

Determinación de los factores que influyen en la recuperación de Oro y Plata de soluciones del proceso de cianuración mediante Electrocoagulación, aplicando diseño de experimentos 2³

GARCÍA-CARRILLO, María Cristina*†, PARGA-TORRES, José Refugio', MORENO-CASILLAS, Héctor Aurelio y PAREDES-SOTO, Jesús

Instituto Tecnológico de la Laguna
Instituto Tecnológico de Saltillo

Recibido Julio 29, 2016; Aceptado Septiembre 18, 2016

Resumen

El proceso convencional para la producción de oro y plata es la cianuración. El uso de soluciones acuosas de cianuro recibe mucha atención, pues el proceso resulta ser económico, eficiente y de fácil control. Se han estudiado y utilizado diversos procesos para la recuperación de oro y plata poscianuración; y la electrocoagulación (EC) aparece como una novedosa y prometedora alternativa. La metodología experimental utilizada en la presente investigación se enfocó en la aplicación del proceso de EC a muestras industriales de soluciones del proceso de cianuración. Para la realización se utilizó un diseño de experimentos factorial 2^k, designándose tres factores de estudio: pH de la solución, reactivo acidificante empleado, y material de los electrodos. Las soluciones fueron analizadas pre- y postelectrocoagulación, y los resultados fueron examinados mediante el software Minitab 17; para determinar estadísticamente los factores que influyen en la recuperación de oro y plata mediante EC, y así poder concluir, con qué valores de los parámetros probados, se logra la mayor eficiencia en la remoción de dichos metales.

Electrocoagulación, Cianuración, Diseño Experimental

Abstract

The conventional process for the production of gold and silver is the cyanidation. The usage of aqueous cyanide solutions gets plenty of attention, since it is economically viable, efficient, and easy to control. Various processes have been used for the recovery of gold and post-cyanidation; and using electrocoagulation (EC) appears to be a promising and innovating alternative. The experimental methodology used in this research was focused in applying the process of electrocoagulation to industrial samples of that were preciously treated with the cyanidation process. In order to perform EC on the samples an experimental factorial design 2^k was used, designating three factors: pH of the solution, acidifying reactant employed, and the material of the electrode. The solutions were analysed before and after electrocoagulation, and the data was examined using the Minitab 17 software in order to statistically determine the factors that influence in the recovery of gold and silver using EC; hereby being able to conclude which of the tested parameters values achieves the greatest efficiency in the recovery of these precious metals.

Electrocoagulation, Cyanidation, Experimental Design

Citación: GARCÍA-GUZMÁN, José Miguel, ACEVEDO-ARANDA, Rogelio, ORTEGA-HERRERA, Francisco Javier y GONZÁLEZ-PONCE, María del Refugio. Determinación de los factores que influyen en la recuperación de Oro y Plata de soluciones del proceso de cianuración mediante Electrocoagulación, aplicando diseño de experimentos 2³. Revista de Energía Química y Física 2016, 3-8: 40-49.

*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: mcgarciac@correo.itlalaguna.edu.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor

Introducción

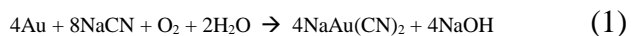
Muchos de los procesos que en la actualidad se utilizan para extraer y recuperar oro y plata a partir de concentrados minerales, están basados en técnicas que se han conocido o fueron establecidas hace ya algunos siglos.

Concentración gravimétrica, amalgamación, lixiviación con cianuro, cloración, precipitación (o cementación) con zinc y adsorción sobre carbón activado son algunos de los procesos que han sido empleados por más de 100 años, y la combinación de estos continúa en la actualidad siendo la base del proceso de extracción de oro y plata.

La predominancia de la cianuración como principal proceso de extracción de oro desde fines del siglo XIX, y la aceptación comercial de otros importantes procesos hidrometalúrgicos lixiviación en pilas y adsorción sobre carbón activado en los años de 1970 a 1980 —, divide la historia de la extracción del oro en cuatro eras principales:

- Precianuración: antes de 1888.
- Cianuración: 1889 – 1971.
- Desarrollo tecnológico: 1972 – 2000.
- Inicio del siglo XXI.

La reacción más aceptada para explicar el fenómeno de la disolución del oro en soluciones de cianuro es la Reacción de Elsner:



La disolución del oro ocurre a través de una serie de reacciones electroquímicas en las cuales el oxígeno se reduce en una parte de la superficie metálica (zona catódica), mientras que el metal se oxida (en la zona anódica).

