactivo alternativo sintetizado a partir de la tostación de hexacianoferrato (II) de potasio ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$), urea ($CO(NH_2)_2$) y carbonato de sodio (Na_2CO_3), los análisis de difracción de rayos X presentados sugieren la formación de una nueva fase que de acuerdo con los autores sería la que logra la lixiviación de oro, no obstante, no informan más sobre dicha fase, únicamente mencionan que requiere más estudio. Los autores determinaron que dicho lixivante logró una extracción de oro de 87 % en 8 horas y 97.5 % en 24 h, lo que supone una mejora en el tiempo de lixiviación de 12 horas, puesto que para alcanzar ese porcentaje de extracción de oro con cianuro se requieren 36 horas.

Li y col. (2022) realizaron un estudio electroquímico de la disolución de oro en una solución de un reactivo que denominan "NESGL", estos autores encontraron que la disolución de oro con este reactivo se da a potenciales de 600-700 mV (referido al electrodo estándar de hidrógeno). Además, presentaron los resultados de un experimento de lixiviación de una lámina de oro (pureza >99.99 %) en soluciones de este lixivante de nueva generación y de NaCN con el fin de comparar el desempeño de extracción. De acuerdo con los resultados del trabajo de Li y col. (2002, Figura 8), se puede lograr una lixiviación continua con NESGL contrario a lo que ocurre con NaCN que, a partir de las 20 horas presenta un fenómeno

posible de pasivación de la superficie. Así, la extracción de oro alcanzada a 24 horas es mayor con el reactivo alternativo que con NaCN.

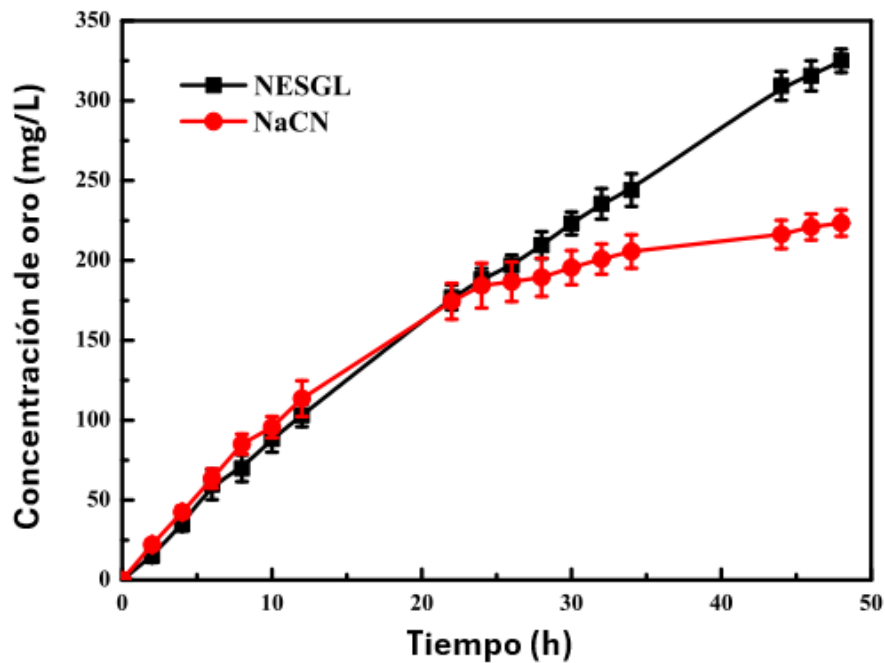


Figura 8. Variación de la concentración de oro durante la lixiviación de oro en las soluciones de NaCN y reactivo "NESGL", concentración de reactivo 3000 ppm, pH= 11, 300 rpm (Modificado de Li y col. 2022).

Por otra parte, un aspecto muy importante es el costo de estos reactivos, Zhang y col. (2022a) reportan que el reactivo Jinchuan tiene un costo menor que el cianuro de sodio, en la Figura 9 se presenta el precio de este reactivo en el transcurso de los años comparado con respecto al precio del cianuro de sodio, que como se muestra es menor al costo de cianuro y se ha mantenido así con los años, esto sin duda es un aspecto importante en su consideración como reactivo alternativo.

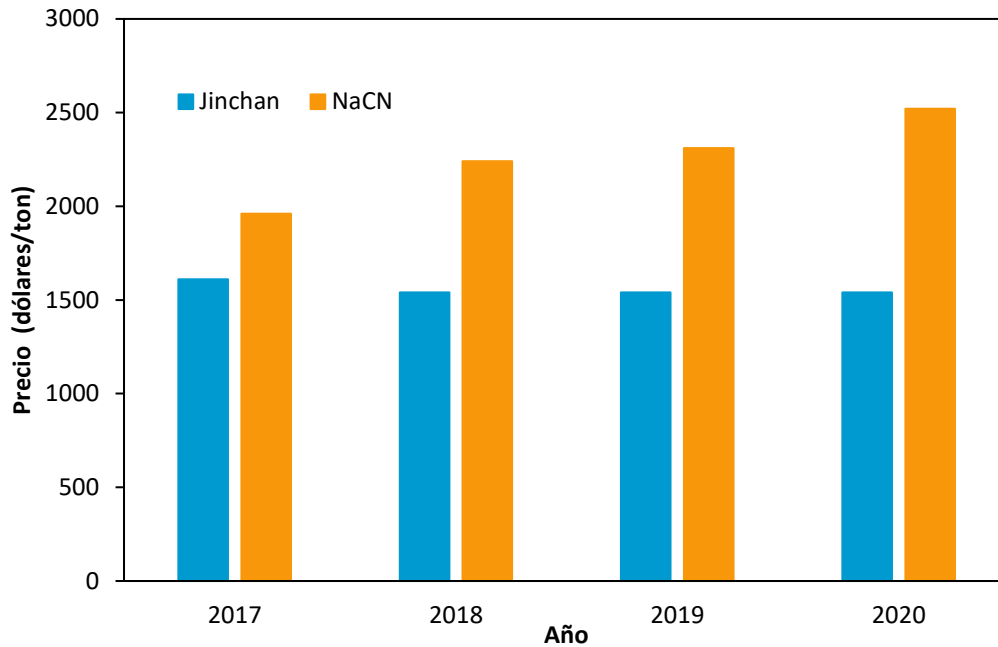


Figura 9. Comparación del precio de reactivo Jinchuan y NaCN con el transcurso de los años (Modificado de Zhang y col. 2022a).

Ninguno de estos reactivos de nueva generación han sido utilizados a nivel industrial para la extracción de oro, además aún no se ha reportado suficiente evidencia sobre la composición, estructura y mecanismos de lixiviación de este tipo de reactivos, así como la adaptabilidad que presentan ante diferentes minerales de oro, tal como lo mencionan Zhang y col. (2022a) estos reactivos se han utilizado para extraer oro de minerales oxidados y no se ha informado sobre su aplicación en por ejemplo, minerales de sulfuro, los cuales suelen ser refractarios.

1.5.2.1 Reactivo GDA

El reactivo por evaluar en este trabajo es producido por JINAN DEZO CHEMICAL CO LTD, empresa china que lo puso a la venta en el año 2018 y lo comercializa como reactivo GDA (por sus siglas en inglés para Gold Dressing Agent). De acuerdo con la información comercial reportada (MSDS DEZO, 2018), el reactivo GDA tiene la composición que se muestra en la Tabla 3, la cual corresponde con la composición reportada en el estudio del reactivo Jinchan (Beyuo y col., 2016), razón por la que se considera que se trata del mismo reactivo, por lo que más adelante se toma como referencia a fin de comparar resultados, con artículos publicados sobre este reactivo.

Tabla 3. Composición elemental del reactivo alternativo GDA (MSDS DEZO, 2018).

Componente	Porcentaje en peso (%)
Na	38.30
O	22.92
C	22.04
N	15.42
Fe	0.96
Cl	0.36

El fabricante sugiere que el reactivo GDA se trata de un compuesto orgánico con fórmula molecular $C_6N_6H_3O_3Na_3$ y de nombre químico cianurato de sodio carbonizado, con estructura como la mostrada en la Figura 10, sin embargo, no presentan evidencia que lo respalde.

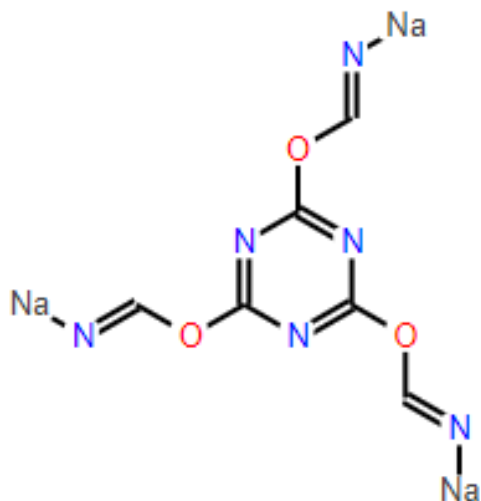


Figura 10. Estructura química para reactivo GDA, de acuerdo con los fabricantes.

Otra consideración por tomar en cuenta es que de acuerdo con un reporte proporcionado por el fabricante de GDA el reactivo no es puro. Se presume que contiene impurezas de sales inorgánicas, entre las que podría encontrarse el cianuro de sodio, que, de ser así, le restarían seguridad al reactivo, además de contradecir la característica de sustituto.

JUSTIFICACIÓN

Recientemente, se ha promovido el uso de un reactivo ecológico para extracción de oro, denominado GDA, que se presume puede ser más adecuado que el cianuro y con la misma o mayor eficiencia de extracción (MSDS DEZO, 2018). Sin embargo, no hay certidumbre en cuanto a su composición química y mucho menos, cual es el respaldo para asegurar que es menos tóxico que el cianuro. El manejo comercial, por supuesto, será siempre en la dirección de promover las características extractivas y de recuperación final, pero los pocos reportes científicos que hay en la literatura cuestionan que el reactivo GDA, sea efectivamente más eficiente que el cianuro. Por otra parte, uno de los aspectos que también parece inexistente en la literatura es un análisis comparativo de las especies químicas generadas en solución, que en el caso del cianuro conducen a un análisis de la presencia de cianuro de hidrógeno (HCN) como la especie química de riesgo ambiental y a la salud. Por ello, se propone un estudio orientado a generar conocimiento sobre el producto GDA en un marco de análisis comparativo con el cianuro.

La caracterización y evaluación del reactivo podría contribuir a valorar su empleo sobre todo en la minería de oro artesanal, ya que implicaría un menor riesgo a la salud de las personas que forman parte de las comunidades cercanas a donde se llevan a cabo estas actividades, así como una menor contaminación al medio ambiente.

HIPÓTESIS

El reactivo GDA a pesar de ser comercializado como un reactivo sustituto del cianuro, parece contener especies de cianuro como impurezas, por lo que, bajo condiciones ácidas podría conducir a la formación de cianuro de hidrógeno, no obstante, se presume que esto podría ser en menor proporción que con el reactivo de cianuro puro. Por lo que un mayor conocimiento de su naturaleza química, así como un análisis comparativo en las mismas condiciones de lixiviación del cianuro, ayudaría a dar soporte o descartar su uso como potencial agente lixivante alternativo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Generar conocimiento sobre la naturaleza química del reactivo GDA, así como determinar si posee características que podrían convertirlo en un potencial sustituto del cianuro para la extracción de oro.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Separar a través de su purificación el componente activo del reactivo GDA ($C_6N_6H_3O_3Na_3$), para así definir o descartar su existencia.
- Determinar la composición del reactivo GDA a través de diversas técnicas de caracterización.
- Estudiar las propiedades redox del posible complejo formado por GDA con oro y realizar un análisis comparativo con respecto al formado con cianuro.
- Evaluar aspectos de eficiencia de extracción de oro y reactividad con sulfuros al usar el reactivo GDA como lixivante.
- Confirmar la presencia de especies de cianuro en el reactivo GDA y su potencial de generación de HCN.

2. SISTEMAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA EMPLEADA

2.1 Estudio de composición del reactivo GDA, sustituto de cianuro

2.1.1 Purificación del reactivo GDA

Partiendo de la premisa de que el reactivo GDA tiene la estructura química mostrada en la Figura 10 y que contiene impurezas que podrían tratarse de especies de cianuro que, bajo condiciones ácidas generarían HCN, resulta de suma importancia purificarlo para así disminuir su peligrosidad. Asimismo, esta purificación permitiría obtener información acerca del principio activo del reactivo mediante el empleo de diversas técnicas, entre ellas espectrometría de masas, con la finalidad de determinar el peso molecular del reactivo. Es con este objetivo que se decidió realizar pruebas de purificación mediante un método basado en las diferencias de polaridad de sustancias orgánicas (GDA: $C_6N_6H_3O_3Na_3$) e inorgánicas (impurezas como NaCN, NaCNO). En orden decreciente de polaridad, los disolventes empleados fueron: metanol (Fermont, 99.9 %), etanol (Fermont 99.8 %), acetona (Fermont, 99.9 %) y hexano (Fermont, 99.9 %).

Se colocaron 0.5 g de reactivo GDA en cuatro matraces Erlenmeyer con tapa de rosca, a cada uno se le añadió un volumen definido de un disolvente diferente, se mezclaron y se dejaron reposar por 24 horas para posteriormente filtrarlos. El filtrado se dejó reposar por un mes con la finalidad de dejar evaporar y recuperar el extracto. Finalmente, los residuos y extractos (filtrados) fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), técnica que se basa en la interacción de rayos X con los planos de una muestra cristalina y que permite la identificación de las fases presentes en la muestra. La difracción puede describirse con la Ley de Bragg que predice la dirección en la que se da una interferencia constructiva entre los haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar del cristal, θ el ángulo de difracción.

Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Difracción de rayos X del Instituto de Metalurgia de la UASLP con un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8-Advance, el cual opera con un voltaje de operación de 30 kV y posee un límite máximo en detección del 5 % en masa. Las muestras fueron difractadas por 2 horas con radiación Cu- α de longitud de onda de 1.5406 Å y en un rango 2θ de 4° - 80°.

Los patrones de difracción fueron evaluados para una identificación preliminar de las fases presentes mediante el software Difrac.Eva con la base de datos PDF release 2022. Asimismo, orientado a obtener un análisis cuantitativo, se realizó un análisis de Rietveld a cada uno de los patrones de difracción haciendo uso del software Profex (Döbelin y Kleeberg, 2015), programa desarrollado para analizar espectros de difracción que permite la identificación y cuantificación de fases y refinamiento de estructuras mediante Refinamiento de Rietveld basado en el núcleo de refinamiento BGMN, el cual aplica el método Monte Carlo.

2.1.2 Preparación de cristales del reactivo GDA

Con el objetivo de obtener el reactivo de forma purificada y cristalizada, a la vez que se realizaron las pruebas de purificación, se prepararon cristales de GDA.

Los cristales fueron obtenidos siguiendo la técnica de difusión de líquidos (disolvente-no disolvente), que implica la difusión de un disolvente en el que el compuesto no es soluble (razón por la que se le denomina “no disolvente”), en el disolvente que contiene la muestra a cristalizar (Millar, 2012), de esta forma se crea una mezcla de disolventes con menor solubilidad para el reactivo que la del disolvente puro, provocando la precipitación del reactivo en forma de cristales. Siguiendo la técnica, un tubo de microcentrífuga conteniendo una solución del reactivo GDA (GDA + disolvente) fue colocado abierto dentro de un recipiente de mayor tamaño, al cual se le añadió un disolvente en el que el reactivo

presentara una menor solubilidad (no disolvente), entrando en contacto así ambos disolventes.

Las combinaciones de disolvente y no disolvente empleadas se muestran en la Tabla 4, los sistemas utilizados se presentan en la Figura 11.

Las muestras se dejaron reposar por 1 mes dando tiempo a que ocurriera la difusión del líquido, además se tuvo especial precaución en no crear perturbaciones mecánicas como golpes y vibraciones que pudieran afectar el crecimiento de los cristales. Una vez que se obtuvieron los cristales, fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), técnica que se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular; dicha absorción es característica de la naturaleza de los enlaces químicos presentes en la muestra, permitiendo así su identificación en el espectro resultante (gráfico de porcentaje de transmitancia en función del número de onda).

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Ciencias Ambientales de la Facultad de Ingeniería de la UASLP con un espectrofotómetro FT-IR Nicolet iS10 de la marca Thermo Scientific con barridos espectrales en la región de 4000-500 cm^{-1} . Los espectros obtenidos fueron analizados mediante comparación con espectros de moléculas semejantes a la estructura que se ha propuesto para el reactivo GDA, así como espectros de los compuestos que fueron identificados mediante caracterización por DRX en las pruebas de purificación.

Tabla 4. Combinaciones de disolvente-no disolvente empleadas para la preparación de cristales.

Cristal	Disolvente	No disolvente
M	Agua	Metanol
E	Agua	Etanol
A	Agua	Acetona
M+A	Acetona	Metanol

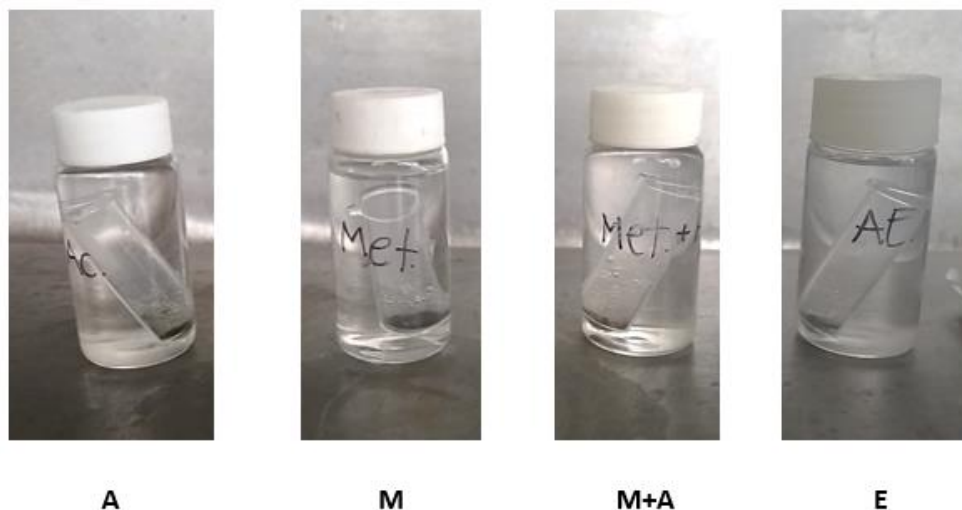


Figura 11. Sistemas experimentales para la preparación de cristales.

2.1.3 Caracterización del reactivo GDA mediante Difracción de Rayos X

Con la finalidad de obtener información acerca de los componentes del reactivo GDA y de realizar un análisis cuantitativo, fue caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX), técnica descrita en el apartado 2.1.1. En esta ocasión, el reactivo fue difractado por un tiempo de 4 horas. La identificación de fases se realizó mediante el software Difrac.Eva con la base de datos PDF Release 2022 y para el análisis cuantitativo nuevamente se realizó un refinamiento de Rietveld haciendo uso del software Profex (Döbelin y Kleeberg, 2015).

2.1.4 Caracterización del reactivo GDA mediante Espectroscopia Infrarroja

Con el objetivo de complementar y corroborar la caracterización realizada al reactivo GDA por DRX, fue analizado mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), técnica descrita en el apartado 2.1.2. El espectro obtenido fue analizado mediante la comparación con los espectros obtenidos para los cristales preparados del reactivo, así como espectros de los compuestos identificados mediante el análisis por DRX del reactivo.

2.1.5 Análisis elemental del reactivo GDA mediante Espectroscopia de Dispersión de Energía por Rayos X (EDS)

Con la finalidad de corroborar los elementos de los compuestos identificados mediante DRX y FTIR se realizó un análisis químico por medio de espectroscopia de dispersión de energía por rayos X (EDS), técnica acoplada a un microscopio electrónico de barrido (MEB). La muestra al ser excitada por el haz de electrones del MEB, disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón del núcleo, lo que provoca que un electrón de una capa de mayor energía ocupe la posición vacante, la diferencia de energía es liberada como un rayo X, que dependiendo de su átomo de origen tendrá un espectro característico permitiendo así ser identificado el elemento. Los rayos X son detectados por un equipo de dispersión de energía, que muestra la señal como un espectro de intensidad en función de energía. De esta forma, se identifican los elementos que componen la muestra. Cabe mencionar que esta técnica no identifica elementos con números atómicos (Z) menores al de Berilio ($Z=4$), puesto que el hidrógeno y helio no tienen rayos X característicos y los rayos X del litio tienen una energía demasiado baja para ser detectados por EDS.

Los análisis se realizaron en el laboratorio de microscopía electrónica de barrido del Instituto de Metalurgia de la UASLP, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6610LV, con resolución nominal de 3.0 nm, filamento de tungsteno y con detector EDS libre de nitrógeno.

2.2 Caracterización electroquímica

2.2.1 Preparación de soluciones

En las pruebas electroquímicas realizadas se utilizaron soluciones de los reactivos GDA y NaCN (J.T. Baker, 99.9 %), todas fueron preparadas en soluciones de NaOH (Jalmek, 97 %) con el fin de tener un valor de pH suficientemente alcalino y evitar así la formación de HCN.

Además, se utilizaron también soluciones conteniendo a la especie de oro con el reactivo GDA y el complejo de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, ambas generadas a partir de la disolución de piezas metálicas con contenido de oro en soluciones de cada uno de los dos reactivos. Aunque se sabía que la pieza metálica disponible para el análisis no era pura, se partió de la posibilidad de que, una vez disuelto el Au en solución, se podría depositar selectivamente y así poder posteriormente preparar soluciones de mayor pureza. La composición química de la pieza metálica se obtuvo por fluorescencia de rayos X con un analizador portátil Delta Professional marca Olympus. Previo a la disolución, las piezas a utilizar fueron disminuidas de tamaño (Figura 12) con el fin de mejorar la velocidad de disolución.



Figura 12. Piezas metálicas con contenido de Au, previo a su disolución en solución de cianuro.

La mitad de las piezas fueron disueltas en 100 mL de una solución de 5 g/L NaCN, con una agitación de 300 rpm por 2 horas, el sistema se muestra en la Figura 13. Posterior a esto, se filtró la solución y envió a análisis químico. Este proceso se repitió 4 veces más, usando el sólido filtrado y solución de NaCN fresca, en estos últimos con tiempos de lixiviación de 24 horas hasta lograr disolver todo el oro contenido en las piezas metálicas. En cada ocasión, al término de las 24 horas se tomaba una alícuota para analizar el contenido de oro, cobre, zinc y plata en solución (elementos que igualmente forman complejos con los iones cianuro) por espectroscopia de absorción atómica con un equipo marca Perkin Elmer modelo 3110 con lámparas de cátodo hueco. Finalmente se generó un compuesto con las soluciones generadas en cada disolución de las piezas para tener una solución madre de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.



Figura 13. Sistema para la disolución de las piezas con contenido de oro.

2.2.2 Sistema electroquímico

Para todas las pruebas electroquímicas se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 14) compuesta por un electrodo de referencia de calomel saturado Hg/HgCl_2 (ECS, con un potencial de 0.240 V referido al electrodo estándar de hidrógeno, SHE), por lo que los potenciales en este trabajo estarán referidos al electrodo ECS, contraelectrodo de grafito y como electrodo de trabajo un electrodo de disco rotatorio de acero inoxidable 316, que

posteriormente fue sustituido por un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo, ambos con un diámetro de 3 mm (área expuesta de 0.0707 cm²). Pevio a cada experimento, el electrodo de trabajo de acero inoxidable fue pulido mecánicamente con papel de carburo de silicio (1200-2000) y el de carbón vítreo pulido con un paño con alúmina, posterior a esto ambos electrodos eran sumergidos por 5 minutos en el baño ultrasónico, las soluciones empleadas fueron burbujeadas con nitrógeno (N₂) por 10 minutos con el fin de remover el oxígeno presente en la disolución.

Se empleó un potencióstato/galvanostato VersaSTAT 3F acoplado a una computadora con el software VersaStudio para el registro de datos.

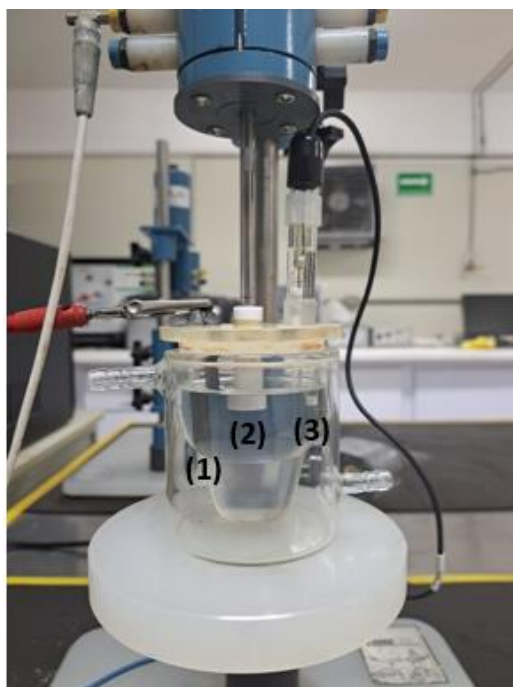
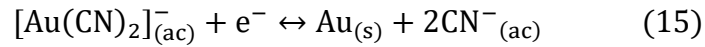


Figura 14. Sistema electroquímico de tres electrodos: 1) Contraelectrodo de grafito, 2) Electrodo de trabajo de: acero inoxidable 316 / carbón vítreo dependiendo de la prueba, 3) Electrodo de referencia ECS.

Las siguientes pruebas fueron realizadas con los dos electrodos de trabajo: acero inoxidable y carbón vítreo, por lo que en la descripción de la metodología se menciona únicamente como 'electrodo de trabajo', en el capítulo 4 será discutida la razón del cambio de electrodo.

2.2.3 Electrodeposición de oro

Para realizar la electrodeposición de oro en el electrodo de trabajo, se realizaron previamente pruebas de voltamperometría cíclica a fin de determinar el potencial de la zona de corriente límite del proceso de reducción del complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ descrito por la siguiente reacción:



Dado que se conoce que el proceso es controlado por difusión y que se encontró que una velocidad de rotación de 660 rpm es suficiente para superar esta limitación, en las pruebas el electrodo fue rotado a dicha velocidad. Los barridos de potencial partieron del potencial de circuito abierto (OCP) hacia potenciales negativos (región catódica) para observar el potencial al cual ocurría la reducción del complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, posteriormente se llevaba a cabo el barrido en el sentido inverso hacia potenciales positivos (región anódica) con el objetivo de observar la oxidación del depósito formado. La velocidad de barrido empleada fue de 10 mV/s.

Para obtener un depósito de una película de oro sobre el electrodo de trabajo, se empleó la técnica de cronoamperometría utilizando el mismo sistema electroquímico de tres electrodos (Figura 14). Se impuso durante 5 minutos un pulso de potencial con un valor previamente determinado por las pruebas voltamperométricas: -1.0 V para el sistema de acero inoxidable y -1.4 V para el de carbón vítreo, para este último el potencial se impuso por un tiempo de 1 hora con la finalidad de obtener una mayor cantidad de oro depositado. La técnica de cronoamperometría registra la variación de corriente (I) en función del tiempo (t), por lo que a partir del gráfico resultante (I vs t) es posible determinar la carga total del proceso y con ello calcular la masa (W) depositada del metal mediante la Ley de Faraday:

$$W (\text{g}) = \frac{QM}{nF} \quad (16)$$

donde Q es la carga total (C), M la masa molar del metal (196.97 g/mol para oro), n es el número de moles de electrones involucrados en la reacción (en este caso 1), y F la constante de Faraday (96 485 C/mol). El valor de la masa depositada obtenido mediante la ecuación

16 es un valor teórico, por lo que, en la práctica, también se pesó el electrodo antes y después del depósito para determinar la masa que realmente se depositaba de oro.

2.2.4 Caracterización electroquímica del reactivo GDA por voltamperometría cíclica

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica se evaluó el comportamiento redox de la especie química formada por el oro con GDA con respecto al complejo formado con iones cianuro. Para estas pruebas se empleó el sistema electroquímico anteriormente descrito.

Todos los voltamperogramas iniciaron a partir del potencial de circuito abierto (OCP) hacia potenciales negativos con un potencial de inversión que permitiera evaluar procesos relevantes de reducción, para posteriormente barrer hacia potenciales positivos a fin de estudiar los procesos de oxidación asociados a los productos formados en la reducción.

2.2.5 Evaluación de reactividad de minerales de sulfuro con reactivo GDA

Se evaluó la reactividad de minerales de sulfuro con el reactivo GDA mediante voltamperometría cíclica, y se comparó con respecto a la respuesta del NaCN, ambas soluciones con una concentración de 3000 ppm y con un valor de pH de 11. Para estas pruebas se empleó el mismo sistema anteriormente descrito en el apartado 2.2.2, pero utilizando dos electrodos de trabajo contruados con los minerales pirita (FeS_2 , área expuesta de 1.80 cm^2) y calcopirita (CuFeS_2 , área expuesta de 0.12 cm^2). El barrido con cada electrodo partió del potencial de circuito abierto en dirección anódica con el fin de evaluar el proceso de oxidación del mineral con el reactivo, posteriormente el barrido continuó en sentido catódico a fin de observar la reducción de los productos formados durante la oxidación. Los voltamperogramas se obtuvieron con una velocidad de barrido de 10 mV/s .

2.3 Análisis comparativo de disolución de oro en soluciones GDA y NaCN

Con la finalidad de comparar el desempeño de extracción y la velocidad de disolución de oro en los medios de cianuro y GDA, se realizaron pruebas de disolución en soluciones alcalinas de estos reactivos. En estas pruebas se evaluó el efecto de la concentración del reactivo (1500 y 3000 ppm) y el pH de la solución (11 y 13).

Para cada sistema (Figura 15) se empleó un reactor de vidrio Pyrex de 250 mL con un volumen de solución de 200 mL, agitación de 300 rpm y temperatura constante de 25°C, utilizando un baño de recirculación de agua Thermo Electron Corporation modelo HAAKE DC 10.

A fin de evaluar el efecto de la concentración del reactivo, ésta se duplicó de 1500 a 3000 ppm, mientras que el pH de las soluciones se fijó en un valor de 13. Los sistemas se dejaron por un tiempo de 24 horas.

Con la finalidad de evaluar el efecto del pH, se realizó la misma prueba ahora con soluciones con un pH de 11, mientras que la concentración de los reactivos se fijó en 3000 ppm con base en los resultados obtenidos en las pruebas donde se evaluó el efecto de la concentración. En este caso, los sistemas se dejaron por un tiempo de 48 horas.

En todos los casos se tomaron alícuotas a 1, 2, 4, 6, 8, 24 horas y agregando las tomas a 28, 32 y 48 horas cuando fuera el caso, el volumen tomado fue recuperado con el objetivo de no alterar el comportamiento cinético. Las alícuotas fueron analizadas mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica con un equipo Perkin Elmer modelo 3110 con lámparas de cátodo hueco, de esta forma se obtuvo la concentración de Au, Cu y Ag. Los rangos de la curva de calibración de cada uno se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Rango para curvas de calibración en la determinación de Au, Ag, Zn, Cu mediante EAA.

Elemento	Límite de detección (ppm)	
	Mínimo	Máximo
Au	0.15	2
Ag	0.1	5
Cu	0.01	30
Zn	0.01	30

Finalmente, las soluciones residuales fueron filtradas. De cada solución se tomaron 10 mL para determinar la cantidad de cianuro libre mediante titulación volumétrica con AgNO_3 0.0192 M, utilizando rodanina como indicador.



Figura 15. Sistema experimental empleado en pruebas de cinética de disolución de oro.

2.4 Determinación de generación y volatilización de HCN a partir de soluciones de GDA

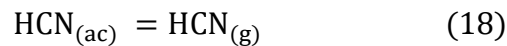
2.4.1 Generación y volatilización de HCN a partir del reactivo GDA y de NaCN

A partir del reporte de Beyuo y col. (2016) que registraron presencia de cianuro libre en soluciones residuales de lixiviación con GDA, se consideró realizar mediciones para determinar si en condiciones semejantes a las de cianuro, también se genera HCN al exponer el reactivo GDA a un medio ácido, de esta forma se comprobaría la presencia de cianuro en este. Para ello se estableció un protocolo que está basado en la metodología seguida por Gönen y col. (2014) en un estudio que realizaron sobre la recuperación de cianuro de una solución de desechos de lixiviación de oro mediante la volatilización de HCN, que se lleva a cabo en tres etapas:

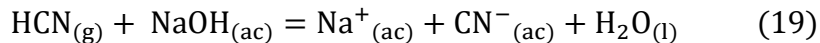
- 1) Acidificación con H_2SO_4



- 2) Volatilización de cianuro de hidrógeno (HCN) por arrastre con nitrógeno



- 3) Absorción de HCN en solución básica de NaOH

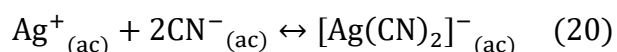


Se decidió evaluar cómo variaba la generación de HCN a partir de la acidificación del reactivo GDA con el tiempo. El sistema experimental se muestra en la Figura 16, en un matraz de tres bocas se colocaron 5 g de GDA en 125 mL de ácido sulfúrico a un pH de 1 (ecuación 17), por otra de las bocas del matraz se suministró nitrógeno gaseoso (N_2), el cual actuó como un gas portador (ecuación 18), conduciendo al HCN generado hacia un recipiente Dreschel con NaOH, donde el HCN fue retenido en una solución alcalina de NaOH transformándose en iones cianuro (CN^-) (ecuación 19).



Figura 16. Sistema experimental empleado en pruebas de acidificación y volatilización de HCN. 1) Inyección de gas, 2) Dosificador de soluciones, 3) Matraz de tres bocas, 4) Controlador de agitación, 5) Recipiente Dreschel.

De esta solución alcalina se tomaron alícuotas a tiempos de 1, 4, 8 y 12 horas, a las cuales se les determinó la cantidad de cianuro libre mediante una titulación volumétrica de la solución con AgNO_3 , utilizando rodanina como indicador. Los iones cianuro forman un complejo con la plata $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (ecuación 20), que en exceso de iones de plata reacciona con el indicador rodanina, permitiendo así cuantificar la cantidad de cianuro libre.



Con el objetivo de comparar el desprendimiento de HCN a partir de la acidificación del reactivo GDA con respecto a la cantidad que se genera utilizando NaCN bajo las mismas condiciones, se siguió el mismo procedimiento anteriormente descrito, pero para NaCN a un tiempo de 1 hora.

Por último, se evaluó el desprendimiento de HCN a partir de soluciones de GDA por un tiempo de 1 hora y un pH de 1, pero en esta ocasión variando la relación líquido/sólido (L/S): 25:1 (sistema de las pruebas anteriores, 5 g reactivo, 125 mL H_2SO_4), 20:1, 15:1, 10:1. Esto

debido a que estas son las relaciones que pueden encontrarse de mineral lixiviado en jales, cobrando importancia el evaluar el desprendimiento de HCN bajo condiciones ácidas debido al drenaje ácido de mina que pudiera estar asociado si hay presencia de sulfuros en los residuos minerales.

2.4.2 Análisis de cromatografía de líquidos de soluciones generadas en pruebas de volatilización de HCN

Para finalizar, se consideró importante establecer si la sustancia obtenida en las pruebas de desprendimiento de HCN e incluso en las soluciones de GDA, correspondían al ion CN^- o CNO^- , dado que la toxicidad de este último es mucho menor que la del primero (EPA, 2000), por lo que se realizaron análisis mediante cromatografía de líquidos, que tiene la capacidad de diferenciar estas dos especies. En esta técnica, una fase móvil fluye a través de una columna que contiene una fase estacionaria y la separación de las especies se da como resultado de las interacciones específicas entre las moléculas de la muestra en ambas fases.

Los análisis de cromatografía se realizaron en la Universidad de Guanajuato con un equipo Perkin Elmer Flexar LC acoplado a un detector de conductividad Adept Cecil CE4710. Las soluciones analizadas fueron obtenidas tal como se describe en la Tabla 6.

Tabla 6. Descripción de obtención de soluciones analizadas por cromatografía de líquidos.

Nombre	Descripción de obtención de la solución
S-GDA	Disolución de 1 g de reactivo GDA en 100 mL de NaOH 0.1 M
R-GDA	Solución remanente después de someter a disolución ácida por 1 h, 5 g de GDA
L-GDA	Solución de lavado en la que se atrapó el gas desprendido por disolución ácida de GDA

3. ESTUDIO DE COMPOSICIÓN DEL REACTIVO GDA, SUSTITUTO DE CIANURO

3.1 Purificación del reactivo GDA

Partiendo de la idea de que el principio activo del reactivo GDA es una molécula orgánica con estructura como la mostrada en la Figura 10 y que se presume contiene impurezas inorgánicas entre las que podrían encontrarse especies de cianuro, se buscó purificarlo ya que, si entre las impurezas se encuentra el NaCN, esto podría generar HCN bajo condiciones ácidas, representando un riesgo. Además, con la obtención del reactivo GDA en forma purificada, sería posible realizar diversos análisis como, espectrometría de masas, técnica que permitiría determinar el peso molecular y con ello tener una idea más clara o corroborar cuál es la estructura del compuesto activo. Así, con el objetivo de obtener el reactivo puro se realizaron lavados con diferentes disolventes orgánicos: acetona, etanol, hexano y metanol.

La Tabla 7 presenta el peso del sólido seco posterior al lavado con cada disolvente y el porcentaje extraído por cada uno. De acuerdo con estos resultados, el máximo porcentaje de extracción se logró con metanol con un 98.62 % extraído, y la menor extracción con hexano con un 13.96 % extraído, siendo el metanol un disolvente polar y el hexano no polar.

Los residuos y extractos se caracterizaron por difracción de rayos X, los análisis de fase cuantitativos se realizaron mediante refinamiento de Rietveld de cada difractograma obtenido, haciendo uso del software Profex (Döbelin y Kleeberg, 2015). Los difractogramas experimentales y calculados de los extractos y residuos obtenidos con cada disolvente se presentan en las Figuras 17 (acetona), 18 (etanol), 19 (hexano) y 20 (metanol). Con base en los resultados mostrados en la Tabla 8, no se identificó ninguna fase de naturaleza orgánica, tanto en extractos y residuos se encontraron sales inorgánicas entre las que destaca la presencia de cianuro y cianato de sodio (NaCN y NaCNO, respectivamente), además de estas especies, fueron identificados los minerales natrita (carbonato de sodio, Na_2CO_3), termonatrita (carbonato de sodio hidratado, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), trona (hidrogendicarbonato trisódico dihidratado, $\text{Na}_2\text{HCO}_3\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y halita (cloruro de sodio, NaCl). El Na_2CO_3 es un

compuesto que provee alcalinidad, por lo que su presencia en el reactivo estaría en relación con evitar que las especies de cianuro presentes estén en un medio ácido al utilizar el reactivo para lixiviar oro. Previo a las pruebas de purificación, se observó que el reactivo GDA se hidrata fácilmente, lo que explica el haber identificado en estas pruebas carbonato de sodio hidratado y el mineral trona ($\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que es una fuente natural del carbonato de sodio. Únicamente en el difractograma del extracto obtenido, utilizando acetona como disolvente (Figura 17 arriba), no se identificaron todos los picos; éstos podrían corresponder a alguna nueva fase, ya que no correspondían a ninguno de los compuestos anteriormente identificados. Además, en los difractogramas de los residuos de los lavados con acetona, etanol y metanol (Figuras 17, 18 y 20 abajo, respectivamente) y extractos de los lavados con etanol, hexano y metanol (Figuras 17, 19 y 20 arriba, respectivamente) se identificaron fases amorfas, éstas pueden detectarse ya que carecen de picos agudos y definidos en ángulos específicos, debido a la falta de periodicidad en su estructura, forma que pudo ser observada en los difractogramas mencionados.

En conclusión, la caracterización por DRX de los extractos y residuos de los lavados con disolventes no muestran presencia de algún compuesto orgánico, al menos no en una mayor cantidad que el 5 %, que es el límite de detección de la técnica, por el contrario, se encontró la presencia de sales inorgánicas, entre las que llama la atención el cianuro de sodio, pues esto contradice el que se promueva al reactivo GDA como un sustituto al NaCN. Por este motivo, se decidió no realizar el estudio de espectrometría de masas planteado inicialmente, ya que, uno de los requisitos para realizar un análisis por esta técnica es el tener la muestra purificada, y dado que no se encontró evidencia de la presencia de la molécula orgánica planteada (cianurato de sodio carbonizado), sino más bien una mezcla de sales inorgánicas tanto en extractos como en residuos, esto representó un obstáculo para el análisis. Lo que implica, además, una dificultad para establecer el principio activo del reactivo GDA.

Tabla 7. Resultados de extracción de impurezas mediante lavado con disolventes.

Disolvente empleado	Sólido seco (g)	%Extracción
Metanol	0.007	98.62
Etanol	0.347	30.60
Acetona	0.011	97.82
Hexano	0.430	13.96

Tabla 8. Análisis cuantitativo de los extractos y residuos obtenido mediante análisis de Rietveld.

Disolvente empleado	Composición residuo	Composición extracto
Acetona	Termonatrita (100 %)	Trona (90.9 %), halita (3.5 %), termonatrita (4.3 %), cianuro de sodio (1.4 %)
Etanol	Termonatrita (75.1 %), trona (24.9 %)	Termonatrita (80 %), trona (19 %), halita (1 %)
Hexano	Natrita (88.5 %), termonatrita (4.9 %), cianato de sodio (5.8 %), halita (0.8 %)	Natrita (41.3 %), termonatrita (30.8 %), trona (20.4 %), halita (4.0 %), cianato de sodio (3.4 %)
Metanol	Termonatrita (63.0 %), trona (37.0 %)	Termonatrita (91 %), halita (1 %), natrita (8 %)

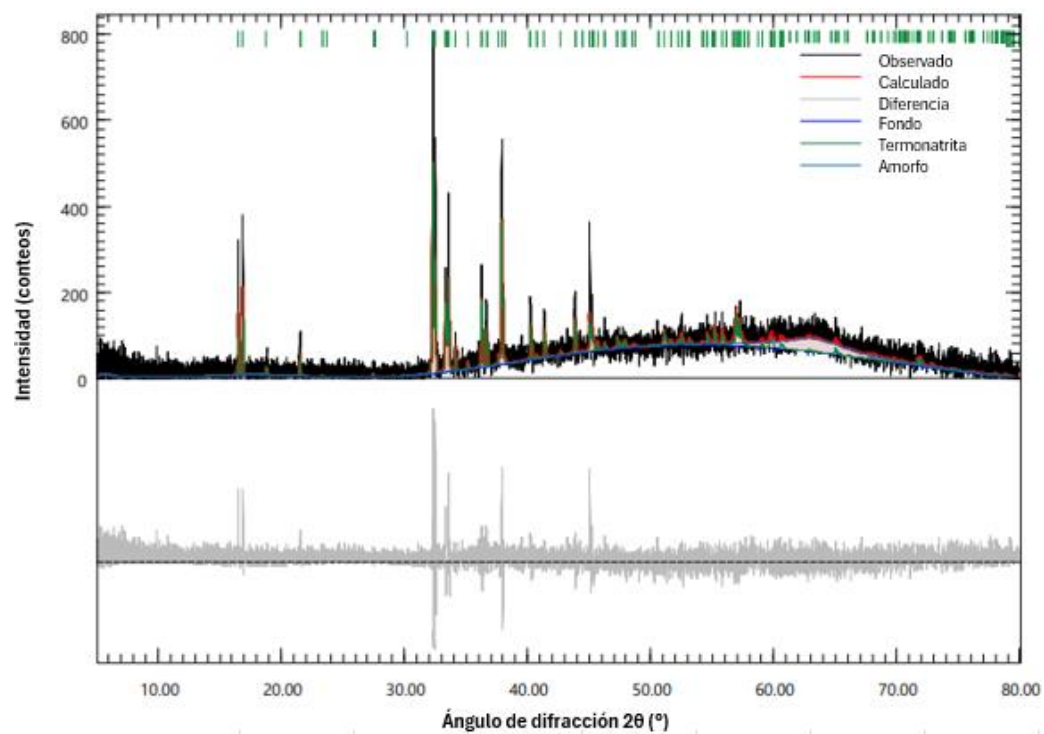
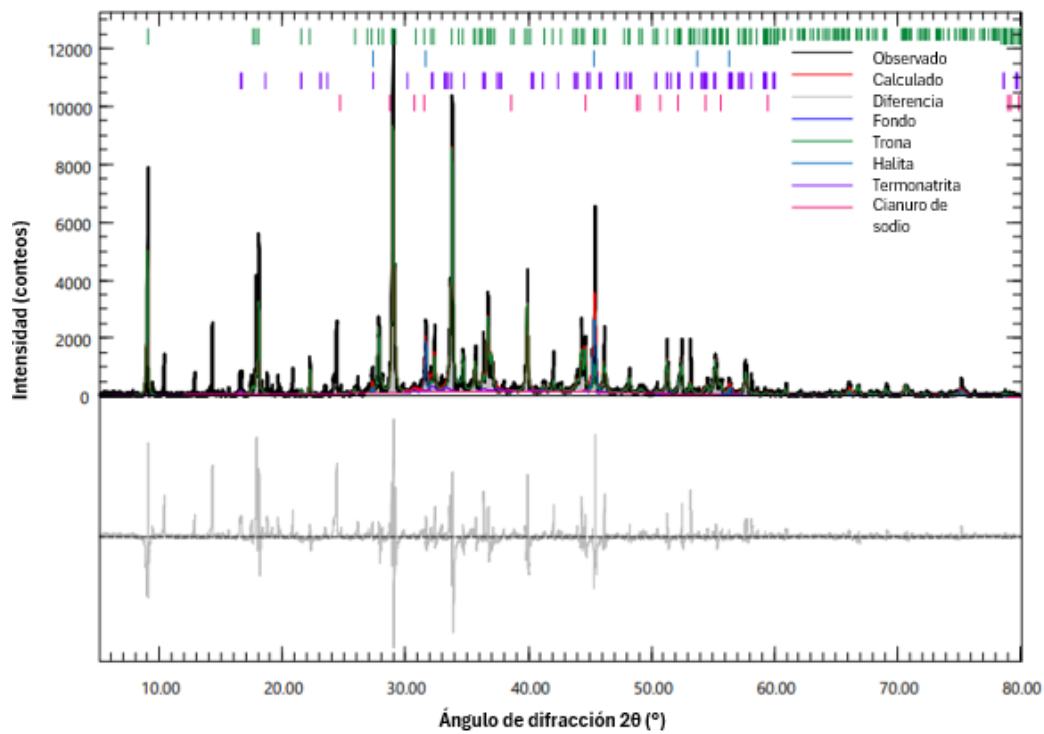


Figura 17. Difractogramas de Rayos X del extracto (arriba) y residuo (abajo), obtenidos en pruebas de purificación con acetona. Experimental (línea negra) y calculado (línea roja).

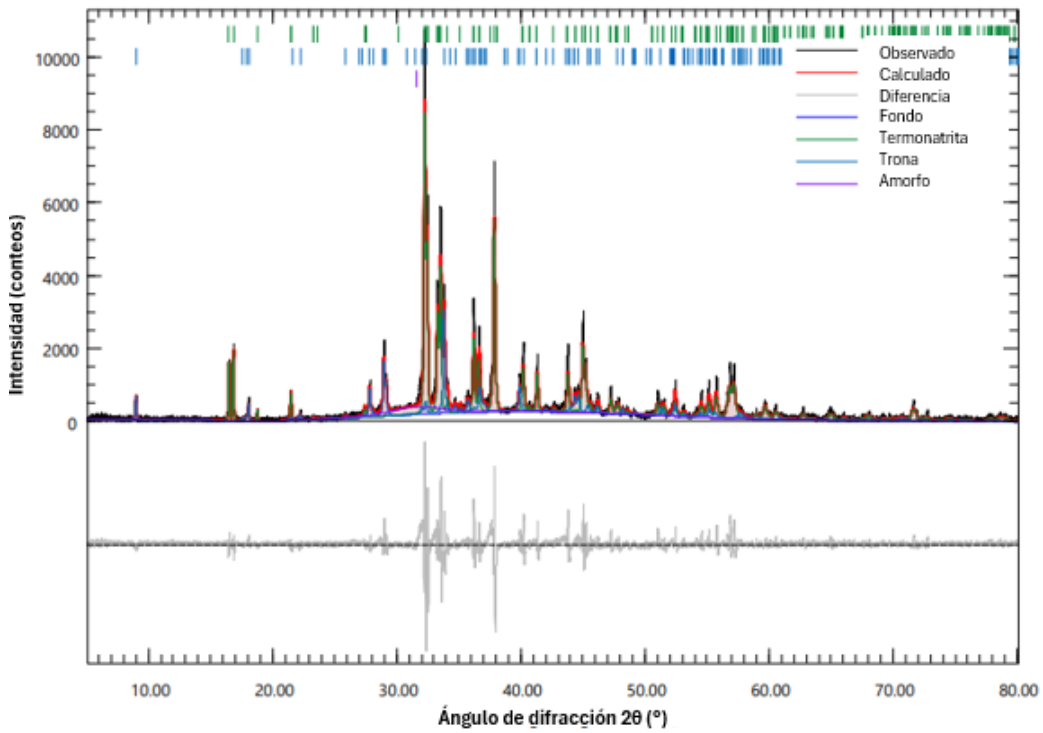
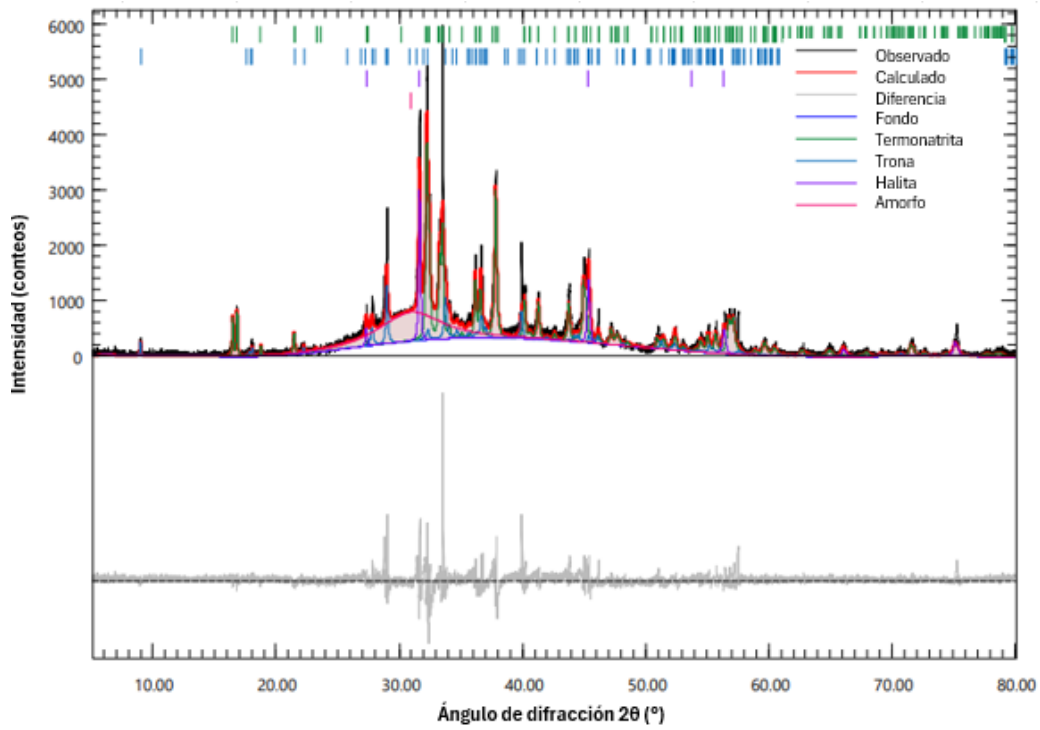


Figura 18. Difractogramas de Rayos X del extracto (arriba) y residuo (abajo), obtenidos en pruebas de purificación con etanol. Experimental (línea negra) y calculado (línea roja).