De acuerdo a esta reacción, a bajas concentraciones de cianuro, la tasa de disolución del oro es función de la concentración de cianuro; mientras que a altas concentraciones de cianuro, la tasa de disolución es función de la concentración de oxígeno.

La reacción de disolución del oro es una reacción heterogénea que es controlada por la difusión de las dos especies que reaccionan (O_2 y CN^-) a través de la capa límite de Nernst. La tasa de disolución del metal se incrementa linealmente con el incremento de la concentración de cianuro hasta que se alcanza una tasa de disolución máxima después de la cual hay un ligero efecto de retroceso. La tasa de disolución es normalmente controlada por transporte de masa en soluciones de cianuro, con una energía de activación de 8 a 20 KJ/mol.

La formación de precipitados sobre la superficie de los granos de oro es un factor importante que determina la cinética de la lixiviación y de igual manera la plata sigue un proceso similar. El proceso utilizado en la presente investigación para la recuperación de oro y plata es la Electrocoagulación (EC). El proceso de EC ha sido considerado como un proceso de aceleración de corrosión, donde el óxido verde o green rust (GR) por sus siglas en inglés, es un producto intermediario responsable para la eliminación de contaminantes (sólidos suspendidos y disueltos, metales, compuestos orgánicos, etc.).

El mecanismo de la EC involucra oxidación, reducción, descomposición, depositación, coagulación, absorción, adsorción, precipitación y flotación. El principio de operación de la EC es que hidroliza a los cationes producidos electrolíticamente desde un ánodo de hierro y/o aluminio mejorando la coagulación de los contaminantes de un medio acuoso.

Los ánodos metálicos de sacrificio son usados continuamente para producir cationes metálicos polivalentes en la vecindad del ánodo. Estos cationes facilitan la coagulación por medio de la neutralización de las partículas con carga negativa que son llevadas hacia los ánodos por movimiento electroforético siendo éste un método de separación de moléculas según su capacidad para moverse a través de un campo eléctrico.

El proceso de electrocoagulación (EC) ha sido considerado como un proceso de aceleración de corrosión, donde el óxido verde o green rust (GR) por sus siglas en inglés, es un producto intermediario responsable para la eliminación de contaminantes (sólidos suspendidos y disueltos, metales, compuestos orgánicos, etc). La EC es un proceso prometedor para la recuperación de oro y plata; dado que no necesita reactivos químicos, haciéndolo una técnica económicamente viable. La revisión de la literatura muestra el potencial de la EC como una alternativa para la recuperación de metales preciosos (plata y oro) aún por explorar. (Parga, J.R. et al 2012).

Diferentes procesos empleados para la recuperación de oro y plata son comparados en la Tabla 1.

Metodo	Ventajas	Desventajas
Merrill-crowe	<ul style="list-style-type: none"> - bajo capital y costos de operación. - manipulación de soluciones con una alta contenido de plata y oro. - altamente eficiente (99.5%). -también puede tratar soluciones de alto grado producidas por elución de carbono. - alternativa para electrolítico. 	<ul style="list-style-type: none"> - las soluciones de estado necesitan clarificación y desoxigenación. - bajas concentraciones de metales incrementa la cantidad de zinc. - depende del ph y de la concentración de cianuro libre. - el precipitado contiene cianuros como cobre y arsénico.

Adsorción con carbón activado	<ul style="list-style-type: none"> - no requiere pretratamiento de la solución de estado. - no depende de la concentración de los metales - gran superficie específica - la pulpa necesita no estar clarificada 	<ul style="list-style-type: none"> - el carbón contaminado necesita ser regenerado por calor. - gran inventario de carbón. - la solución de estado necesita pasar a través de 5 a 6 columnas. - alto costo de operación.
Resinas de intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> - no necesita: lavado, revitalización o tratamiento térmico. - alta resistencia a la abrasión en tanque de adsorción. - alta selectividad. 	<ul style="list-style-type: none"> - alto costo del proceso. - baja capacidad de carga - pago de regalías. - las resinas deben ser regeneradas mediante un ácido.
Extracción por solventes	<ul style="list-style-type: none"> - alta selectividad - no necesita: lavado, revitalización o tratamiento térmico. 	<ul style="list-style-type: none"> - alto costo del proceso. - tecnología nueva. - dificultad de extracción.
Electrocoagulación	<ul style="list-style-type: none"> - bajo tiempo de residencia (minutos). - no utiliza reactivos químicos. - manipulación de soluciones conteniendo bajas o altas concentraciones de plata y oro. - costo de energía por m³ en soluciones de estado son más bajos que los sistemas de tratamiento convencionales. 	<ul style="list-style-type: none"> - ánodos de sacrificio deben ser reemplazados periódicamente. - el ph inicial debe tener un control muy preciso. - nueva tecnología - el producto es alto en hierro.