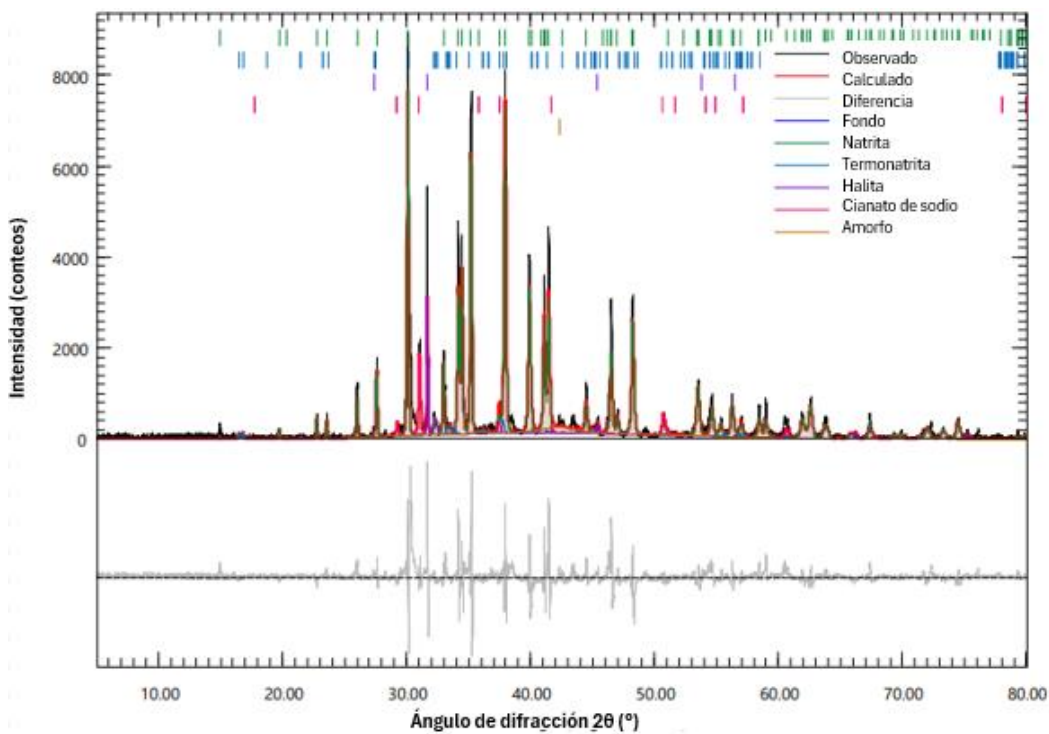
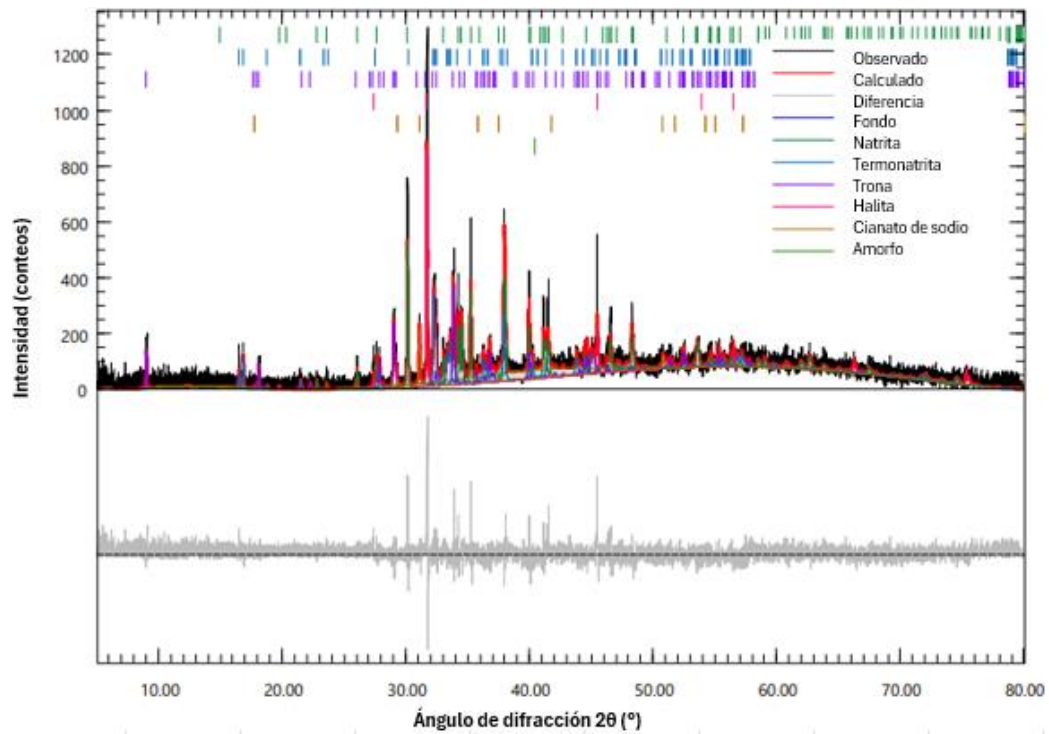


Figura 19. Difractogramas de Rayos X del extracto (arriba) y residuo (abajo), obtenidos en pruebas de purificación con hexano. Experimental (línea negra) y calculado (línea roja).

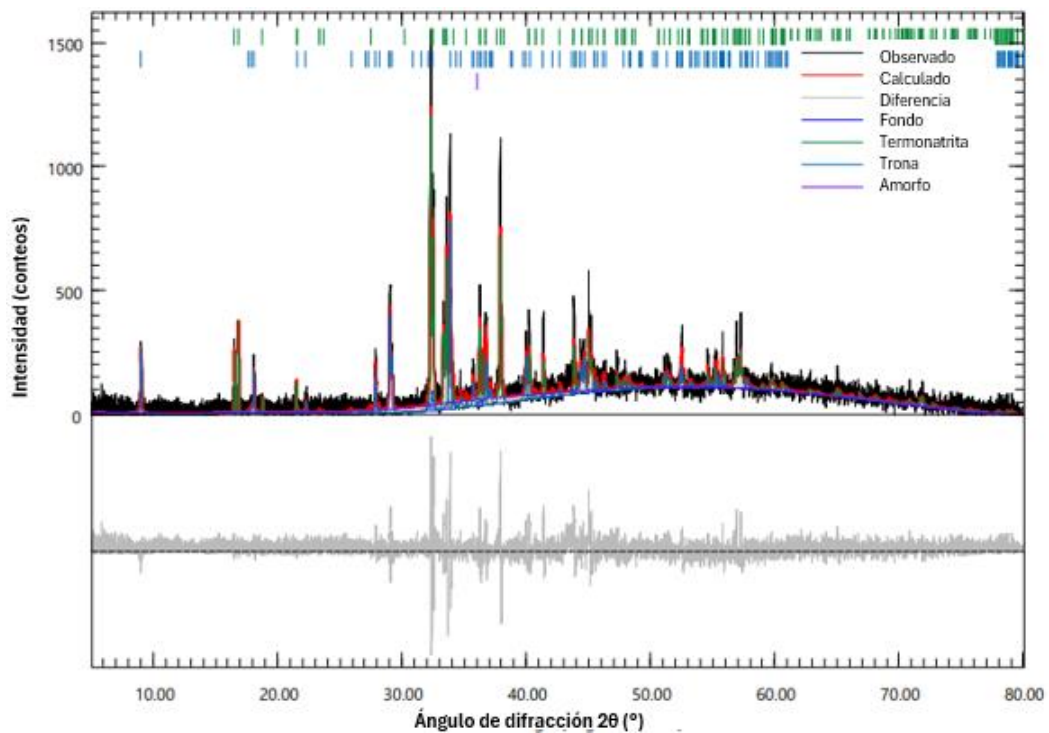
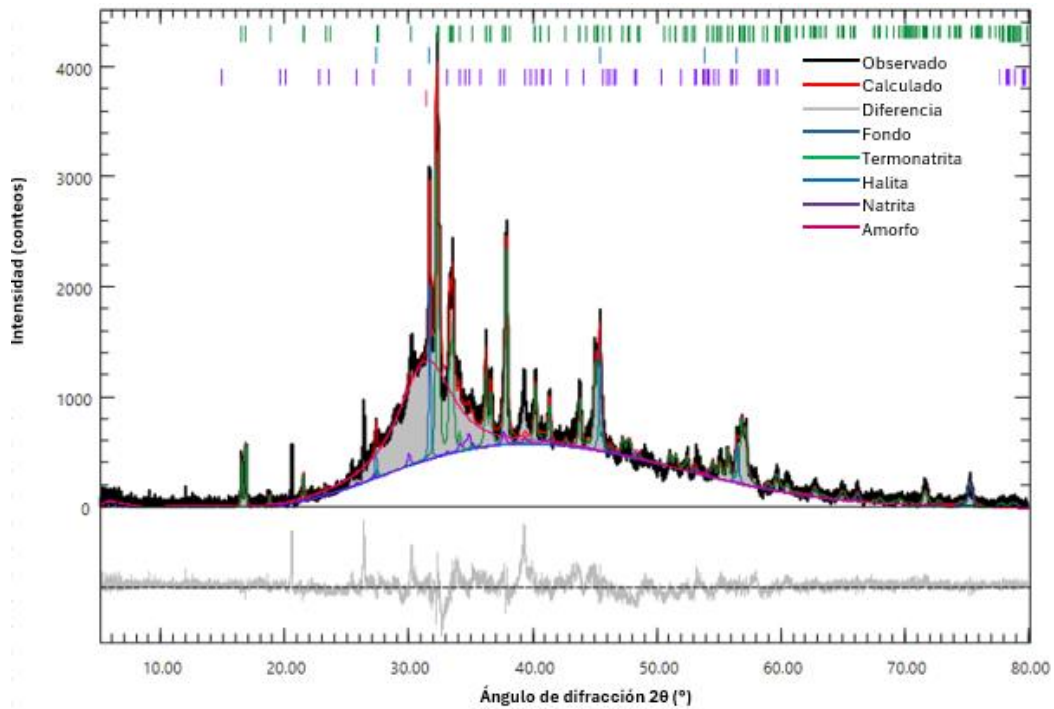


Figura 20. Difractogramas de Rayos X del extracto (arriba) y residuo (abajo), obtenidos en pruebas de purificación con metanol. Experimental (línea negra) y calculado (línea roja).

3.2 Obtención de cristales del reactivo GDA

A la vez que se realizaron las pruebas de purificación, se buscó obtener el reactivo purificado cristalizado ya que se pretendía realizar un análisis por difracción de rayos X de monocristal, técnica que permitiría conocer la estructura del compuesto activo del reactivo GDA.

Desde las pruebas de purificación no se encontró evidencia que sostuviera que el reactivo GDA es la estructura orgánica propuesta por los fabricantes, por el contrario, se identificaron sales inorgánicas, sin embargo, la preparación de los cristales se realizó a la par pues la formación de éstos requiere de tiempo. En este proceso se obtuvieron cuatro cristales utilizando los sistemas de disolventes mostrados en la Tabla 4 y fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) con el fin de evaluar si nuevamente se encontraban las sales inorgánicas identificadas por DRX en las pruebas anteriores.

La molécula orgánica $C_6N_6H_3O_3Na_3$, que se planteaba que era el componente activo del reactivo GDA, está formada por un anillo 1,3,5-triazina (S-triazina) y grupos cianato (Figura 21), que presentan bandas en las frecuencias mostradas en la Tabla 9, mismas que no aparecen en los espectros obtenidos de los cristales (Figura 22). Además, Ludwing y Jansen (2012) reportaron un espectro infrarrojo de la molécula 1,3,5-triazina-2,4,6-triisocianato ($C_6N_6O_3$) (Figura 23), que al ser semejante a la molécula que se presumía ser el reactivo GDA, los espectros deberían tener las mismas bandas. Por ejemplo, una banda bien definida estaría en 2250 cm^{-1} por la presencia del grupo isocianato, y las demás bandas que se presentan por la S-triazina que si se encuentran en el espectro reportado por Ludwing y Jansen (2012), más no en el obtenido para los cristales del reactivo GDA (Figura 22).

Es importante mencionar que en los cuatro espectros se presenta una banda en 2350 cm^{-1} que podría confundirse con la banda debida al triple enlace $C\equiv N$ en números de onda de $2256\text{-}2245\text{ cm}^{-1}$, sin embargo, en realidad corresponde al CO_2 , como consecuencia de que el espectrómetro no cuenta con un sistema a vacío, esta banda se encuentra precisamente en 2350 cm^{-1} (Smith B., 1998), tal como se aprecia en los espectros de los cristales. Los espectros FTIR obtenidos (Figura 22) muestran además, la presencia de bandas específicas del grupo carbonato (Smith, 1998): la banda debida al estiramiento C-O y la banda de flexión

fuera del plano C-O se observaron respectivamente en 1510 y 680 cm^{-1} , indicando la presencia de Na_2CO_3 (Huang y Kerr, 1960), únicamente el espectro del cristal obtenido utilizando alcohol etílico como no disolvente muestra una banda diferente al resto de los espectros, que también corresponde a la flexión fuera del plano del enlace C-O, la banda en 1690 cm^{-1} se debe a la flexión O-H del agua (Monga y col., 2022). Las bandas en números de onda 3615 cm^{-1} , 3740 cm^{-1} y 3830 cm^{-1} corresponden al enlace O-H del agua, ya que el reactivo GDA se hidrata fácilmente.

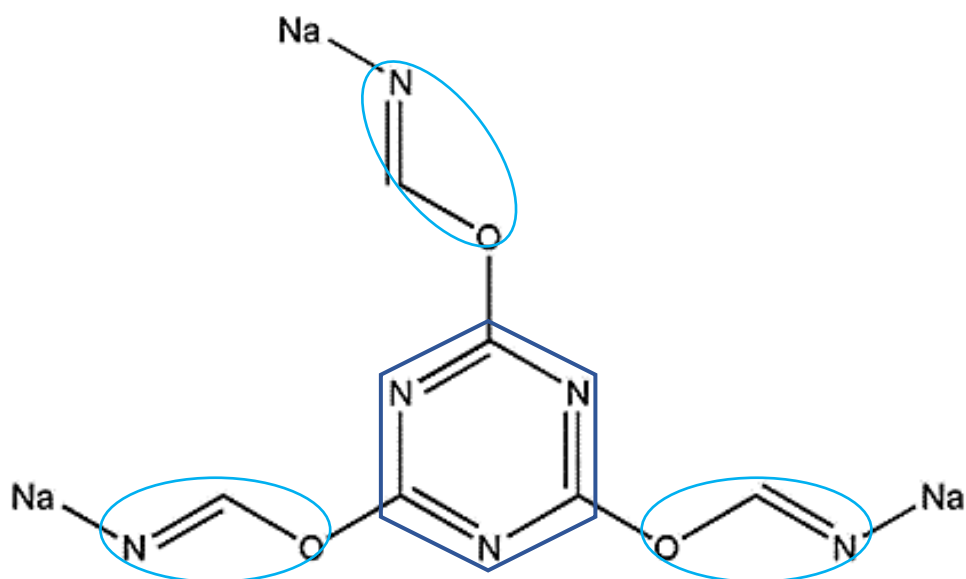


Figura 21. Grupos funcionales que conforman la molécula $\text{C}_6\text{N}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}_3$: triazina (azul oscuro) e isocianato (azul claro).

Tabla 9. Bandas esperadas en el espectro infrarrojo de los grupos funcionales triazina y cianato.

Grupo	Frecuencia (cm ⁻¹)	Descripción	Referencia
Triazina	1550	Estiramiento de anillo (quadrant stretching)	Lin-Vien y col. (1991)
	1420	Estiramiento de semicírculo (semicircle stretch)	
	800	Curva sextante fuera del plano (out-of-plane sextant bend)	
Cianato	2256-2245	Estiramiento C≡N	Smith, B. (1998)
	1190-1100	Estiramiento C-O (cianato de arilo)	

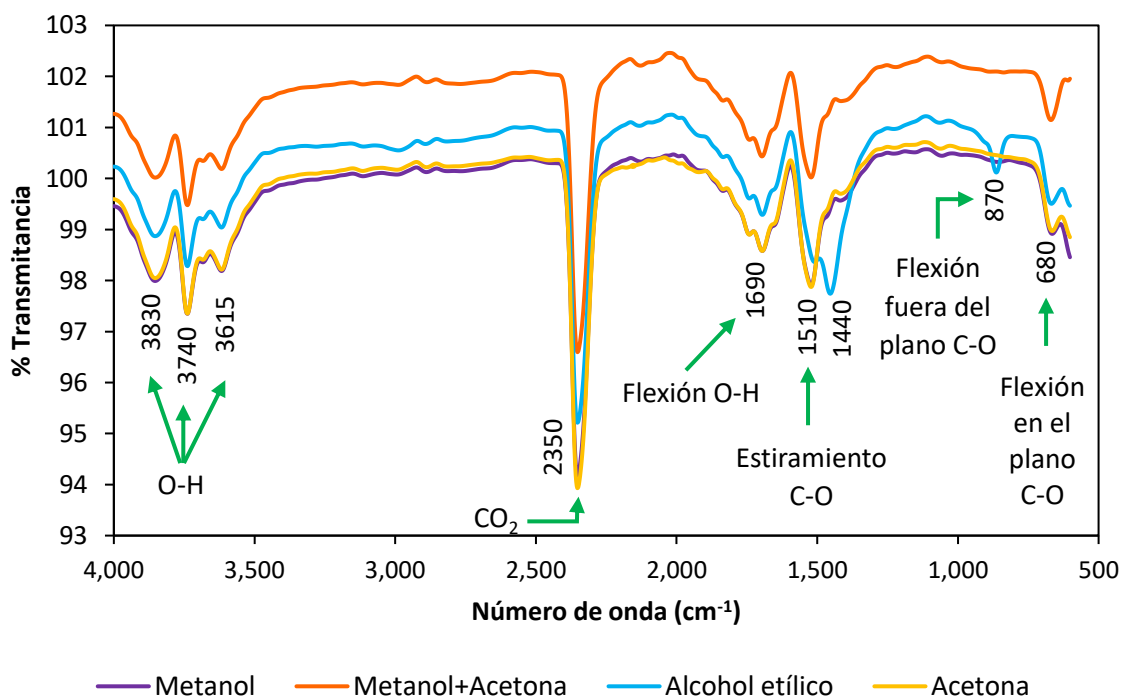


Figura 22. Espectros infrarrojos obtenidos de los cristales preparados por purificación del reactivo GDA.

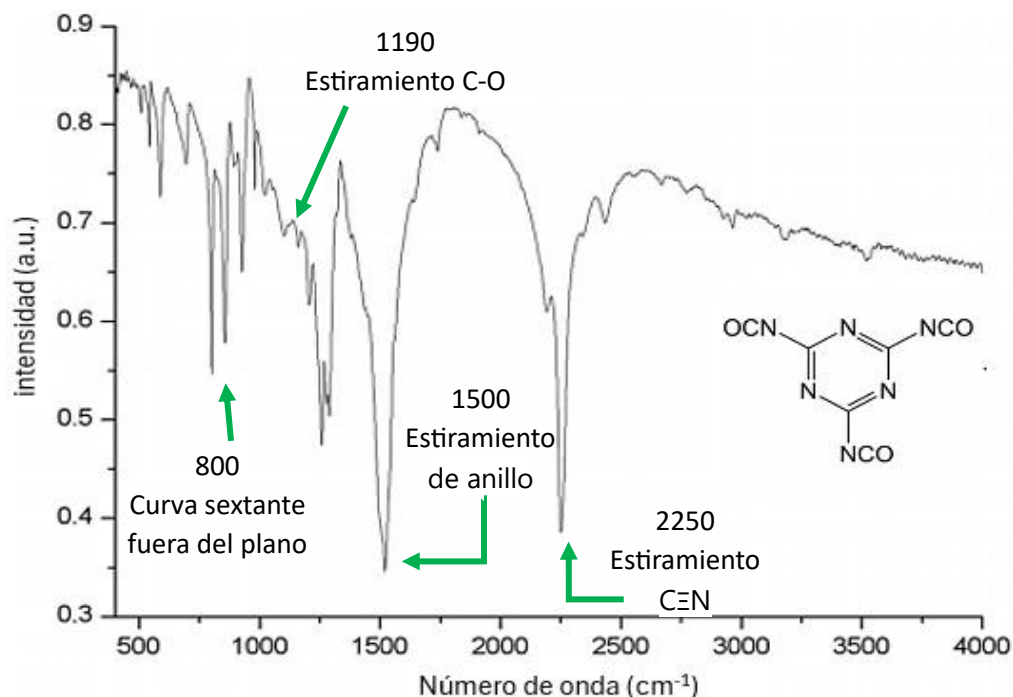


Figura 23. Espectro infrarrojo de 1,3,5-triazina-2,4,6-triisocianato ($C_6N_6O_3$) (Modificado de Ludwing y Jansen, 2012).

Este análisis permitió determinar que los compuestos que precipitaron en los cristales son carbonato de sodio y carbonato de sodio hidratado. Aún más, no hay evidencia de la molécula orgánica propuesta por los fabricantes, pues en los espectros FT-IR no se tienen las bandas que corresponderían a dicha estructura.

3.3 Caracterización del reactivo GDA mediante difracción de rayos X (DRX)

Partiendo de los resultados de las pruebas anteriores, donde no se encontró evidencia del compuesto orgánico y sí, de especies de cianuro y otras sales inorgánicas, se decidió realizar una caracterización por difracción de rayos X del reactivo en polvo que permitiera determinar la composición del reactivo. A partir de este análisis se identificó que el reactivo GDA está compuesto por natrita, cianuro de sodio dihidratado, halita, cianato de sodio y hierro. El análisis de fase cuantitativo se realizó nuevamente mediante refinamiento de Rietveld utilizando el software Profex (Tabla 10, Figura 24). Cabe destacar que además de

cianuro de sodio dihidratado, en una identificación preliminar, también se identificó la fase cianuro de sodio, con dos picos de mayor intensidad en valores 2θ 30.32° y 43.41° , estos ángulos de difracción corresponden a NaCN con estructura cristalina cúbica, sin embargo, este compuesto presenta una transición de estructura a ortorrómbica por debajo de 14°C (Matsuo y col., 1968), siendo esta la estructura que se encontró para descargar y dado que es un sistema cristalino diferente, las posiciones en que difracta también lo son, por lo que no fue posible incluir la fase NaCN cúbico para el refinamiento de Rietveld. Otro aspecto importante por mencionar es que en algunos casos no fue posible ajustar la intensidad de los picos, por ejemplo, el pico en el ángulo 2θ de 32° , que corresponde a la fase halita (NaCl), lo cual se debe a que la muestra tiene mucha textura (distribución de las orientaciones cristalinas en un policristal).

Tabla 10. Análisis cuantitativo del reactivo GDA obtenido mediante análisis de Rietveld.

Compuesto	Composición (%)
Natrita	66.20
Cianuro de sodio dihidratado	21.00
Halita	8.70
Cianato de sodio	2.60
Hierro	1.45

Aún con lo anteriormente mencionado, estos resultados confirman que el reactivo GDA efectivamente está compuesto por sales inorgánicas, entre las que destaca la presencia de cianuro, aunque claramente presente en una cantidad mucho menor que cuando se tiene el reactivo puro. La composición elemental obtenida de acuerdo con el refinamiento de Rietveld se presenta en la Tabla 11 y puede compararse con la proporcionada en la hoja de seguridad del reactivo que se presentó en la Tabla 3, coincidiendo únicamente la fracción de sodio presente (38.76 % obtenida por refinamiento de Rietveld y 38.3 % proporcionada en la hoja de seguridad) y, por el contrario, en este caso se identificó la fase cianuro de sodio

dihidratada, razón por la que se cuantificó el hidrógeno y en el caso de la hoja de seguridad no.

Tabla 11. Composición elemental del reactivo GDA determinada mediante análisis de Rietveld.

Elemento	Composición (%)
Carbón (C)	10.95
Sodio (Na)	38.76
Nitrógeno (N)	4.02
Oxígeno (O)	38.52
Cloro (Cl)	5.31
Hidrógeno (H)	0.99
Hierro (Fe)	1.45

Estos resultados están en concordancia con lo que reportan Zhang y col. (2022a) sobre los compuestos que contienen los lixiviantes de nueva generación como el GDA: carbonato de sodio, pequeñas cantidades de algún haluro (en este caso NaCl). También mencionan que para la síntesis de algunos de estos reactivos sintéticos suelen emplear cianato o ácido cianúrico en vez de urea. En el reactivo GDA analizado en este trabajo no se detectó presencia de urea, pero sí de cianato de sodio. Además, como se mostró, el reactivo efectivamente si está compuesto por los elementos proporcionados en la hoja de seguridad, más no corresponden a la molécula orgánica que los fabricantes aseguraban.

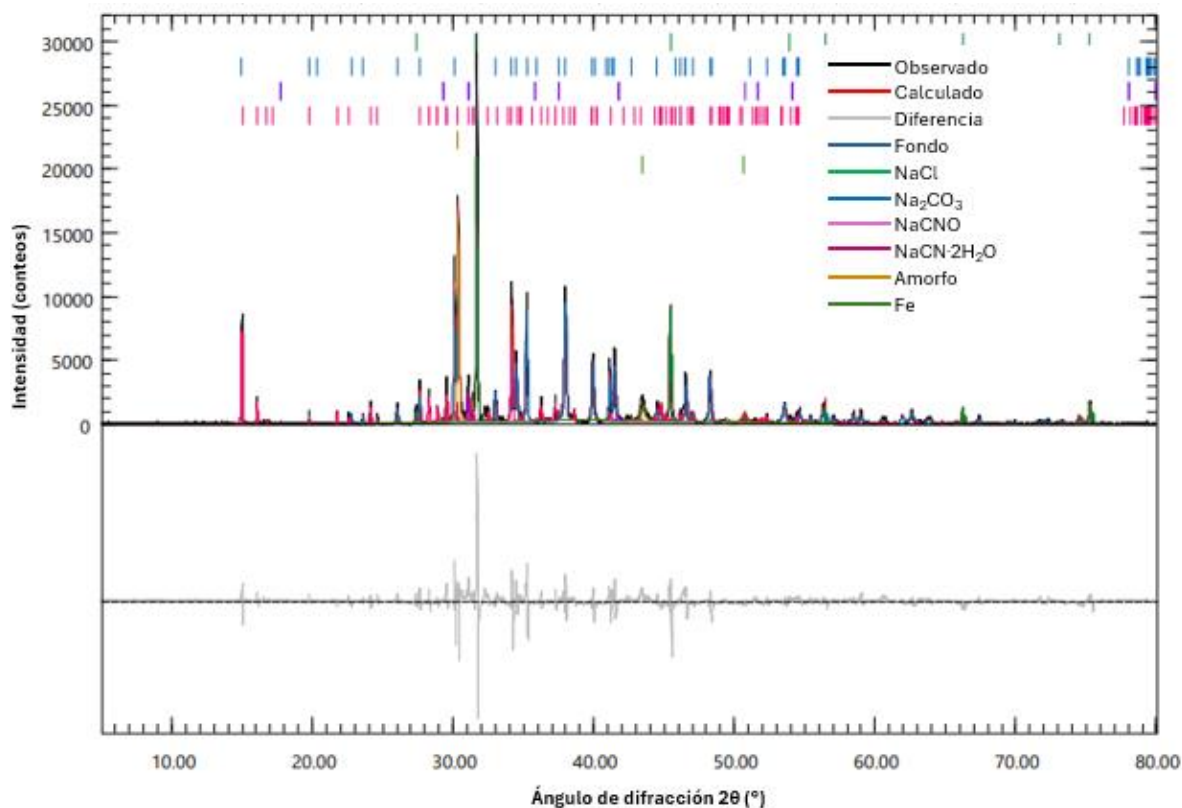


Figura 24. Difractograma de Rayos X del reactivo GDA. Experimental (línea negra) y calculado (línea roja).

3.4 Caracterización del reactivo GDA mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT- IR)

La difracción de rayos X podría llegar a degradar una molécula debido a que se irradia al material con una fuente de rayos X de alta energía que puede provocar el rompimiento de enlaces, por consiguiente, sería posible que la molécula orgánica propuesta por los fabricantes de GDA no hubiera sido identificada por DRX debido a su degradación, sin embargo, esto no ocurre con la técnica de espectroscopia infrarroja, donde la radiación utilizada es de menor energía que los rayos X y no lo suficientemente energética para romper enlaces. Por este motivo, se caracterizó al reactivo GDA mediante esta técnica, con la finalidad de determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en el reactivo GDA, lo que permitiría confirmar o bien descartar la presencia de la molécula orgánica y de ser así, dar soporte a la identificación realizada mediante DRX.

En la Figura 25, se muestra el espectro FTIR obtenido para el reactivo GDA, como puede observarse es prácticamente el mismo que los obtenidos para los cristales, por lo que las bandas corresponden nuevamente a los compuestos carbonato de sodio y carbonato de sodio hidratado que fueron descritas en el apartado 3.2 y que se identifican en el espectro de GDA.

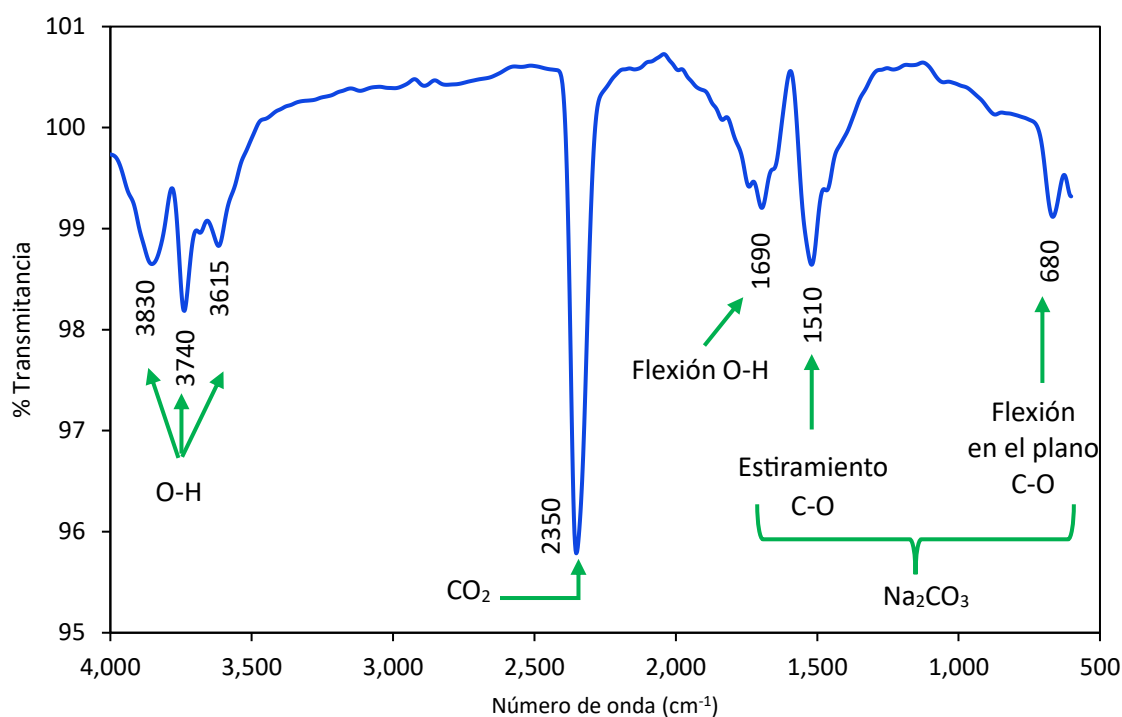


Figura 25. Espectro infrarrojo obtenido del reactivo GDA con identificación de las bandas presentes.

Tal como se mencionó anteriormente esta técnica no provoca la degradación de moléculas, por ende, al no haberse presentado en el espectro infrarrojo del reactivo GDA (Figura 25) las bandas correspondientes a los grupos funcionales que conforman al compuesto $C_6N_6H_3O_3Na_3$ (presentadas en la Tabla 9), el reactivo GDA no se trata de dicha molécula orgánica y por el contrario, corrobora la presencia de Na_2CO_3 en el reactivo GDA, compuesto que fue identificado desde las primeras pruebas por DRX y que, de acuerdo con lo obtenido mediante el refinamiento de Rietveld realizado, es el compuesto que se encuentra en mayor cantidad en el reactivo (66.2 %).

3.5 Análisis químico elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

En la Figuras 26 y 27 se presentan fotomicrografías del reactivo GDA obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido, usando un aumento de 70X. Las imágenes fueron obtenidas usando el detector de electrones retrodispersados, por lo que el contraste se debe al número atómico. De acuerdo con el análisis elemental por EDS, las partículas definidas están compuestas por C, N, O, Na y Cl, en la matriz se identificaron además de esos mismos elementos, Fe. En la Figura 27 se observa mejor el contraste debido al número atómico, razón por la que se realizó un análisis puntual en la zona de color blanco y se encontró que se trataba de hierro.

Se obtuvo la composición elemental del reactivo mediante un promedio de los análisis realizados y se presenta en la Tabla 12. Cabe mencionar que esta técnica no detecta elementos con número atómico menor al del boro, por lo que no es posible identificar hidrógeno, no obstante, de acuerdo con lo observado por DRX y FT-IR, éste correspondería al hidrógeno del agua, por la fácil hidratación del reactivo.

Esta última caracterización permitió corroborar los elementos presentes en el reactivo, que corresponden a las sales identificadas por DRX (Na_2CO_3 , NaCN, NaCNO, NaCl, así como el Fe) y por FTIR (Na_2CO_3). Al comparar este análisis elemental (Tabla 12) con el determinado mediante el refinamiento de Rietveld (Tabla 11) se encontró una discrepancia en el contenido de C y Cl, que podría deberse a que la cantidad de muestra medida es muy diferente en cada técnica (en EDS la muestra es muy pequeña comparada con lo que se mide con DRX), además, en el caso del C, EDS podría no cuantificarlo de manera certera debido a que es un elemento ligero ($Z=6$).

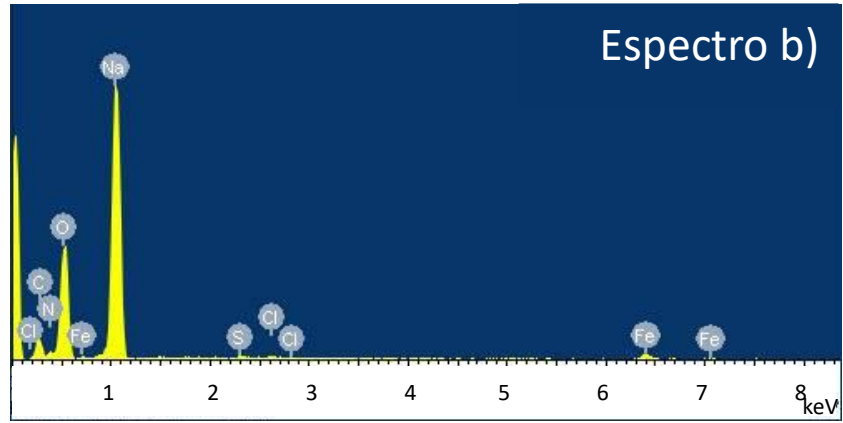
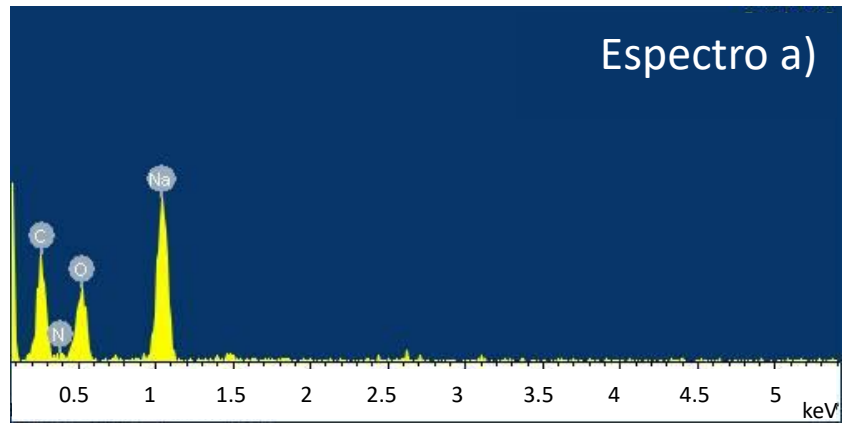
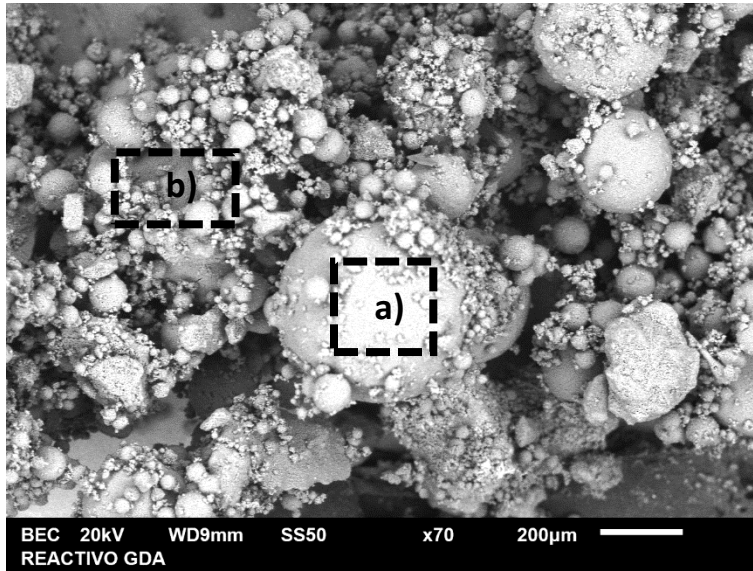


Figura 26. Fotomicrografía (imagen superior) y espectros EDS (a y b) identificados de acuerdo con la zona señalada con un recuadro donde se realizó el análisis.

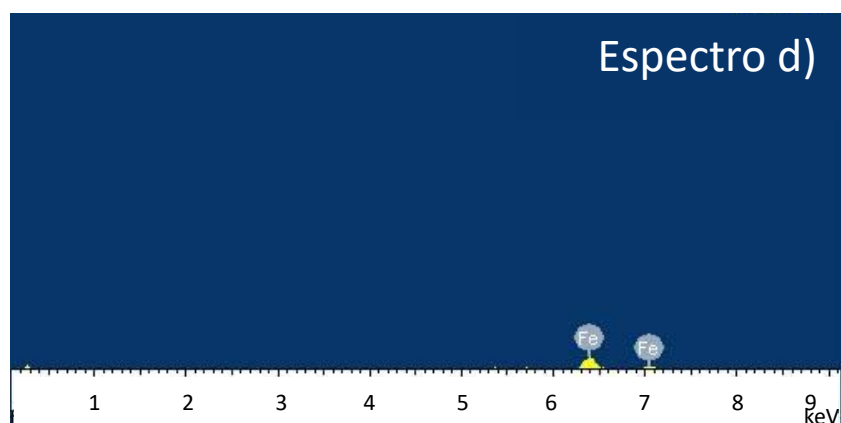
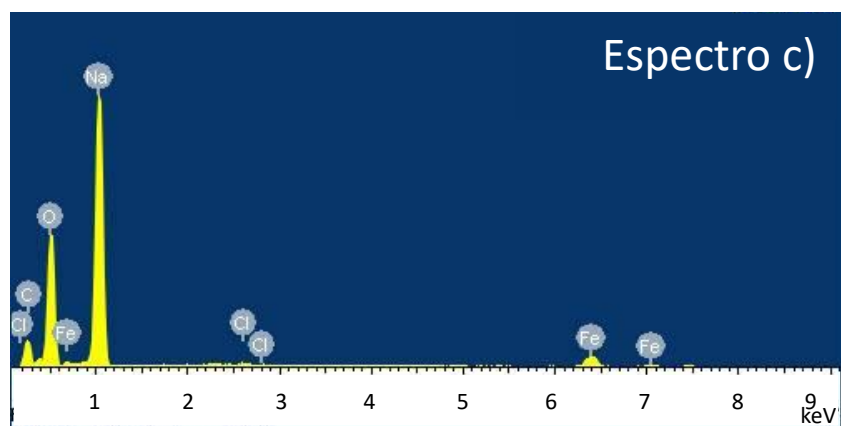
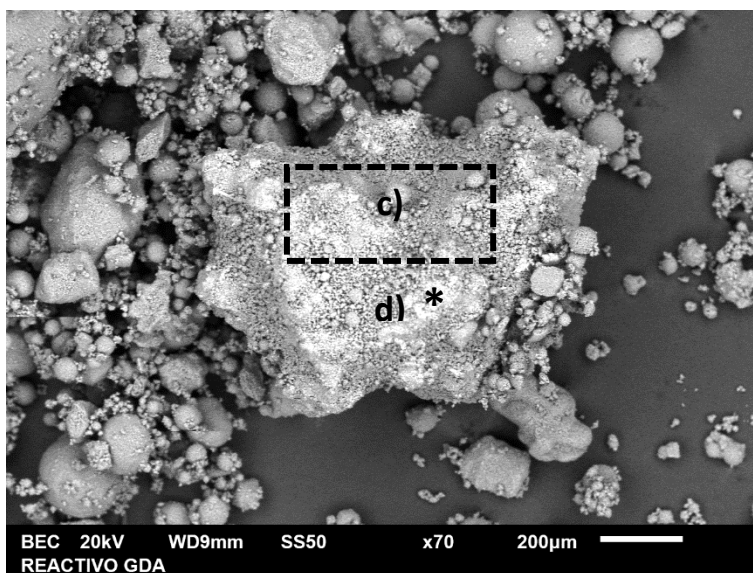


Figura 27. Fotomicrografía (imagen superior) y espectros EDS (c y d) identificados de acuerdo con la zona señalada con un recuadro donde se realizó el análisis.

Tabla 12. Composición elemental del reactivo GDA determinada mediante EDS.

Elemento	Composición
C	15.97
N	6.60
O	40.41
Na	35.56
Cl	0.40
Fe	1.06

Por último, como evidencia de que el reactivo GDA no involucra a la molécula $C_6N_6H_3O_3Na_3$, se determinaron los porcentajes en peso de cada elemento que conforman dicho compuesto orgánico y que corresponden a 26.10 % C, 30.44 % N, 1.10 % H, 17.38 % O y 24.98 % Na, que como ya se demostró no son los encontrados por EDS (Tabla 12) ni mediante el refinamiento de Rietveld (Tabla 11).

En conjunto las caracterizaciones por DRX, FT-IR y EDS permitieron determinar que no hay evidencia de que el reactivo GDA se trate del compuesto orgánico cianurato de sodio carbonizado, sino que más bien se trata de una mezcla de sales inorgánicas, entre las que se encuentra el NaCN, que, aunque claramente en una menor cantidad que cuando se tiene el reactivo puro, sigue siendo importante tomar precauciones y contradice el hecho de que se comercialice como un sustituto del NaCN.

4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL REACTIVO GDA, SUSTITUTO DE CIANURO

4.1 Generación de solución madre de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

Con el fin de generar una solución madre del complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ para el posterior depósito de oro en un electrodo de trabajo mediante cronoamperometría, se obtuvo una solución madre a partir de la disolución de piezas metálicas que se sabía contenían oro y que fue el material disponible para estas pruebas. Con el fin de tener un análisis de dicho material, fue analizado preliminarmente mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

De acuerdo con el análisis, las piezas metálicas contenían 27.43 % de oro y 2.83 % de plata. Algunos de los otros metales presentes en las piezas se muestran en la Tabla 13, de los cuales es importante tomar en cuenta en pruebas posteriores la presencia de cobre (18.670 %) y zinc (3.090 %) puesto que son metales que consumen cianuro y oxígeno, por el contrario, el hierro metálico (0.236 %) no fue considerado, debido a que se disuelve muy lentamente (Marsden y House, 2005).

Tabla 13. Resultados de análisis de Fluorescencia de Rayos X de piezas metálicas a disolver.

Elemento	Au	Cu	Zn	Ag	Mg	Al	Fe	Pd	Otros
%	27.430	18.670	3.090	2.830	3.100	0.650	0.236	0.361	39.423

Se decidió disolver la mitad de las piezas metálicas en soluciones alcalinas (pH= 13) de NaCN (5 g/L). La disolución de la masa de oro involucrada (0.797 g) tomó un total de 98 horas Finalmente se realizó un compuesto con todas las soluciones y con base en un balance de masa (presentado en la Tabla A1 del apéndice) se determinó la concentración final de los metales anteriormente mencionados en dicha solución (Tabla 14), obteniéndose una concentración de 1900 ppm Au en un volumen final de 420 mL; de plata se disolvió el 90.80

% sin embargo dado que su contenido en las piezas era de solo 2.83 %, su concentración en la solución final fue de apenas 95 ppm, por último, el cobre fue disuelto en un 67.70 %, obteniéndose una concentración de 875 ppm en solución.

Tabla 14. Concentración de la solución compósito empleada en la electrodeposición de Au.

	ppm	mol/L
Au	1900	9.64×10^{-2}
Cu	875	1.38×10^{-2}
Ag	95	8.82×10^{-4}
Zn	184	2.81×10^{-3}

Además, mediante una titulación volumétrica con AgNO_3 y rodanina como indicador, se determinó que la concentración de cianuro libre (CN^-) en el compósito fue de 1907 ppm (7.34×10^{-2} mol CN^-/L), es decir, se tuvo un consumo de 50.3 %.

4.2 Análisis de zona de reducción de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y obtención de electrodeposito de Au en acero inoxidable

Mediante voltamperogramas cíclicos de un electrodo de disco rotatorio de acero inoxidable 316 en solución de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, se determinó el potencial en el cual ocurre la reducción de este complejo, así como la zona en que se oxida el producto de ésta reducción. El barrido de potencial comenzó a partir del potencial de circuito abierto (OCP, -0.324V) en dirección negativa (sentido catódico) hasta un potencial de -1.2 V, a partir del cual se realizó una inversión del barrido en sentido anódico hasta un potencial de 0 V. Un voltamperograma típico se muestra en la Figura 28.

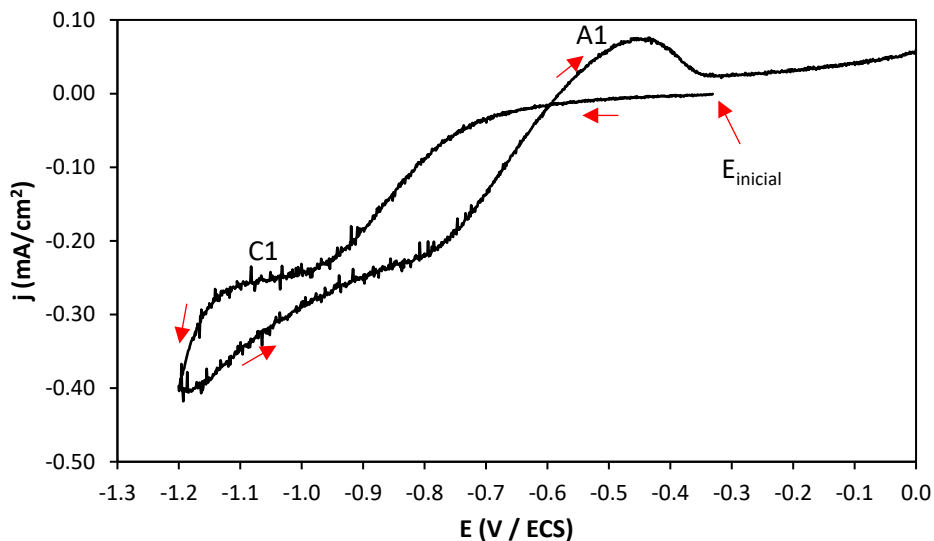


Figura 28. Voltamperograma obtenido con un electrodo de acero inoxidable 316 en solución 1900 ppm $[Au(CN)_2]^-$ a 25°C, , velocidad de barrido 10 mV/s.