Tabla 1 Ventajas y desventajas de métodos para recuperación de oro y plata *Fuente: (Mollah 2004; Parga, Valenzuela y Cepeda 2007; Emamjomeh y Sivakumar 2009)*

La presente investigación estuvo enfocada en la aplicación del proceso de EC (desde una hasta tres etapas) a muestras industriales del proceso de cianuración.

Fue empleando un diseño factorial 2^k para determinar, de los factores de estudio planteados, aquellos que estadísticamente influyen en la eficiencia del proceso de recuperación de oro y plata mediante EC para la mayor eficiencia en la remoción de dichos metales; lo anterior con el objeto de posteriormente estimar los parámetros de proceso óptimos.

El diseño experimental es una técnica estadística que permite identificar y cuantificar las causas de un efecto dentro de un estudio experimental.

En un diseño experimental se manipulan deliberadamente una o más variables, vinculadas a las causas, para medir el efecto que tienen en otra variable de interés. El diseño experimental prescribe una serie de pautas relativas sobre qué variables hay que manipular, de qué manera, cuántas veces hay que repetir el experimento y en qué orden, para poder establecer con un grado de confianza predefinido, la necesidad de una presunta relación de causa-efecto.

En estadística, un experimento factorial completo es un experimento cuyo diseño consta de dos o más factores, cada uno de los cuales con distintos valores o niveles, cuyas unidades experimentales cubren todas las posibles combinaciones de esos niveles en todo los factores.

Este tipo de experimentos permiten el estudio del efecto de cada factor sobre la variable respuesta, así como el efecto de las interacciones entre factores sobre dicha variable. Por ejemplo, con dos factores y dos niveles en cada factor, un experimento factorial tendría en total cuatro combinaciones de tratamiento, y se le denominaría diseño factorial de 2×2 .

Hay varios casos especiales del diseño factorial, el más importante de estos es el de k factores, cada uno con solo dos niveles. Estos niveles pueden ser cuantitativos, o cualitativos, los niveles “alto” y “bajo” de un factor, o quizá la presencia o ausencia de un factor. Una réplica completa de este diseño requiere 2^k observaciones y se le llama diseño factorial 2^k . Puesto que solo hay dos niveles para cada factor, se supone que la respuesta es aproximadamente lineal en el rango elegido para los niveles de los factores. Este diseño proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse k factores de un diseño factorial completo y obtener información confiable.

En la sección 2, se hace la explicación de la metodología empleada, así como los materiales, equipos y reactivos necesarios para la realización de las pruebas y el diseño experimental utilizado.

La tercera sección, plasma lo referente al análisis de datos obtenidos de cada una de las pruebas realizadas, donde se da una explicación detallada de los valores obtenidos en cada una de ellas. En la cuarta sección de resultados, se muestra el análisis de datos de cada una de los experimentos, mediante el software Minitab 17, determinándose los factores que afectan significativamente la remoción de oro y plata en los diversos diseños utilizados. También se determina cuál diseño es el que brinda los mejores valores. Además, se presentan las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, el espectrograma correspondiente así como los porcentajes de los metales.

Por último se establecen las conclusiones, así como las observaciones que se deben considerar para lograr un mayor porcentaje de remoción de oro y plata.

Metodología experimental

Diseño experimental factorial 2^k

Se aplicó un diseño experimental factorial 2³ considerando los siguientes factores y sus respectivos niveles (alto o 1+, y bajo o 1-): pH inicial de la solución (8 y 9), material de constitución de los electrodos (Fe y Al), y reactivo acidificante (H₂SO₄ 1 N y HCl 1 N) y determinar los valores de los parámetros probados que dan la mayor eficiencia en la remoción. El diseño experimental se trabajó a dos réplicas; y este se presenta en la Tabla 2.