Se observó que la reducción de oro alcanza una densidad de corriente límite (C1) a partir de un potencial de -0.95 V y que a un potencial de -1.1 V inicia la reducción del medio. Se observó, además, un comportamiento que caracteriza el depósito de un metal: densidad de corriente catódica mayor en el barrido inverso que en el barrido directo. En el barrido inverso se observa el pico de disolución del oro (A1), el cual alcanza un valor máximo de densidad de corriente en -0.45 V.

A partir del voltamperograma se determinó que para la electrodeposición de oro se aplicaría un pulso de potencial de -1.0 V (potencial ubicado en la zona de corriente límite) por un tiempo de 5 minutos. Con el cronoamperograma resultante (Figura 29) fue posible determinar la carga total del proceso (8.29 C/cm^2), y con ella determinar la masa teórica que se deposita de oro por unidad de área mediante la Ley de Faraday (ecuación 16):

$$W = \frac{\left(8.29 \frac{\text{C}}{\text{cm}^2}\right) \left(197 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{(1) \left(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)} = 0.0169 \text{ g Au depositados/cm}^2$$

dando un total de 1.19 mg de oro depositado en el electrodo de acero inoxidable con área de 0.0706 cm², experimentalmente se determinó mediante el peso del electrodo antes y después de realizar el depósito que realmente se depositaron 1.04 mg de oro, El depósito generado en el electrodo de acero inoxidable se muestra en la Figura 30, mismo que fue analizado por espectroscopia de fluorescencia de rayos X para comprobar que fuera oro. Los metales detectados fueron oro y los elementos característicos del acero inoxidable A316 del electrodo (C, Mn, Si, Cr, Ni, Mo, P, S, Fe), no se detectó presencia de cobre ni plata, metales que también estaban presentes en la solución utilizada, por lo que esto demuestra que puede realizarse un depósito selectivo.

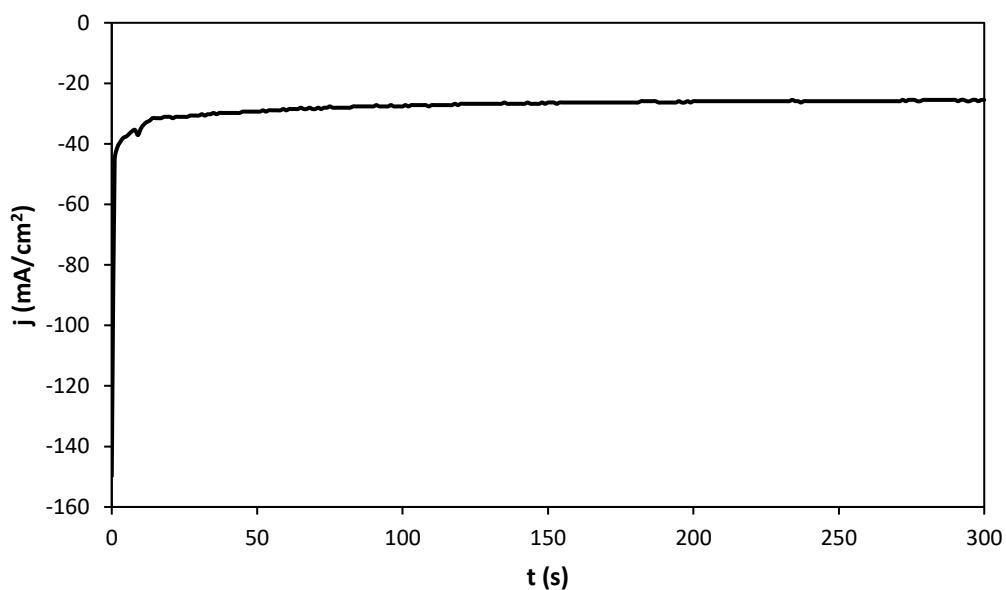


Figura 29. Cronoamperograma obtenido con un electrodo de acero inoxidable 316 en solución de 1900 ppm de $[Au(CN)_2]^-$ a 25°C, para un pulso de potencial de -1 V.



Figura 30. Electrodeposición de oro en electrodo de acero inoxidable 316.

4.3 Análisis comparativo de los procesos redox en los medios de CN^- y GDA en acero inoxidable

Una vez obtenido el depósito de oro en el electrodo de acero inoxidable, se disolvió en 40 mL de una solución con concentración de 100 ppm del reactivo GDA, dado que se depositaron 1.04 mg se obtuvo entonces en solución una concentración de 26 ppm Au al disolver el depósito. Lo mismo se realizó en una solución de 100 ppm de NaCN obteniendo una concentración de 27 ppm Au (ya que en este caso el depósito fue de 1.08 mg Au, siguiendo el mismo procedimiento que se describió en el apartado anterior).

Se obtuvieron los voltamperogramas de ambas soluciones, así como de las soluciones de fondo: 0.1 M NaOH, 100 ppm NaCN, 100 ppm GDA. Un análisis comparativo de los voltamperogramas obtenidos se muestra en la Figura 31. Para todas las soluciones se partió del OCP en dirección catódica hasta un potencial de inversión de -1.2 V, después el barrido se invirtió en sentido anódico hasta un potencial final de 1.2 V, sin embargo, únicamente se

muestra hasta 0.75 V, ya que a potenciales mayores lo que se observó fue la oxidación del medio en todos los casos.

Tal como se muestra, la respuesta es prácticamente la misma para todas las soluciones, indicando que la respuesta predominante es de la solución 0.1 M de NaOH, además, fue posible observar que el electrodo de acero inoxidable estaba siendo atacado por el elevado pH. Por este motivo, se decidió sustituir este electrodo de trabajo, y a partir de este punto realizar pruebas con un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo.

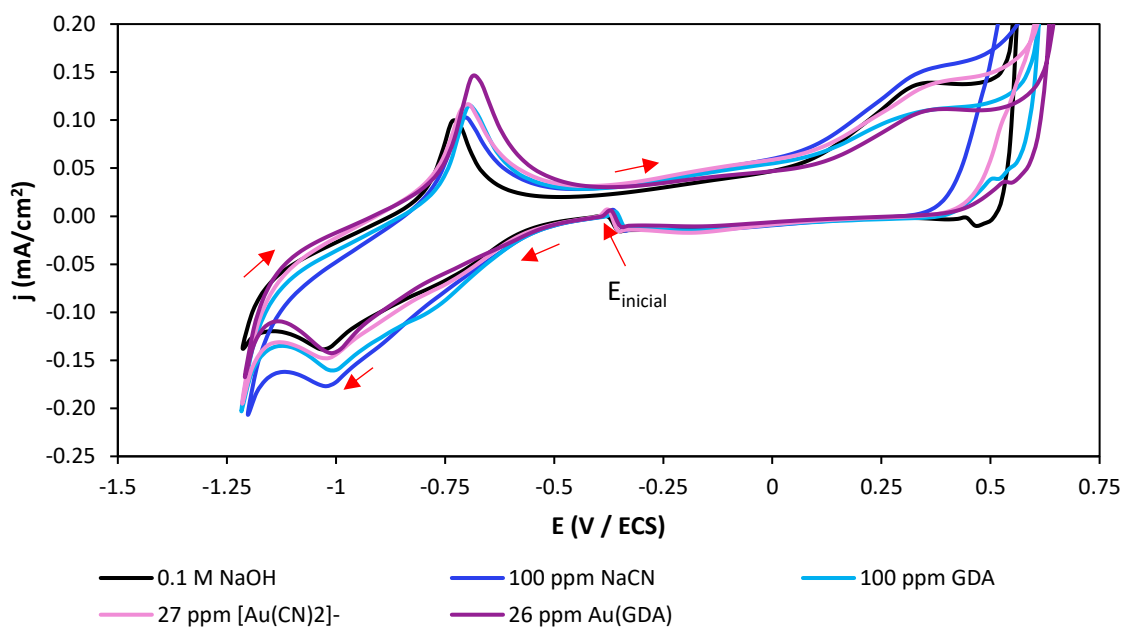


Figura 31. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de trabajo de acero inoxidable 316 en soluciones 0.1 M NaOH en ausencia y presencia de cada una de las especies señaladas: 100 ppm NaCN, 100 ppm GDA, 27 ppm [Au(CN)₂]⁻, 26 ppm Au(GDA), pH= 13, T=25°C.

4.4 Análisis de zona de reducción de [Au(CN)₂]⁻ y obtención de electrodeposición de Au en carbón vítreo

Se obtuvieron voltamperogramas cíclicos de la solución madre de [Au(CN)₂]⁻, esta vez con un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo. Tomando en cuenta un reporte de Reyes y col. (2002), quienes observaron que la reducción de oro en carbón vítreo en solución con presencia de iones de plata y cobre ocurre a potenciales más negativos que -1.4 V (también

en la escala de ECS), se decidió realizar un análisis del potencial de inversión del barrido inicial (en el intervalo de -1.2 V a -1.5 V) a efecto de determinar la zona de evaluación del proceso de reducción de oro. Todas las demás condiciones fueron similares a lo realizado con el electrodo de acero inoxidable.

En la Figura 32, se presentan los voltamperogramas obtenidos, en los que puede observarse que para un potencial de inversión de -1.4 V, se da la reducción de oro (C1), pues en el barrido inverso se tiene una densidad de corriente mayor que en el barrido directo que, como ya ha sido mencionado, es el comportamiento típico de la formación de un depósito metálico, mismo que fue visible durante la prueba. Para un potencial de inversión de -1.2 V, este comportamiento no es tan marcado y no se visualiza depósito alguno. Además, cuando el potencial se invierte en -1.4 V, durante el barrido anódico puede observarse un pico (A1) que corresponde a la oxidación del oro depositado, mismo que no se obtuvo al invertir el potencial en un valor de -1.2 V. Asimismo, a un potencial de inversión de -1.5 V igualmente fue posible observar la deposición de oro, sin embargo, a este potencial la reducción del medio se favorece, razón por la que la densidad de corriente catódica alcanzada es mucho mayor (aproximadamente 7 mA/cm^2), y por la que el pico anódico (A1) en el barrido inverso es más ancho.

De acuerdo con estos resultados, se requiere un sobrepotencial mayor para reducir oro sobre una superficie de carbón vítreo que sobre acero inoxidable 316, ya que con este último bastó un pulso de potencial de -1 V para realizar el depósito de oro en la superficie.

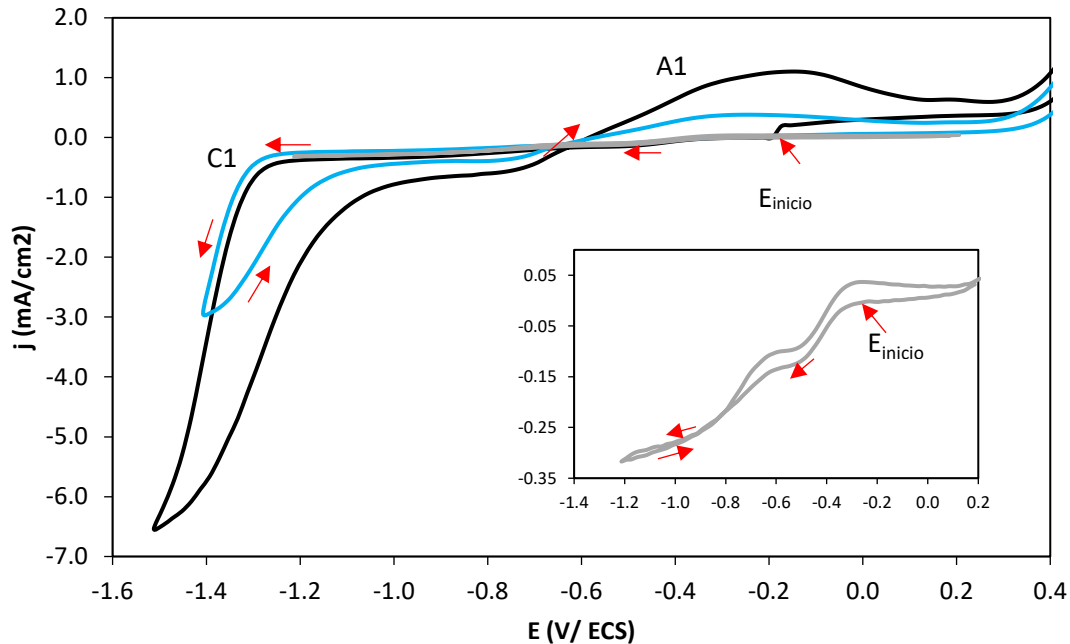


Figura 32. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de carbón vítreo en solución 1900 ppm $[Au(CN)_2]^-$ a 25°C, variando potencial de inversión (E_λ), velocidad de barrido 10 mV/s. El inserto muestra resultados con un $E_\lambda = -1.2$ V.

Por lo anterior, se determinó que, para la electrodeposición de oro sobre el electrodo de carbón vítreo, un potencial de -1.4 V era adecuado. Asimismo, se decidió que fuera por un tiempo de 1 hora con el fin de obtener una mayor cantidad de oro depositado.

Tal como se realizó cuando se empleó el electrodo de acero inoxidable, se determinó a partir del cronoamperograma la carga total del proceso (84.45 C/cm^2) y con ella, la masa teórica depositada de oro por unidad de área mediante la Ley de Faraday (ecuación 16). El cálculo muestra que se depositan 0.172 g Au/cm^2 , lo que daría un total de 12.19 mg de Au depositados, sin embargo, experimentalmente se depositaron únicamente 3 mg de Au, lo cual implica que hay una gran contribución a la carga medida, por el proceso de reducción del medio. El depósito obtenido en electrodo de carbón vítreo se presenta en la Figura 33.

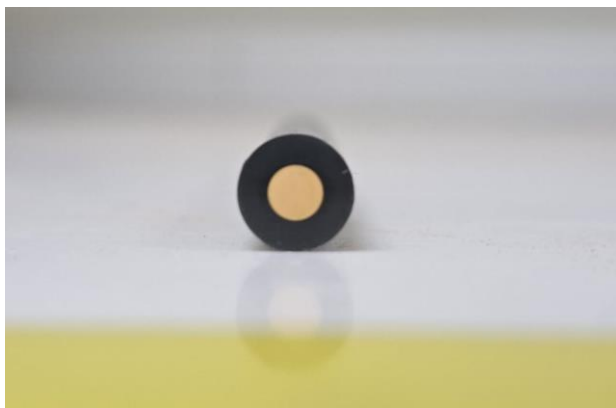


Figura 33. Electrodeposición de oro en electrodo de carbón vítreo.

4.5 Análisis comparativo de los procesos redox en los medios de CN^- y GDA sobre la superficie de carbón vítreo

Al igual que lo realizado con el electrodo de acero inoxidable, una vez obtenido el depósito de oro en el electrodo de carbón vítreo, se disolvió en 40 mL de una solución con concentración de 100 ppm del reactivo GDA, la diferencia fue que a partir de este punto se trabajó con soluciones con un valor de pH de 11, esto para disminuir la concentración de álcali. Dado que el depósito de oro fue de 3 mg, una vez disuelto en la solución de GDA, se esperaba una concentración de 75 ppm de especie de oro, sin embargo, aún después de 48 horas el depósito no logró disolverse completamente, por EAA se determinó que la concentración en solución de la especie formada por Au con GDA, $\text{Au}(\text{GDA})$, fue de 16.5 ppm. Estos resultados contrastan con las pruebas con acero inoxidable, lo cual sugiere que el pH o la concentración de lixivante no fueron adecuadas para el sistema GDA. Este es un aspecto en el que se profundizará en la sección 5.2. Al margen de esto, se decidió utilizar la solución generada para obtener un voltamperograma de este sistema. De igual forma se realizó esta prueba disolviendo el depósito en 100 ppm de NaCN, en esta ocasión el depósito de oro fue de 3.8 mg y si logró disolverse completamente, obteniéndose una concentración de 95 ppm de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Se obtuvieron voltamperogramas para las soluciones obtenidas por disolución del depósito de Au, así como también para las soluciones de fondo: 0.001 M NaOH, 100 ppm NaCN, 100 ppm GDA. El análisis comparativo de los voltamperogramas se presenta en la Figura 34. Para todas las soluciones los barridos comenzaron a partir del OCP en dirección catódica hasta un potencial de inversión de -1.4 V, en el cual se invirtió el sentido hacia una dirección anódica hasta un potencial final de 1.2 V.

Como se muestra, en esta ocasión si se logró observar una respuesta para el complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y para la especie Au(GDA), que no corresponde a las soluciones de fondo como fue en el caso de las pruebas realizadas sobre acero inoxidable. Para ambos sistemas de oro se presentó una densidad de corriente mayor en el barrido inverso que en el directo, esto denota la reducción del oro (pico C1), sin embargo, este comportamiento fue más marcado para el complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ que para la especie Au(GDA), que podría estar en relación con la cantidad de oro disuelta en cada solución. Durante el barrido anódico, se esperaba observar un pico de oxidación del oro reducido en el barrido directo en las soluciones de Au(GDA) y $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, no obstante, en el caso de la solución de este último complejo es posible observar un pico de oxidación (A2), que se propone corresponde a la oxidación del ion CN^- a CNO^- , este mismo comportamiento se observó para la solución de GDA, corroborando una vez más la presencia de cianuro en el reactivo GDA, aunque dicho pico es visible en la solución de NaCN a un potencial mayor y ocurre a la vez que la oxidación del agua.

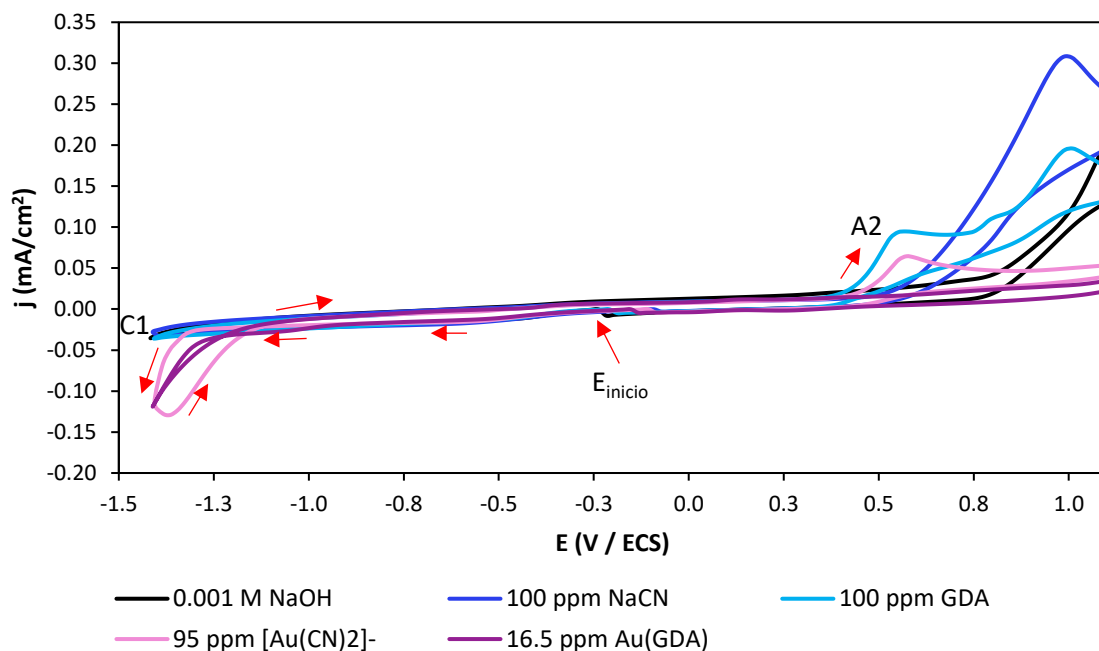


Figura 34. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de trabajo de carbón vítreo en soluciones 0.001 M NaOH en ausencia y presencia de cada una de las especies señaladas: 100 ppm NaCN, 100 ppm GDA, 95 ppm $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, 16.5 ppm Au(GDA), $\text{pH}= 11$, $T=25^\circ\text{C}$.

Como ya se preveía por la caracterización del reactivo GDA, al contener cianuro el comportamiento de las especies formadas por Au con GDA y con CN^- es muy similar, sin embargo, no fue posible observar el pico de oxidación del oro reducido durante el barrido catódico, aspecto que se profundizará en el apartado 5.3.

4.6 Pruebas de reactividad con minerales de sulfuro

Considerando la falta de información de la reactividad que tienen los lixiviantes de nueva generación con diferentes minerales a los que puede estar asociado el oro, se consideró importante evaluar la reactividad de minerales de sulfuro con el reactivo GDA, ya que, en el caso de la lixiviación de oro con cianuro, la presencia de sulfuros metálicos dificulta la optimización del proceso, tanto en la cantidad de oro extraída como en el consumo de reactivo, por lo que suelen emplearse pretratamientos para estos minerales. De esta forma, se obtuvieron voltamperogramas con electrodos de trabajo de pirita (FeS_2), mineral de

sulfuro más común asociado a oro en minerales de oro refractario y calcopirita (CuFeS_2), en soluciones de NaCN y GDA con concentración de 3000 ppm cada una, así mismo de la solución de fondo de NaOH con concentración 0.001 M con el objetivo de apreciar mejor la reactividad que tienen estos minerales con NaCN y GDA.

Los barridos de potencial comenzaron a partir del OCP con dirección anódica hasta un potencial de inversión de 1.2 V y posteriormente el barrido inverso en sentido catódico hasta -1.2 V con una velocidad de barrido de 10 mV/s. Los voltamperogramas se muestran en las Figuras 35 y 36, para pirita y calcopirita respectivamente. Como puede observarse, en ambos casos, es posible observar la reactividad que presentan los minerales con cianuro y con el reactivo GDA, que se ve traducida en la densidad de corriente anódica alcanzada, ya que para la solución de NaOH la densidad de corriente es del orden de 10^{-9} . Ahora bien, se registró una densidad de corriente anódica menor en la oxidación de los dos minerales con el reactivo GDA que con NaCN, lo que se esperaba debido a que, con base en los resultados de caracterización, el reactivo GDA contiene una menor cantidad de cianuro que el reactivo puro.

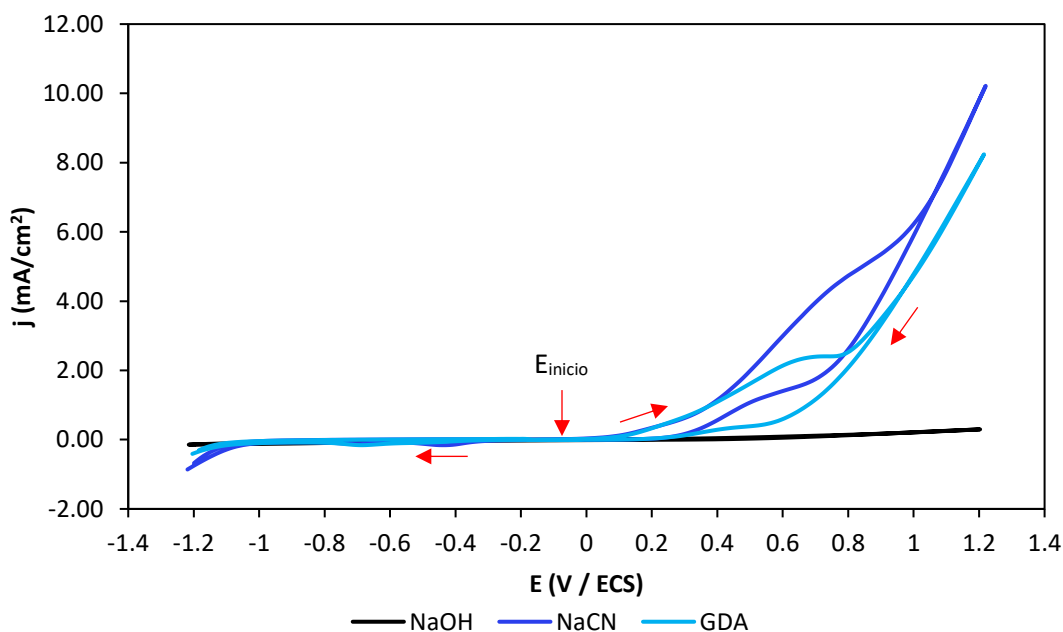


Figura 35. Voltamperograma con electrodo de trabajo de pirita (FeS_2), $[\text{NaCN}] = [\text{GDA}] = 3000$ ppm, velocidad de barrido de 10 mV/s.

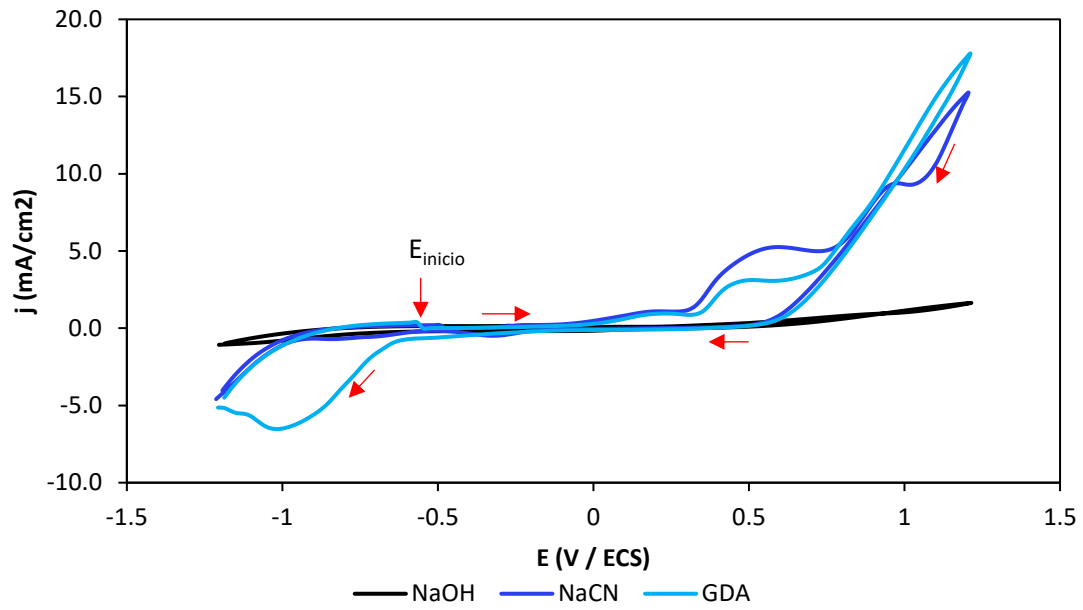


Figura 36. Voltamperograma con electrodo de trabajo de calcopirita (CuFeS_2), $[\text{NaCN}] = [\text{GDA}] = 3000 \text{ ppm}$, velocidad de barrido de 10 mV/s .

5. ANÁLISIS COMPARATIVO DEL DESEMPEÑO DE DISOLUCIÓN DE ORO CON GDA Y NaCN

Con el propósito de comparar el desempeño y la velocidad de reacción de la disolución de oro con GDA y NaCN se realizaron pruebas bajo las mismas condiciones experimentales. Bajo la premisa de que el material a disolver además de oro, también contenía plata y cobre, esto permitió hacer un análisis adicional de la competencia que representan estos elementos que suelen acompañar al Au en diferentes fuentes naturales como los minerales, y no naturales como la llamada basura electrónica (WEE de sus siglas en inglés). Se sabe que la plata frecuentemente se encuentra junto con el oro en cantidades económicamente significativas y presenta un comportamiento similar en soluciones de cianuro, mientras que el cobre igualmente es disuelto en soluciones alcalinas de cianuro, sin embargo, resulta indeseable por el consumo de cianuro y oxígeno que supone, afectando así la disolución de oro, por tal razón fue importante evaluar si ocurría lo mismo con el reactivo GDA. Todas las pruebas se realizaron con una velocidad de agitación de 300 rpm y a temperatura constante de 25 °C, se evaluaron los efectos de la concentración de los reactivos y del pH de la solución.

5.1 Efecto de la concentración del reactivo

Para evaluar el efecto de la concentración de los reactivos (GDA y NaCN) se realizaron pruebas con concentraciones de 1500 y 3000 ppm. La concentración de 1500 ppm fue elegida considerando la presencia de los demás metales que igualmente consumen cianuro (plata y cobre) durante la reacción y se decidió evaluar el efecto de duplicar la concentración (3000 ppm). El pH se fijó en un valor de 13 para asegurar que no hubiera formación de HCN y el tiempo de reacción fue de 24 horas en cada prueba.

Dado que en pruebas de caracterización se encontró la presencia de NaCN en el reactivo GDA, las soluciones iniciales de éste fueron tituladas con AgNO_3 utilizando rodanina como indicador, tal como se determina la concentración de CN^- , con la finalidad de obtener el porcentaje de NaCN presente en el reactivo GDA. Así, de acuerdo con las titulaciones

volumétricas, se determinó que el reactivo GDA contiene 30.67 % de NaCN, ya que cuando la concentración del reactivo GDA es de 1500 ppm, 460 ppm corresponden a NaCN, y cuando la concentración del reactivo es de 3000 ppm, 920 ppm corresponden a NaCN.

Los resultados de disolución de oro, plata y cobre con ambas concentraciones se muestran en la Figuras 37, 38 y 39 respectivamente. Para el oro (Figura 37), la máxima extracción que se logró con GDA fue de 25.81 % empleando una concentración de 3000 ppm, el haber duplicado la concentración no supuso un gran efecto, pues con 1500 ppm se disolvió 22.75 %. En contraste, con 1500 ppm y 3000 ppm de NaCN, se disolvieron 47.88 % y 60.87 % respectivamente, lo que muestra una mayor efectividad del NaCN, al margen de la concentración.

En el caso de la plata (Figura 38), los porcentajes de extracción con GDA son similares a los obtenidos con oro, pues lo máximo que se disolvió fue de 25.42 % con una concentración de 3000 ppm. Con la concentración de 1500 ppm se requieren al menos 24 horas, para observar disolución de Ag, pues antes de este tiempo la concentración medida fue menor al límite detectable por EAA (Tabla 5). El cobre (Figura 39) fue disuelto en menor porcentaje, alcanzando únicamente un 17.08 %. Para ambos metales, al igual que para el oro, se tiene una mayor extracción con NaCN a un pH de 13.

El obtener mayores disoluciones de todos los metales con NaCN que con GDA está en relación con que el reactivo GDA, como ya se determinó anteriormente, contiene una menor concentración de cianuro que cuando se tiene el reactivo puro, sin embargo, el hecho de contener cianuro es la razón por la que la disolución de plata y cobre ocurre a la par que la disolución de oro.

El duplicar la concentración de GDA permitió observar que en las primeras 8 horas de reacción no parece tener efecto para ninguno de los tres metales, ya que el porcentaje de disolución es prácticamente el mismo, y si bien hay un aumento en la disolución al cabo de 24 horas, duplicando la concentración, no es tan significativo como lo es en el caso de NaCN.

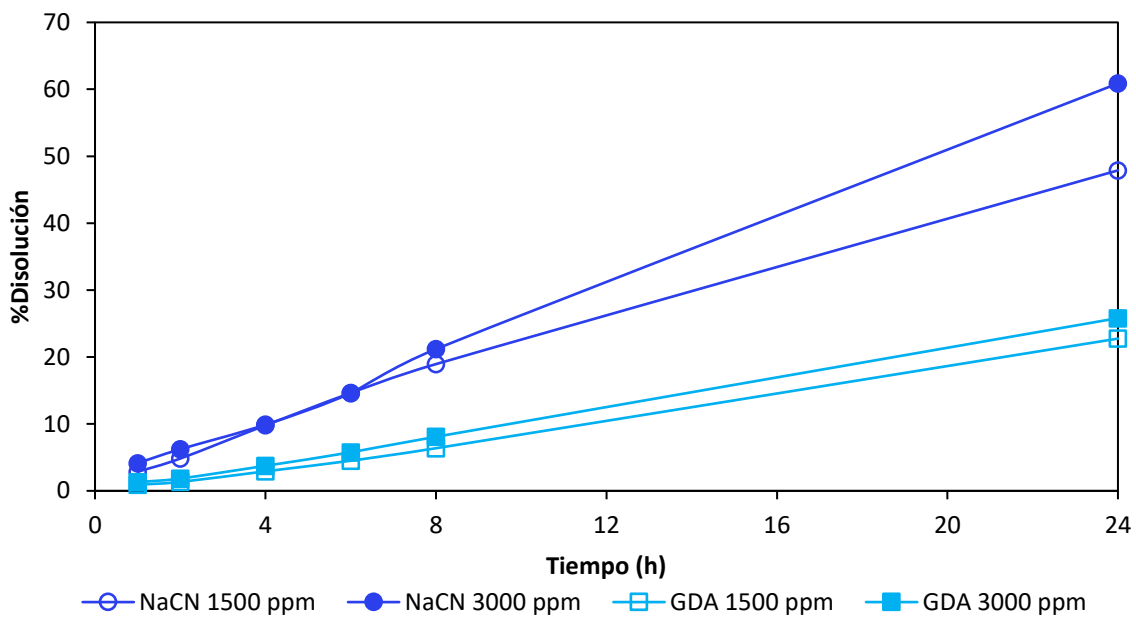


Figura 37. Cinética de disolución de oro a 25°C, pH=13, velocidad de rotación 300 rpm.

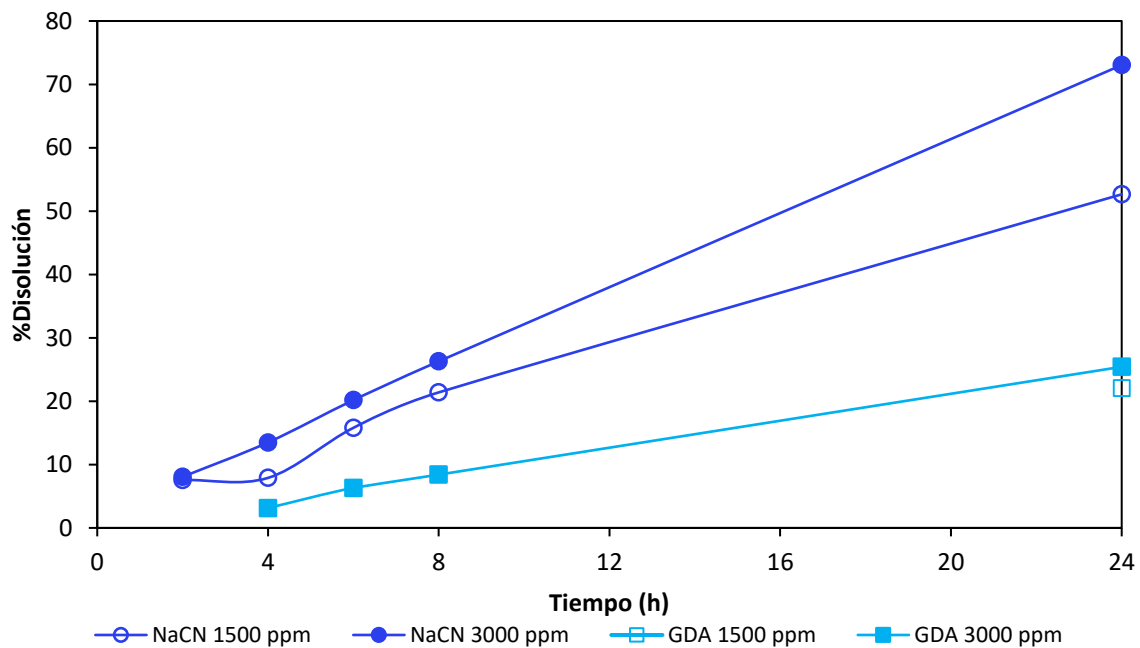


Figura 38. Cinética de disolución de plata a 25°C, pH=13, velocidad de rotación 300 rpm.

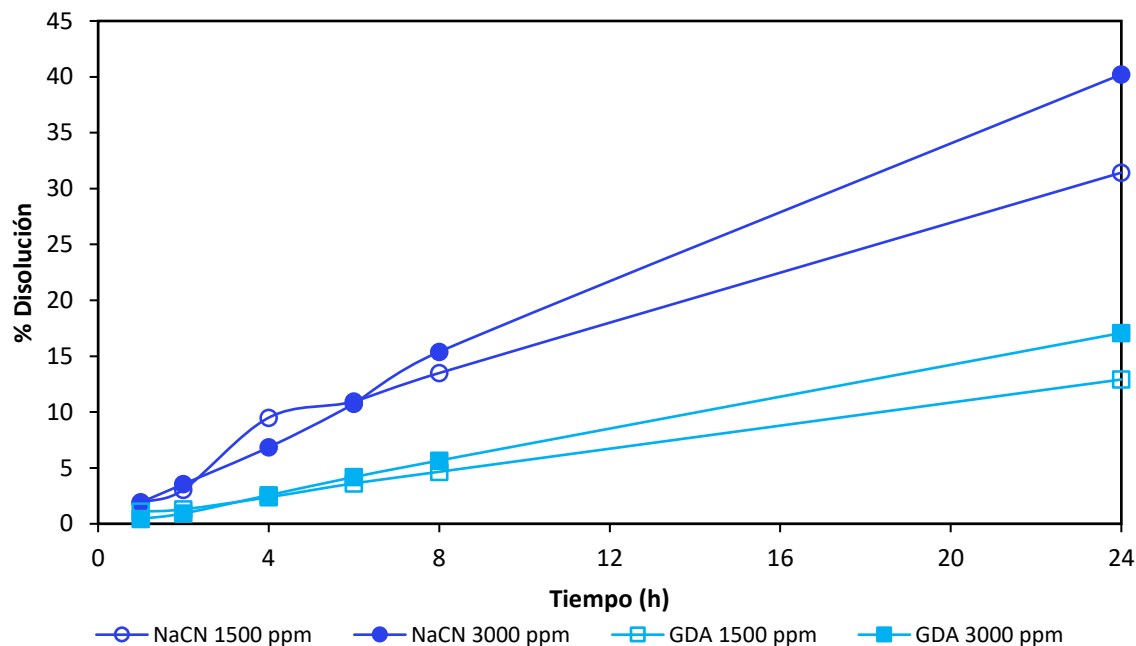


Figura 39. Cinética de disolución de cobre a 25°C, pH=13, velocidad de rotación 300 rpm.

Tabla 15. Análisis comparativo del efecto de la concentración en el porcentaje de disolución de Au, Ag y Cu.

Metal	Concentración del reactivo (ppm)			
	1500		3000	
	NaCN	GDA	NaCN	GDA
Au	47.88	22.75	60.87	25.81
Ag	52.65	22.05	73.05	25.42
Cu	31.42	12.92	40.22	17.08

5.2 Efecto del pH de la solución

Para evaluar el efecto de pH, se realizaron pruebas a un pH de 11, con el objetivo de comparar lo reportado por Li y col. (2022), quienes concluyeron que el pH óptimo para la disolución de oro con el reactivo alternativo NESGL es de 11 y que un aumento en éste resulta perjudicial. La concentración se fijó en 3000 ppm, ya que es la concentración con la que se observó una mayor disolución para NaCN.

Las pruebas a pH de 11 se realizaron por un tiempo de 48 horas, sin embargo, se tomaron muestras también a las 24 horas con el fin de comparar los resultados de las pruebas anteriores a pH de 13.

Los resultados de las disoluciones de oro, plata y cobre se muestran en las Figuras 40, 41 y 42, respectivamente. En algunos casos no fueron detectados la plata y el cobre, ya que la cantidad disuelta de cada uno fue menor al límite detectable por EAA (Tabla 5).

Para el oro (Figura 40), durante las primeras 8 horas se observó una mayor disolución con cianuro, sin embargo, a partir de 24 horas y hasta el final de la prueba, se tuvo un cambio en este comportamiento, puesto que se disuelve una mayor cantidad con GDA (57.70 %) que con cianuro (40.47 %). Este mismo comportamiento fue observado por Li y col. (2022), en pruebas de lixiviación de una lámina de oro con un reactivo alternativo (NESGL) y con cianuro bajo las mismas condiciones, únicamente que ellos reportaron ese cambio a partir de las 24 horas de disolución (Figura 8).

En el caso de la plata (Figura 41) se observó una mayor disolución del metal a partir de las 24 horas de reacción con el reactivo GDA que con cianuro puro, incluso se obtuvo una mayor disolución (60.14 %) de este metal que la que se logró de oro.

Para la disolución de cobre (Figura 42), no se detectó por la técnica de EAA antes de las 24 horas con GDA y 28 horas con cianuro, razón por la que se muestran resultados a partir de 24 horas. Para este metal la extracción fue mayor con cianuro hasta las 32 horas de reacción, sólo al término de la prueba fue mayor con GDA (34.93 %) que con cianuro (30.92 %).

En la Tabla 16 se presentan los resultados de las disoluciones de los tres metales (Au, Ag y Cu) con los dos valores de pH empleados (11 y 13) a un tiempo de 24 horas y con una concentración de 3000 ppm; como se muestra, con el reactivo GDA a las 24 horas con un pH de 11 se logra una disolución de oro del 34.51 %, mientras que a un pH de 13 de 25.81 %, de modo que la disminución del pH efectivamente supone una mejora en la extracción de oro, tal como fue señalado por Li y col. (2022). Por el contrario, con cianuro, en 24 horas a un pH de 11 se extrae 25.20 %, mientras que a un pH de 13 se logra una disolución del 60.87

%, esto se atribuye más bien a que se ve afectada la cinética de disolución con NaCN a un pH de 11.

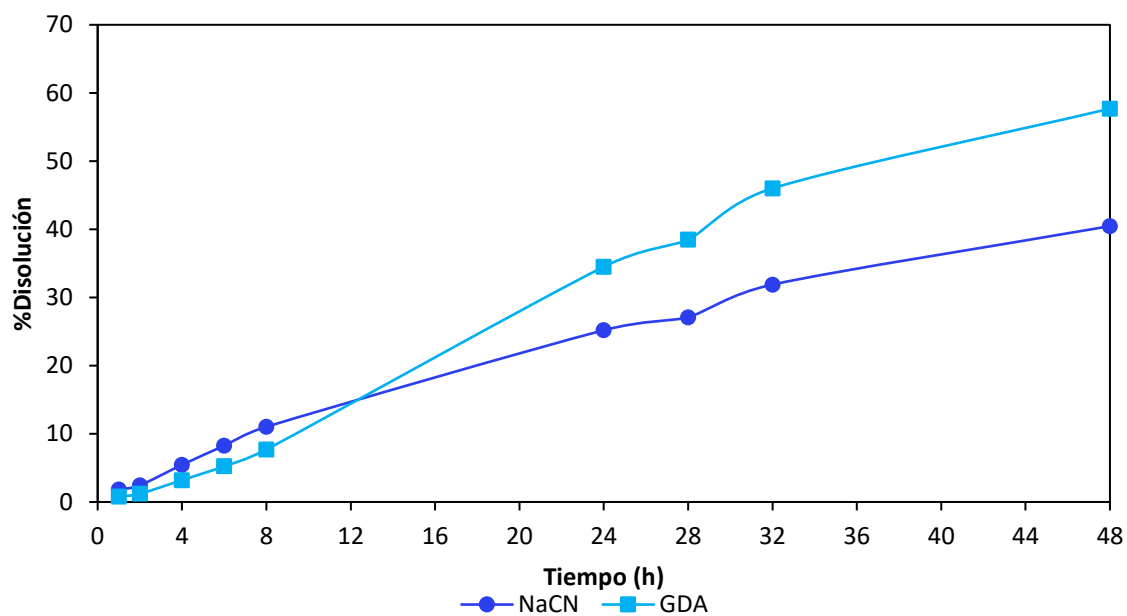


Figura 40. Cinética de disolución de oro a 25°C, pH=11, [NaCN]= [GDA]= 3000 ppm, velocidad de rotación 300 rpm.

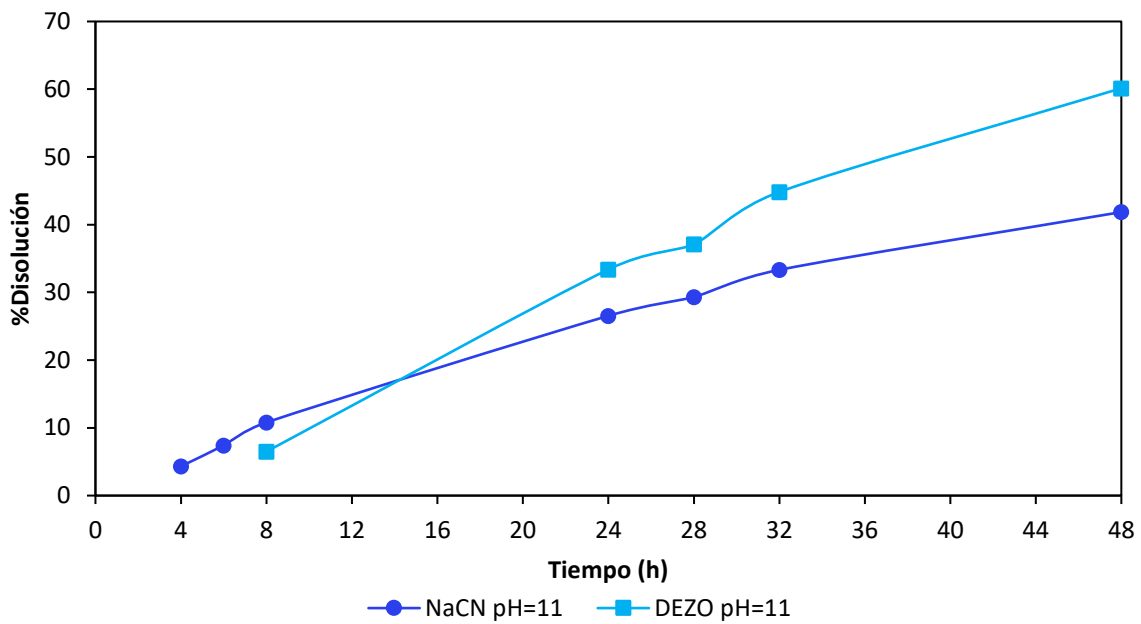


Figura 41. Cinética de disolución de plata a 25°C, pH=11, [NaCN]= [GDA]= 3000 ppm, velocidad de rotación 300 rpm.

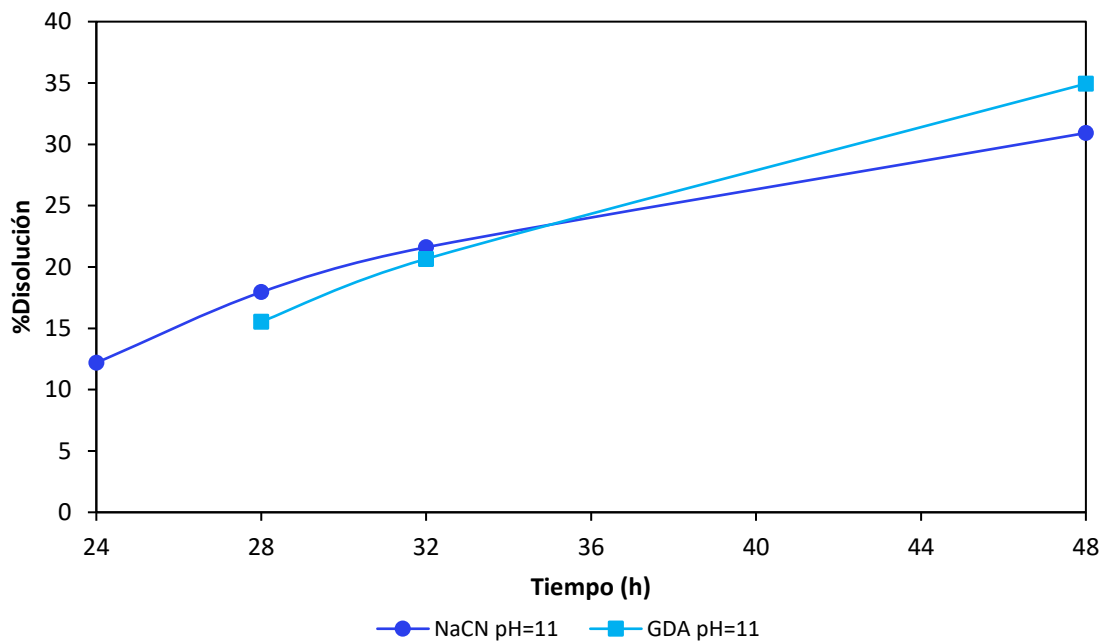


Figura 42. Cinética de disolución de cobre a 25°C, pH=11, [NaCN]= [GDA]= 3000 ppm, velocidad de rotación 300 rpm.

Tabla 16. Análisis comparativo del efecto del pH de la solución en el porcentaje de disolución de Au, Ag y Cu.

Metal	t= 24 h				t= 48 h	
	pH=11		pH= 13		pH=11	
	NaCN	GDA	NaCN	GDA	NaCN	GDA
Au	25.20	34.51	60.87	25.81	40.47	57.70
Ag	26.54	33.39	73.05	25.42	41.85	60.14
Cu	12.19	<L.D.	40.22	17.08	30.92	34.93

En definitiva, a pesar de que el reactivo GDA haya disuelto más oro que NaCN con un pH de 11 en un tiempo de 48 horas, el porcentaje extraído (57.70 %) es casi el mismo que el logrado con NaCN a un pH de 13 (60.87 %) en un menor tiempo (24 horas). Por lo que la ventaja extractiva de GDA a pH de 11 es aparente, si no se considera el aspecto cinético. Con los resultados de la caracterización mostrados en el capítulo 2 se determinó que el reactivo GDA contiene cianuro, aunque en una menor cantidad que cuando se tiene NaCN puro, en consecuencia, era de esperarse una menor disolución de oro con GDA.

Finalmente, con el objetivo de evaluar si la menor disolución de oro anteriormente mencionada se trata de la disponibilidad de NaCN en el reactivo GDA o únicamente de un factor cinético, se decidió realizar las mismas pruebas incrementando la concentración de GDA a 15 000 ppm, esto considerando una relación de 1:5 de cianuro en GDA con respecto a NaCN, basado en los resultados de caracterización del reactivo. Las pruebas se realizaron empleando soluciones de GDA con valores de pH de 11 y 13.

Los resultados de disolución de oro se muestran en la Figura 43, como puede observarse, nuevamente se obtiene una mayor disolución de este metal cuando se disminuye el pH de 13 (24.30 % disolución de Au) a un valor de 11 (32.72 % disolución de Au). Con la finalidad de comparar estos resultados con respecto a los obtenidos en las pruebas anteriores en las que la concentración de ambos reactivos (GDA y NaCN) fue de 3000 ppm y verificar si la menor disolución de Au se debía a la disponibilidad de cianuro en GDA, se presenta un comparativo en la Figura 44, en donde se muestra que la mayor disolución de este metal

sigue siendo la obtenida con NaCN a un valor de pH de 13 (60.87 %), misma que puede ser alcanzada utilizando GDA a un pH de 11, aunque cinéticamente más lento; sin embargo, como se observa, incrementar la concentración de GDA hasta 15 000 ppm tuvo más bien un efecto negativo, pues no se logra una mejor disolución, únicamente con un pH de 11 alcanza una disolución cercana a la obtenida con la solución de 3000 ppm de GDA a un pH de 13. Este efecto negativo podría deberse a la presencia de impurezas en el reactivo, ya que al ser mucho mayor la concentración de GDA, es también mayor la cantidad de impurezas. Cabe mencionar que las soluciones de 15 000 ppm de GDA se tornaron turbias desde su preparación (Figura B1, Apéndice B) y se observó el asentamiento de partículas de hierro (color oscuras) con el tiempo (Figura B2, Apéndice B).

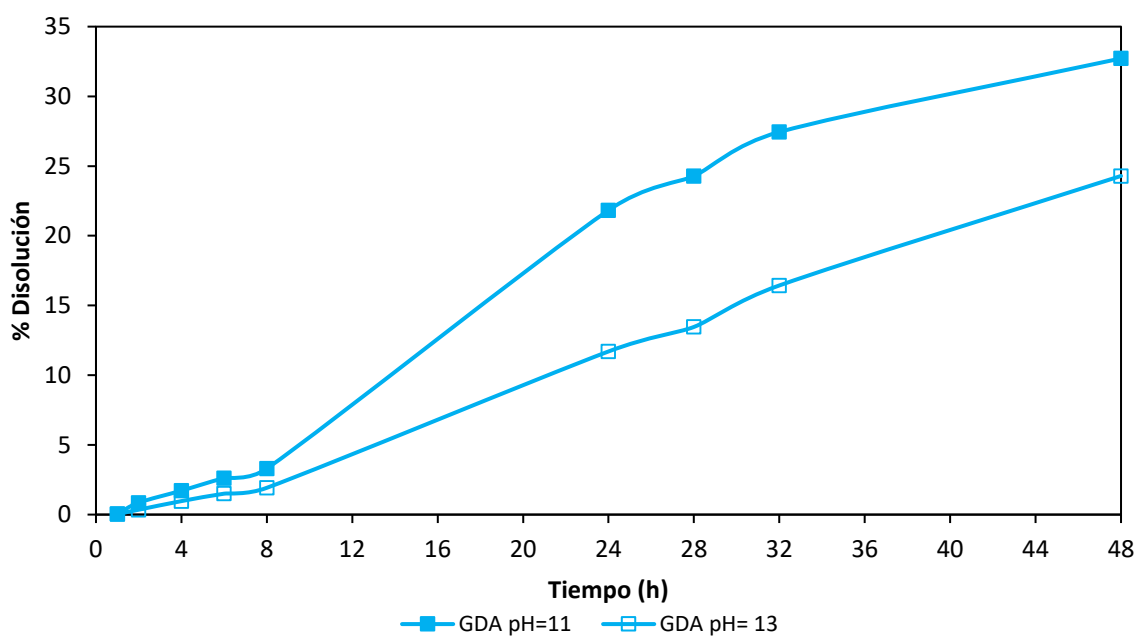


Figura 43. Cinética de disolución de oro a 25°C, [GDA]= 15 000 ppm, pH= 11 y 13, velocidad de rotación 300 rpm.

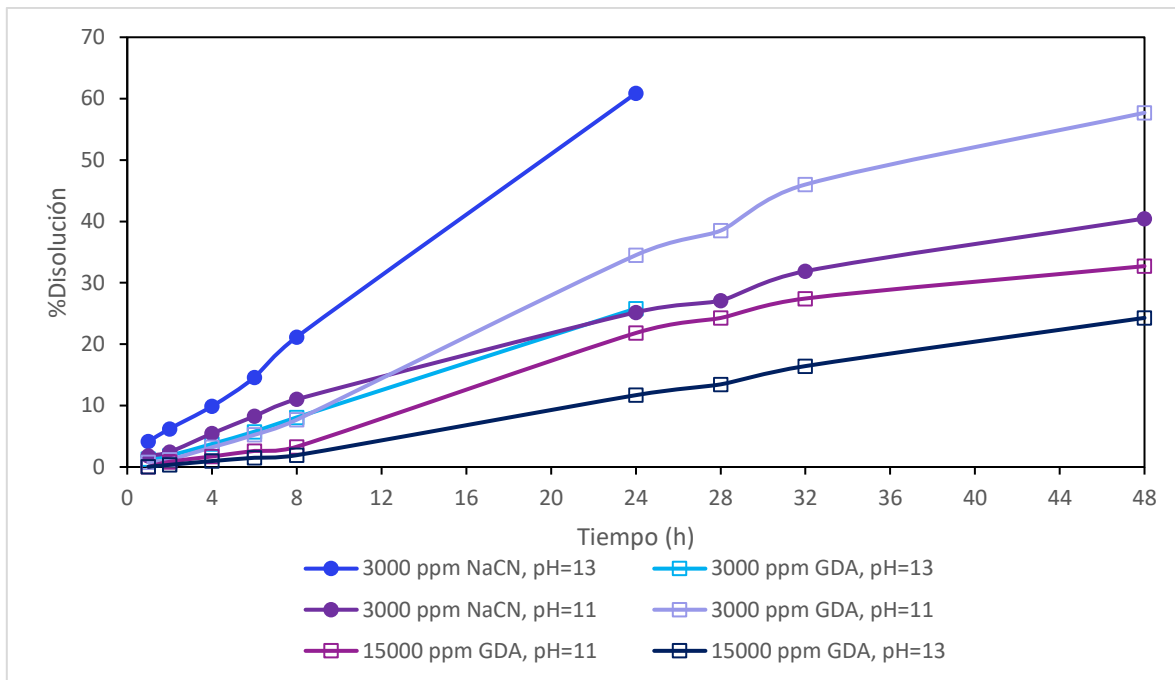


Figura 44. Comparativos de cinéticas de disolución de oro a 25°C, velocidad de rotación 300 rpm.

Con base en lo anterior, se determinó que la menor disolución de oro no fue cuestión de la disponibilidad de cianuro en el reactivo GDA, sino más bien una cuestión cinética; sin embargo, teniendo en cuenta que aún con una menor cantidad de cianuro en GDA, la ventaja extractiva mencionada anteriormente a un pH de 11 bajo la misma concentración de los reactivos, podría aprovecharse en la lixiviación en pilas, donde el tiempo de contacto entre la solución y el mineral asociado al oro puede ser largo, debido a que la solución se filtra lentamente a través de la pila durante semanas. Este enfoque no podría considerarse para lixiviación dinámica, que utiliza sistemas de agitación para mejorar el contacto entre la solución y el mineral, y como consecuencia, un mayor tiempo no sería bueno en términos de los costos operativos del proceso.

5.3 Comportamiento redox de soluciones generadas durante pruebas de disolución de Au con GDA y NaCN

Con el objetivo de profundizar en el comportamiento redox de la especie en solución formada por Au con GDA, y debido a que durante las pruebas electroquímicas mostradas en el apartado 4.5 no se observó la oxidación del oro reducido debido a la baja concentración de oro en solución, se obtuvo un voltamperograma con la solución de concentración de 116.5 ppm Au (Figura 45) obtenida en las pruebas de disolución de oro con GDA. Durante el barrido catódico, se observa la reducción del oro sobre carbón vítreo, así como también la reducción del medio. En el barrido anódico, fue posible observar una señal atribuida a la oxidación del oro (A1) formado en el barrido directo, seguida de lo que se considera es la oxidación del medio (A2). Para confirmar esto, se presenta un comparativo de los voltamperogramas obtenidos en presencia y ausencia de Au (Figuras 46 y 47).

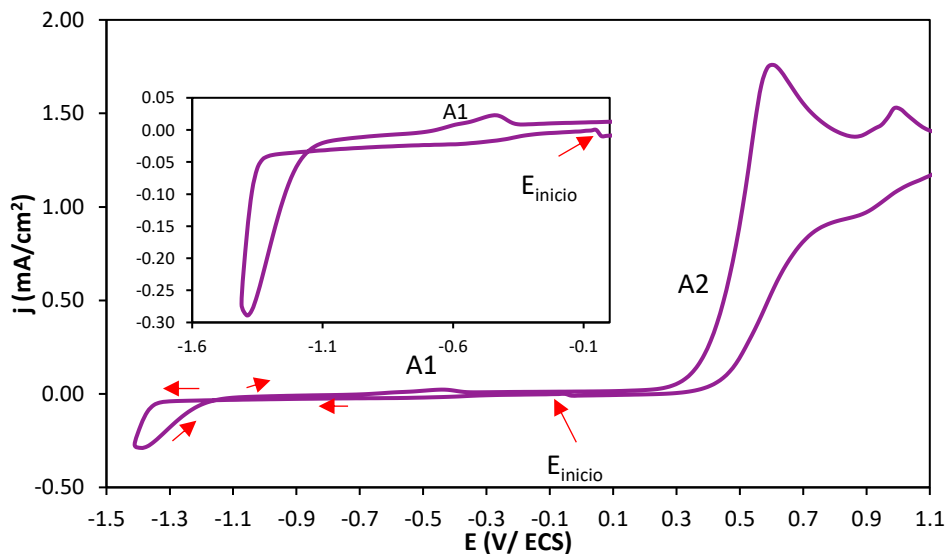


Figura 45. Voltamperograma obtenido con un electrodo de trabajo de carbón vítreo en solución de 116.5 ppm Au(GDA), $T=25^{\circ}\text{C}$, velocidad de barrido de 10 mV/s. El inserto muestra una ampliación de la zona de reducción.

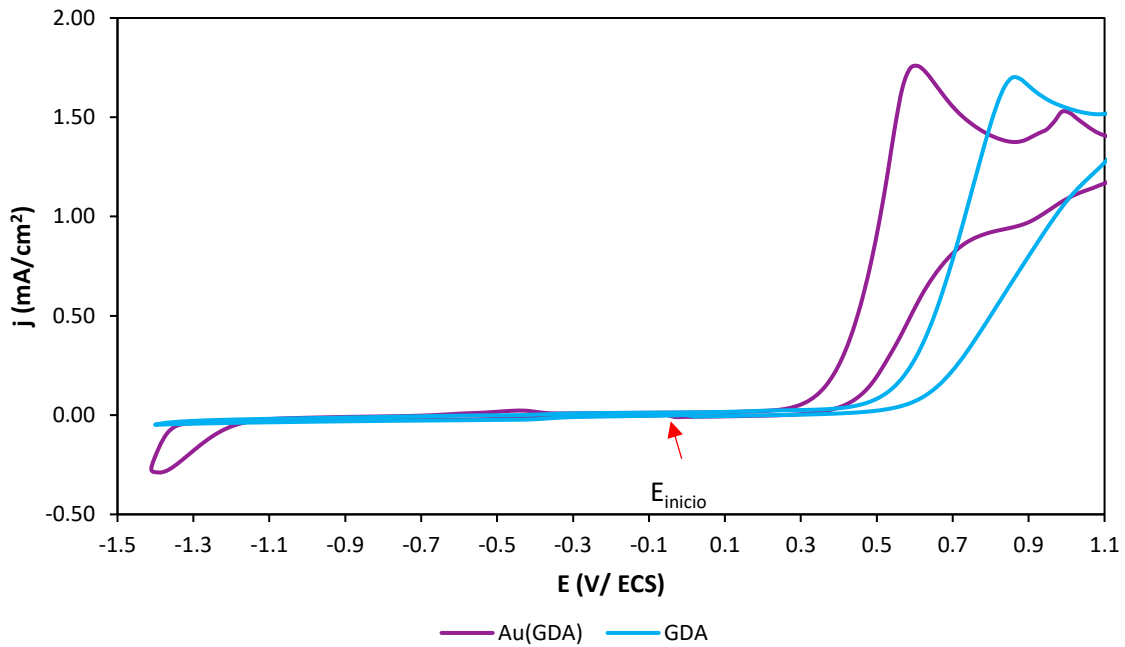


Figura 46. Voltamperogramas obtenido con electrodo de trabajo de carbón vítreo en solución de 3000 ppm de GDA en presencia y ausencia de Au, $T=25^{\circ}\text{C}$, velocidad de barrido de 10 mV/s.

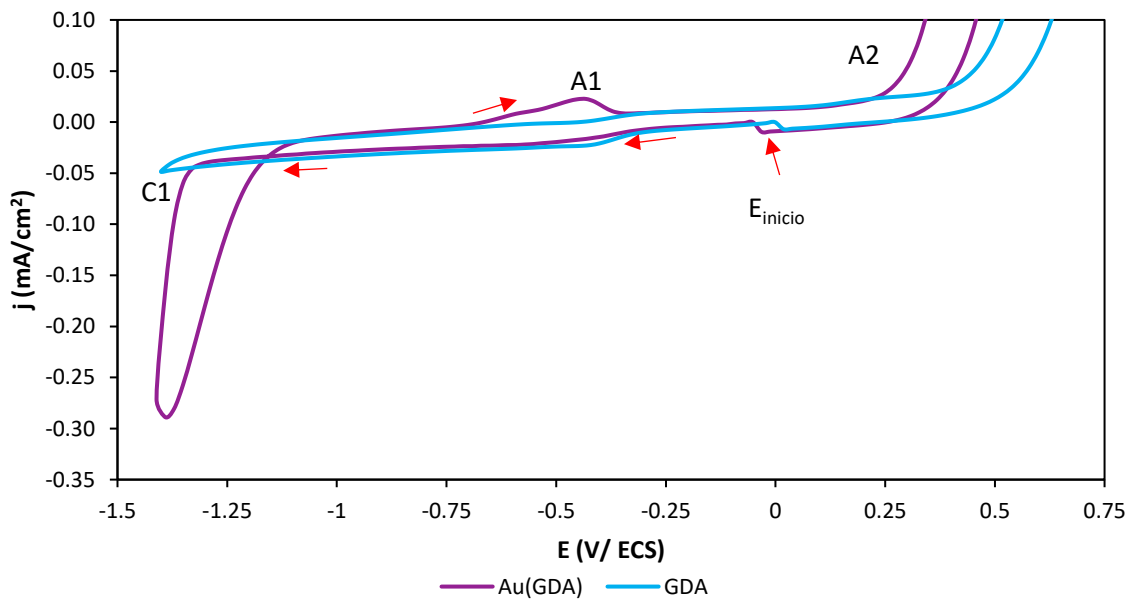


Figura 47. Ampliación de la zona de reducción de los voltamperogramas mostrados en la Figura 44.

En la Figura 47, se pone evidencia que a potenciales más positivos que -1.4V la reducción del medio es la reacción predominante por ello el comportamiento de ambos

voltamperogramas es semejante en esta zona de potencial. A partir de -1.4V se tiene la reducción de Au (C1), lo cual además es denotado por la mayor densidad de corriente en el barrido inverso. Por otra parte, se observa que la oxidación del medio (A2) ocurre a un menor sobrepotencial una vez que se oxida el depósito de Au.

Con la finalidad de comparar con respecto al complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ con una concentración de 3000 ppm NaCN , se obtuvo el voltamperograma con la solución de este complejo con concentración de 72.5 ppm Au (Figura 48). Durante el barrido catódico es posible observar la reducción del oro sobre la superficie de carbón vítreo al igual que la reducción del medio, y durante el barrido anódico se observó una señal que se atribuye a la oxidación del oro (A1) obtenido en el barrido catódico, posteriormente la oxidación del medio. Con la finalidad de corroborar esto, se presenta también un comparativo de los voltamperogramas obtenidos en presencia y ausencia de Au (Figuras 49 y 50).

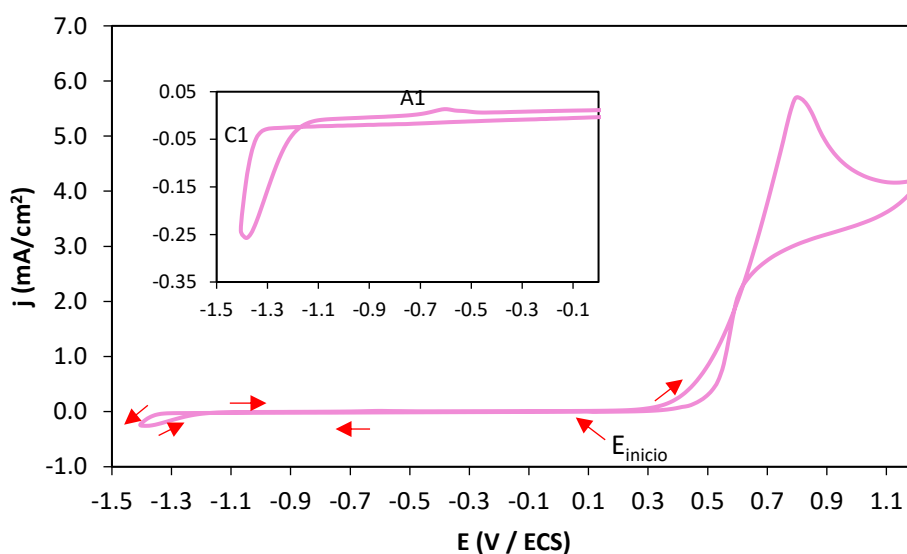


Figura 48. Voltamperograma obtenido con un electrodo de trabajo de carbón vítreo en solución de $72.5\text{ ppm } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $T=25^\circ\text{C}$, velocidad de barrido de 10 mV/s . El inserto muestra una ampliación de la zona de reducción.

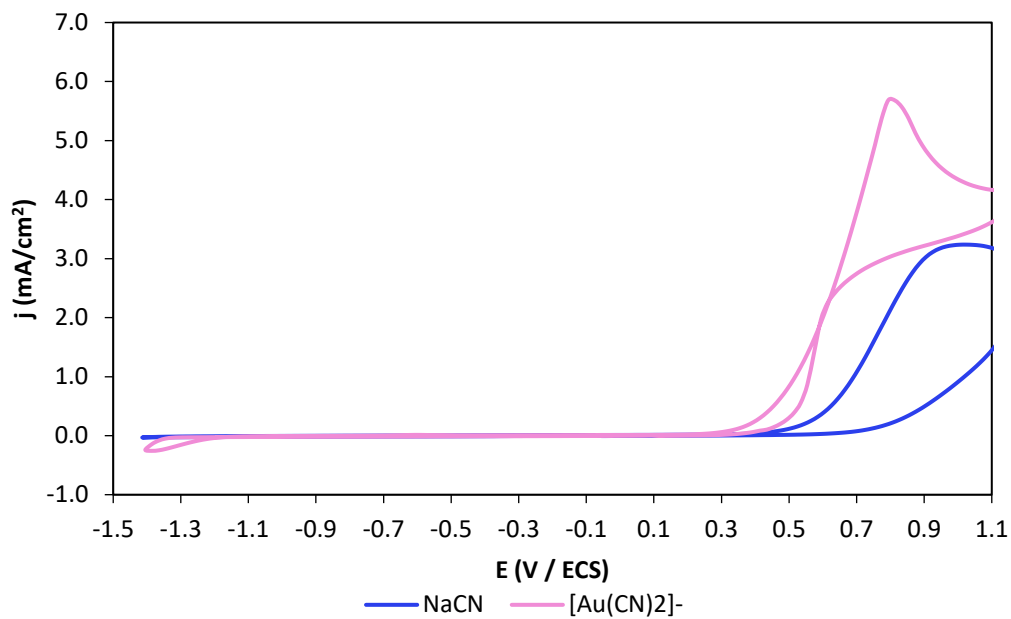


Figura 49. Voltamperogramas obtenido con electrodo de trabajo de carbón vítreo en solución de 3000 ppm de NaCN en presencia y ausencia de Au, $T=25^{\circ}\text{C}$, velocidad de barrido de 10 mV/s.

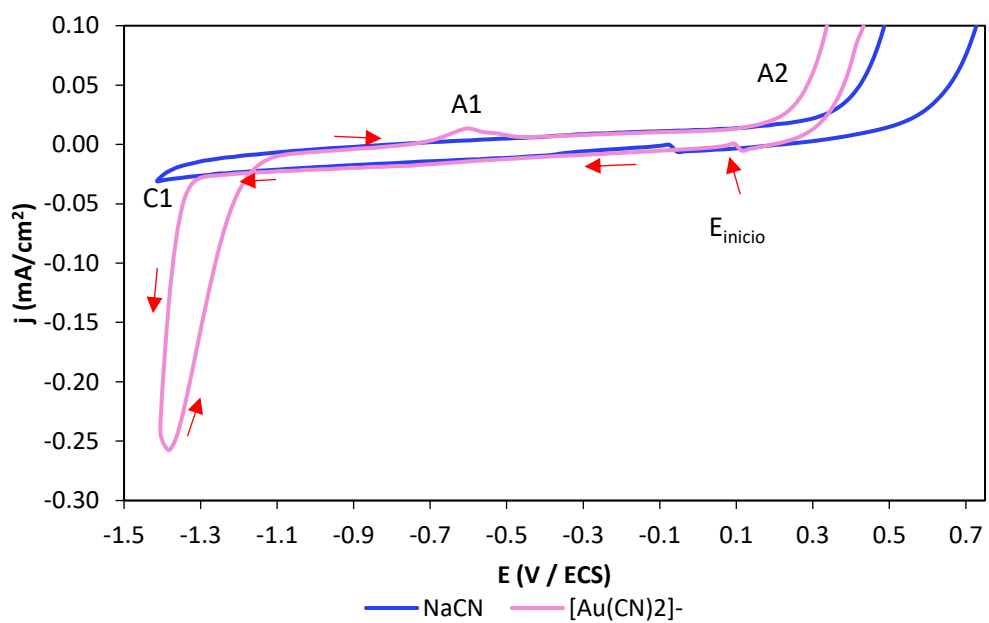


Figura 50. Ampliación de la zona de reducción de los voltamperogramas mostrados en la Figura 47.

En la Figura 50 se evidencia que, para este sistema, a potenciales más positivos que -1.35 V el comportamiento de ambos voltamperogramas es semejante en esa zona de potencial, por lo que la reducción del medio es la reacción que predomina, mientras que a partir del potencial -1.35 V la reacción predominante es la reducción de Au, además, de esta forma se confirma que el pico (A1) es debido a la oxidación del oro seguida de la oxidación del medio que ocurre también a un menor sobrepotencial una vez que se oxida el oro depositado (A2).

Finalmente, con el objetivo de comparar el comportamiento de la especie formada por oro y el reactivo GDA con respecto al complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, se presenta en la Figura 51 un comparativo de los voltamperogramas de ambas especies. Tal como se observa, sobre la superficie de carbón vítreo, la reducción del oro tiene lugar prácticamente al mismo potencial en ambas soluciones (pico C1), mientras que la oxidación del oro (pico A1) en la solución de cianuro comienza en -0.72 V donde se visualiza el incremento en la densidad de corriente, mientras que en la solución de GDA este se desplaza e inicia en -0.65 V.

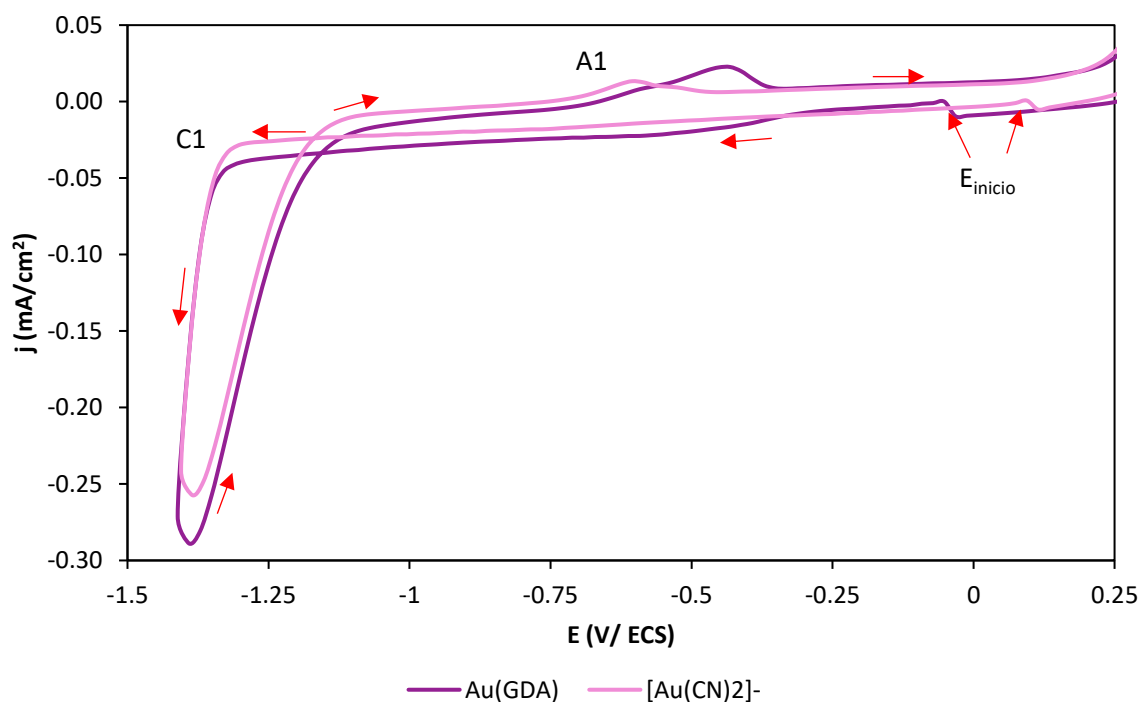
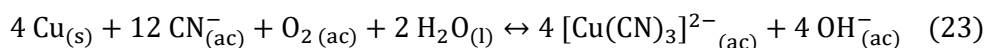
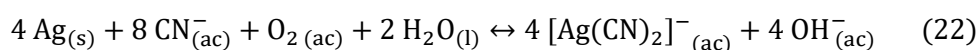
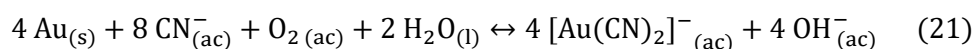


Figura 51. Voltamperogramas obtenidos con un electrodo de trabajo de carbón vítreo en soluciones de 72.5 ppm $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y 116.5 ppm Au(GDA), $T=25^\circ\text{C}$, velocidad de barrido de 10 mV/s.

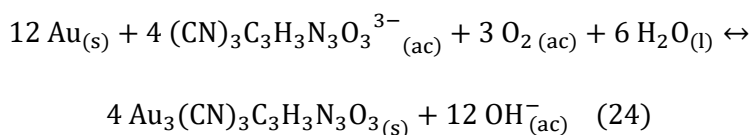
Finalmente, esta evaluación permitió observar que el comportamiento de ambas especies es muy similar, lo que está respaldado una vez más por el hecho de que el reactivo GDA contiene cianuro.

5.4 Reacciones de disolución de oro con reactivo GDA y NaCN

En el caso de las soluciones de cianuro, se sabe que, de acuerdo con el contenido de las piezas metálicas, las principales reacciones que ocurren son las siguientes:



De acuerdo con los resultados previos que muestran que el reactivo GDA contiene cianuro, las reacciones que ocurren se tratarían de las mismas. Sin embargo, considerando la estructura propuesta por los fabricantes, con fórmula $\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}_3$, se ha reportado (Zhang y col, 2022; Gui y col. 2023), que la reacción de disolución de oro con este reactivo seguiría la siguiente estequiometría:



Por una parte, si esta fuera la reacción que ocurre, comparando con la reacción de disolución con cianuro (ecuación 21), sería mayor el consumo que se requeriría del reactivo GDA que el de cianuro: 3 moles Au (591 g) requerirían 1 mol $(\text{CN})_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3^{3-}$ (207.12 g), mientras que para la disolución con cianuro 1 mol Au (197 g) requieren 2 mol de CN^- (52.03 g), entonces 3 moles de Au requerirían 6 mol CN^- que equivalen a 156.06 g, una cantidad menor a la correspondiente de $(\text{CN})_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3^{3-}$. Por lo tanto, aunque el precio del reactivo GDA sea menor, el consumo del reactivo sería mayor. En términos del consumo de oxígeno, este sería el mismo, ya que para 4 moles de oro se requiere 1 mol de oxígeno en la reacción de disolución con GDA y en la reacción con cianuro se tiene exactamente la misma relación.

Por otra parte, en caso de que efectivamente fuera esa la molécula del compuesto activo (aunque realmente no se encontró evidencia de ello y sí, de que es una mezcla de cianuro con otras sales inorgánicas), la estequiometría de la reacción no correspondería a la propuesta anteriormente, debido a que los autores (Zhang y col, 2022; Gui y col. 2023) proponen que el producto sería $\text{Au}_3(\text{CN})_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$, el cual sería insoluble en solución, mientras que en las pruebas realizadas fue posible medir la concentración de oro en solución por EAA y no se observó formación de un producto sólido de oro. Bajo el supuesto que no se formara un sólido, sino un complejo como $[\text{Au}(\text{CN})_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3]^{2-}$ en el caso de que también se formara un complejo con un mol de oro, al igual que sucede con el ion cianuro, la cantidad requerida en términos de masa del reactivo GDA sería mayor y a pesar de ser un reactivo de menor costo, seguiría siendo menos económico que usar NaCN.

En algunas publicaciones, se ha considerado que para la extracción artesanal de oro el GDA podría ser una opción, ya que no tiene las mismas restricciones de venta que el NaCN, pero como se muestra, esto es engañoso, ya que se oferta un reactivo que no corresponde con la realidad. Y más importante aún, representa un riesgo que al igual que NaCN está en relación a la cantidad de reactivo que entre en contacto con soluciones ácidas.

6. GENERACIÓN Y VOLATILIZACIÓN DE HCN A PARTIR DE SOLUCIONES DE GDA

Con el fin de confirmar la presencia de especies de cianuro en el reactivo GDA y su potencial de generación de HCN se realizaron pruebas de acidificación de soluciones de GDA que, de acuerdo con resultados de caracterización anteriores, donde se encontró la presencia de cianuro, conducirían efectivamente a la formación de HCN, especie de interés por su alta peligrosidad.

Así, se evaluó el desprendimiento de HCN con el tiempo (1, 4, 8 y 12 horas) y de acuerdo con lo observado durante las pruebas, efectivamente el acidificar una solución del reactivo GDA a un valor de pH de 1, provoca la volatilización de un gas, que presumiblemente es HCN, ya que pudo ser cuantificado mediante titulación volumétrica con AgNO_3 al ser retenido en un medio alcalino. Los resultados de las pruebas se reportan en términos de g de HCN/g de GDA y se presentan en la Tabla 17, tal como puede observarse, la cantidad de HCN formado se incrementa con el tiempo y aunque no se tiene una tendencia definida, este resultado demuestra que al igual que con cianuro, el reactivo GDA debe mantenerse en condiciones alcalinas para evitar riesgos. Cabe destacar que durante las pruebas se observaron partículas oscuras (Figura 52), que posteriormente fueron identificadas como partículas de hierro, cuyo magnetismo explica por qué quedaban adheridas a la barra magnética empleada para agitación de la solución.

Tabla 17. Desprendimiento de gas HCN a partir de la acidificación de soluciones de GDA.

Tiempo (h)	mg HCN/ g GDA
1	18.14
4	51.84
8	57.02
12	380.00



Figura 52. Barra magnética con partículas negras (Fe) adheridas.

Ahora bien, es importante comparar la cantidad de HCN generado a partir de la acidificación de una solución de GDA con respecto al que se genera de la acidificación de NaCN, razón por la que se evaluó el desprendimiento de HCN con NaCN a un tiempo de 1 hora. Los resultados se presentan en la Tabla 18 y se encontró que el valor registrado de HCN con GDA a 1 hora (18.14 mg HCN/g reactivo) es inferior al obtenido en la prueba en que se utilizó NaCN, en la que se determinó el desprendimiento de 112.8 mg HCN/g reactivo, este valor es 6 veces mayor que el obtenido con GDA, claro está que esto se debe a la menor cantidad de cianuro presente en el reactivo GDA que en el reactivo de cianuro puro.

Tabla 18. Desprendimiento de HCN registrado en prueba de 1 hora, realizada con GDA y NaCN.

Reactivo	mg HCN/ g reactivo
GDA	18.14
NaCN	112.80

Por último, se evaluó también el desprendimiento de HCN en un tiempo de 1 hora variando la relación líquido/sólido (L/S), y de acuerdo con los resultados (Tabla 19), la generación de HCN se favorece significativamente cuando hay un menor volumen de solución interaccionando con el reactivo GDA, es decir, con una menor relación L/S. Esto es de suma relevancia bajo la condición de jales minerales expuestos a drenaje ácido.

De hecho, una de las razones por la que fue importante verificar si se desprendía HCN a partir de la acidificación de soluciones de GDA, es debido a que al realizar el proceso de lixiviación de minerales que contienen oro, el residuo estará impregnado de solución del reactivo GDA, entre estos residuos pueden encontrarse minerales de sulfuro que podrían promover la generación de drenaje ácido de mina, un ejemplo de estos minerales es la pirita (FeS_2), que es un generador de ácido sulfúrico y que al ser el principal mineral de sulfuro asociado al oro su presencia en residuos de lixiviación de este metal es muy probable. La condición ácida de estos residuos impregnados con GDA podrían propiciar la formación de HCN, resultando en un peligro para las comunidades cercanas a donde se realizan estas actividades.

Tabla 19. Efecto de la relación líquido/sólido (L/S) en el desprendimiento de HCN.

Tiempo (h)	pH	L/S	mg HCN/g GDA
1	1	25:1	18.14
1	1	20:1	103.60
1	1	15:1	116.00
1	1	10:1	104.20

6.1 Análisis de cromatografía de líquidos de soluciones generadas en pruebas de volatilización de HCN

En pruebas de caracterización por DRX se encontró la presencia de dos especies de cianuro: cianuro de sodio (NaCN) y cianato de sodio (NaCNO). Dado que se reporta que la toxicidad de NaCNO es mucho menor que la de NaCN, se consideró de relevancia realizar un análisis que permitiera establecer si la sustancia obtenida en las pruebas de desprendimiento de HCN e incluso en las soluciones lixiviantes de GDA, corresponden propiamente al ion CN^- o CNO^- . Con ese propósito fue que se realizó un análisis mediante cromatografía de líquidos.

Las soluciones que fueron analizadas mediante esta técnica, así como su obtención fueron descritas en la Tabla 6 del apartado 2.2.4.

Ahora bien, en la Tabla 20 se resumen los resultados de este análisis. Con base en ello, es posible validar lo observado mediante difracción de rayos X: en el reactivo hay presencia tanto de cianuro como de cianato. Por otro lado, se encontró que en todos los casos con excepción de la solución de lavado obtenida con GDA, hay predominancia de cianuro. Un resultado que no era esperado en lo absoluto es el valor de cianuro medido en la solución remanente de las pruebas de acidificación, si bien en éstas se utilizó una cantidad 5 veces mayor de reactivo, la proporción medida indicaría que todo el reactivo interactuando con el ácido se estaría descomponiendo a cianuro y en menor grado a cianato. Estos resultados muestran que hay un riesgo implícito.

Tabla 20. Resultados de pruebas de cromatografía de líquidos.

Muestra	[GDA] ppm	[CN⁻] Ppm	[CN⁻] ppm	[CNO⁻] ppm
		Valoración con AgNO ₃	Análisis de Cromatografía	
S-GDA	10,000	1000 ^a	1,948.32	535.20
R-GDA	28,571	650 ^b	16,666.50	136.30
L-GDA		394	22.04	381.04

(a) Valores estimados, (b) se produjo turbidez con el método de Rodanina

CONCLUSIONES

No se encontró evidencia de la presencia del compuesto orgánico $C_6N_3H_3O_3Na_3$, mismo que los fabricantes reportan como el principio activo del reactivo GDA. De acuerdo con los resultados, se trata de una mezcla de NaCN con otras sales inorgánicas: Na_2CO_3 , NaCNO, NaCl y Fe. Mediante cromatografía de líquidos se corroboró la presencia de NaCN y NaCNO.

La presencia de cianuro en el reactivo, aunque en menor proporción que cuando se tiene el reactivo NaCN puro, tiene las siguientes consecuencias: comportamiento redox similar de la especie formada por oro con GDA con respecto al del complejo $[Au(CN)_2]^-$ y una disolución de oro menor con GDA que con NaCN, aunque aparentemente en un término de 48 horas se obtiene una mejor extracción con GDA al disminuir el pH a un valor de 11, esto solo muestra que se afecta la cinética de disolución con NaCN, pero no demuestra un mejor desempeño de extracción de Au. Asimismo, la reactividad de los minerales de sulfuro pirita y calcopirita, pareciera ser menor con GDA que con NaCN, pero esto está nuevamente en relación con la menor cantidad de cianuro presente en el reactivo.

El disolver el reactivo GDA en un medio ácido, confirmó la presencia de NaCN como parte de su composición, pues provocó el desprendimiento de HCN, especie que representa un riesgo, y aunque la cantidad de gas HCN generada es menor con GDA que con NaCN (por la menor concentración de esta especie), debe trabajarse igualmente bajo condiciones alcalinas para evitar la formación de este gas.

Así entonces, el reactivo GDA no representa una alternativa de sustitución viable del NaCN y aunque podría aprovecharse en la minería de oro artesanal y a pequeña escala debido a que ellos tienen dificultades para obtener la compra de NaCN en grandes cantidades, se concluye que no es una alternativa de sustitución de cianuro, ya que la reducción de riesgo, está en relación con el menor contenido de cianuro en el reactivo, pero esto está igualmente en correlación con una menor extracción de Au.

REFERENCIAS

- Aylmore M.G. (2016). Capítulo 27-Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. *Gold Ore Processing (Segunda Edición)*, Elsevier, pp 447-484.
- Barbosa-Filho O, Monhemius AJ. (1994). Leaching of gold in thiocyanate solutions part 3: rates and mechanism of gold dissolution. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*; 103:C117e25.
- Bard A. J., Parsons R., Jordan J. (1985) Standard potentials in aqueous solution. *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, 834pp.
- Bashir S., Liu J. (2015). Capítulo 3-Nanocharacterization. *Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable*, Elsevier, pp 117-180.
- Beyuo M., Abaka-Wood G. B., Asamoah R. K., Kabenlah A, Amankwah R. K. (2016). A Comparative Study of Sodium Cyanide and Jinchan™ Gold Leaching Reagents: A Case Study at Goldfields Ghana Limited, 4th UMaT Biennial International Mining and Mineral Conference: 195-199.
- Cámara Minera de México. (2022). Informe Anual CAMIMEX 2022.
- Döbelin N., Kleeberg R. (2015). Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of Applied Crystallography*, 48: 1573-1580.
- Dobrosz-Gómez I., Ramos B., GilPavas E., Gómez M., (2017). Kinetic study on HCN volatilization in gold leaching tailing ponds. *Minerals Engineering*, 110: 185-194.
- EPA (Environmental Protection Agency), (2000). Managing Cyanide in metal finishing. Disponible en <https://www.epa.gov/>, consultado el 14 de mayo de 2024.
- Finkelstein N.P., Hancock R.D. (1974). A New Approach to the Chemistry of Gold. *Gold Bull*, 7: 72-77.
- Free M. (2013). *Hydrometallurgy: fundamentals and applications*. Ed. Wiley. 432pp.

- Gönen N., Kabasakal O.S., Özdil G. (2004). Recovery of cyanide in gold leach waste solution by volatilization and absorption. *Journal of Hazardous Materials*, 113: 231-236.
- Gui Q., Fu L., Hu Y., Di H., Liang M., Wang S., Zhang L. (2023). Gold extraction using alternatives to cyanide: Ultrasonic reinforcement and its leaching kinetics. *Minerals Engineering*, 191: 107939.
- Hilson G., Monhemius A. (2005). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*, 14: 1158-1167.
- Huang C., Kerr P. (1960). Infrared study of the carbonate minerals. *The American Mineralogist*. Vol. 45.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) (2021). Estimación de las emisiones y liberaciones de mercurio al medio ambiente debidas a la minería de oro artesanal y de pequeña escala en México. 159pp.
- Johnson C.A. (2014). The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. *Applied Geochemistry*, 57: 194-205.
- Kirk D., Foulkes F., Graydon W. (1978). A study of anodic dissolution of gold in aqueous alkaline cyanide. *Journal of The Electrochemical. Society*, 125: 1436-1443.
- Kirk D., Foulkes F., Graydon W. (1979). Electron Stoichiometry of Anodic Dissolution of Gold in Aqueous Alkaline Cyanide. *Journal of The Electrochemical. Society*, 126: 2287-2288.
- Korte G, Coulston F. (1995). From single-substance evaluation to ecological process concept: the dilemma of processing gold with cyanide. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 32: 96-101.
- Li Q., Dong S., Zhang Y., Xu R., Yang Y., Jiang T. (2022). Electrochemical behavior of gold dissolution with a novel eco-friendly synthetic gold lixiviant. *Minerals Engineering*; 191: 107961.
- Lin-Vien D., Colthup N., Fateley W., Grasselli J. (1991). *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press. 503pp.

- Liu Z., Guo X., Tian Q., Zhang L. (2022). A systematic review of gold extraction: Fundamentals, advancements and challenge toward alternative lixivants. *Journal of Hazardous Materials*; 440: 129778.
- Logsdon M., Hagelstein K., Mudder T. (1999). The management of cyanide in gold extraction. Ottawa: International Council on Metals and the Environment Publications.
- Ludwing C., Jansen M. (2012). Exploring the route to 1,3,5-Triazine-2,4,6-triisocyanate ($C_6N_6O_3$), a hydrogen-free molecular precursor for polymeric C-N-(O) materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*.
- Marsden J. O., House I. C. (2006). The Chemistry of Gold Extraction (2° ed.). Society for Mining Metallurgy & Exploration. 651pp.
- Matsuo T., Suga H., Seki S. (1968). Thermodynamic Properties and Phase Transitions of Sodium Cyanide Crystal. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41: 583-592.
- Millar S. (2012). Tips and Tricks for the Lab: Growing Crystals Part 3. Disponible en https://www.chemistryviews.org/details/education/2532131/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_3/, consultado el 10 de enero de 2023.
- Mkma A., (2019). Investigation of Environmental and Health Impact of the Gold Dressing Agent (GDA) Used for Gold Extraction.
- Monga I., Paul V., Muniyasamy S., Zinyemba O. (2022). Green Synthesis of Sodium Cyanide Using Hydrogen Cyanide Extracted under Vacuum from Cassava (*Manihot esculenta Crantz*) Leaves. *Sustainable Chemistry*, 3: 312-333.
- Monhemius A.J. (1987) Recent advances in the treatment of refractory gold ores. Department of Mineral Resources Engineering Royal School of Mines, Imperial College of Science and Technology, pp 280-302.
- Moran R. (1998). Cyanide uncertainties: observations on the chemistry, toxicity, and analysis of cyanide in mining-related waters. Washington: Mineral Policy Center. MPC issue paper no. 1

- MSDS DEZO document. (2018). DEZO. Recuperado 28 de octubre de 2022, de <http://www.dezo.hk/msds-document.htm>
- Nandiyanto A., Oktiani R., Ragadhita R. (2019) How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*; 4: 97-118.
- Nicol M.J. (1980). The anodic behaviour of gold. I. Oxidation in acidic solutions. *Gold Bull*, 13: 46-55.
- Nicol M.J., Fleming C.A., Paul R.L. (1987) Capítulo 15- The Chemistry of the Extraction of Gold. The extractive metallurgy of gold in South Africa (Vol. 2), South African Institute of Mining and Metallurgy, pp 831-965.
- Organización Mundial de la Salud (2013). Mercury exposure and health impacts among individuals in the artisanal and small-scale gold mining (ASGM) community.
- Prabhakaran M., Prabakaran A., Srinivasan S., Gunasekaran S. (2014) Density functional theory studies on molecular structure, vibrational spectra and electronic properties of cyanuric acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.
- Reyes-Cruz V., Ponche-de-León I., González I., Oropeza M. (2002). Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions. *Hydrometallurgy*; 65: 187-203.
- Silverstein, R., Webster F., Kiemle D. (2005). Spectrometric identification of organic compounds. 7^o Ed. John Wiley & Sons, Inc. 550pp.
- Smith, B. (1998). Infrared Spectral Interpretation. A systematic approach. CRC Press. 304pp.
- Soldán P., Pavonic M., Boucek J. y Kokes J. (2001). Baia Mare Accident – Brief Ecotoxicological Report of Czech Experts. *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 49: 255-261.
- Ubal dini S, Fornari P, Massidda R, Abbruzzese C. (1997). An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy*, 48: 113-24.

Yannopoulos J.C. (1991). *The extractive metallurgy of gold*. EUA: Van Nostrand Reinhold, 284pp.

Zhang Y., Cui M., Wang J., Liu X. (2022a). A review of gold extraction using alternatives to cyanide: focus on current status and future prospects of the novel eco-friendly synthetic gold lixiviants. *Minerals Engineering*; 176: 107336.

Zhang Y., Cui M., Qiao S., Liu X., Lyu X. (2022b). Extraction of gold from a gold concentrate using a lixiviant synthesized by a roasting process. *Hydrometallurgy*; 211: 105874.

Zoski C. (2007). *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, 935pp.

APÉNDICE

A. Balance de masa de Au, Cu, Ag y Zn en solución madre a partir de las soluciones generadas a partir de la disolución de piezas metálicas en NaCN.

Tabla 21. Resultados de análisis químico de las soluciones residuales de cada disolución de piezas de oro en 5 g/L NaCN, agitación 300 rpm, pH= 13.

Prueba	Volumen final (L)	Tiempo (h)	Au (ppm)	Au (mg)	Cu (ppm)	Cu (mg)	Ag (ppm)	Ag (mg)	Zn (ppm)	Zn (mg)
1	0.080	2	141	11.28	80.6	6.45	6	0.48	21	1.68
2	0.025	24	2435	60.87	1700	42.5	78.3	1.96	490	12.25
3	0.170		2112	359.04	869.2	147.76	91.2	15.50	175.2	29.78
4	0.070		2610	182.70	1353	94.71	160	11.20	255	17.85
5	0.075		2450	183.75	1013	75.97	144	10.80	207	15.52
Total	0.420 L			-	798 mg	-	367.5 mg	-	40 mg	-

B. Soluciones 15 g GDA/L empleadas en pruebas de evaluación de desempeño de disolución de oro.



Figura 53. Soluciones con concentración de 15 000 ppm GDA, izquierda con un pH= 13 y derecha con un pH= 11

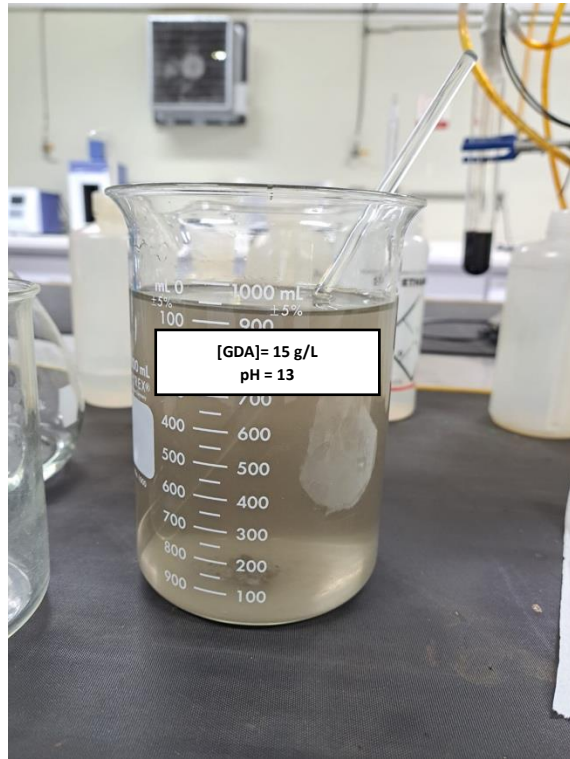


Figura 54. Asentamiento de partículas de hierro en solución de 15000 ppm GDA, pH= 13.