No. Muestra	pH	Acido	Electrodo empleado
1 9	1-	1-	1-
2 10	1+	1-	1-
3 11	1-	1+	1-
4 12	1+	1+	1-
5 13	1-	1-	1+
6 14	1+	1-	1+
7 15	1-	1+	1+
8 16	1+	1+	1+

Tabla 2 Diseño experimental 2³ con 2 réplicas. *Fuente: Elaboración propia*

Arreglo experimental

Se hizo uso de una fuente de poder de corriente directa marca Kaselco, con capacidad máxima de 50 V y 10 A, y de una parrilla de agitación magnética Thermoline Cimarec 2 y barra magnética de 3 cm. Las dimensiones de los electrodos fueron de 3 cm x 6 cm x 0.2 cm.

La evidencia fotográfica del arreglo experimental se presenta en la Figura 1.

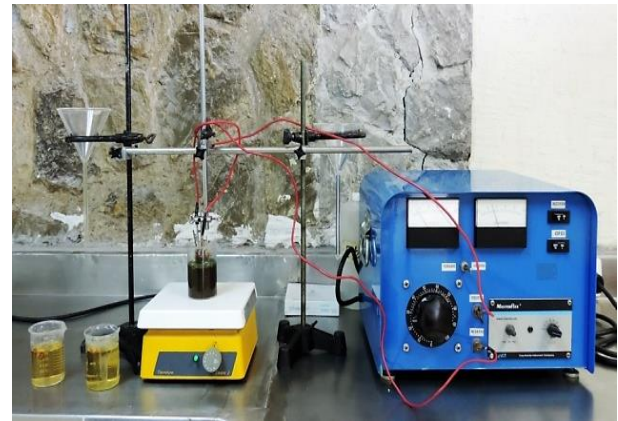


Figura 1 Arreglo Experimental

Experimentos de Electrocoagulación

El volumen de muestra ocupado para las pruebas de EC fue de 100 mL. El voltaje aplicado fue de 5 VCD, proporcionando una intensidad de corriente eléctrica aproximadamente 2 A, con un tiempo de residencia de 10 minutos y agitación magnética. El orden de los experimentos se realizó de manera aleatoria por sorteo. En las figuras 2 y 3 se presenta la evidencia fotográfica algunos de los experimentos de EC.



Figura 2 Diversas vistas de muestras utilizando electrodos de hierro

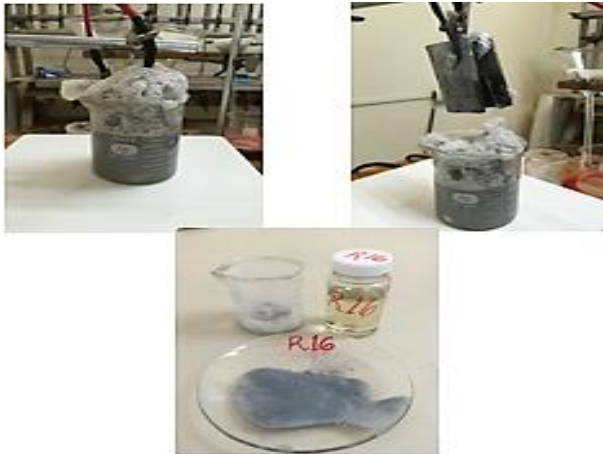


Figura 3 Diversas vistas de muestras utilizando electrodos de aluminio

Caracterización de las muestras procesadas

Se trabajó únicamente con muestras industriales de soluciones del proceso de cianuración, provenientes de una planta minera dedicada a la producción de Au, Ag, Zn, Cu y Pb. Las concentraciones pre- y postelectrocoagulación de Au y Ag fueron determinadas vía Espectrofotometría de Absorción Atómica en un laboratorio externo. El pH de las muestras fue medido utilizando un medidor de mesa ORION 420A.

Las soluciones postelectrocoagulación fueron filtradas a través papel filtro marca Whatman grado 40 (con un diámetro de poro de 8 μm), y el sólido retenido fue posteriormente caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se repite la misma metodología a un segundo diseño experimental pero variando el factor experimental de pH, utilizando valores de 6 y 7 y manteniendo los otros dos factores, los datos obtenidos se analizan con el software Minitab 17 y se refinan los modelos.

Con los parámetros que proporcionan los mejores porcentajes de remoción se hace una tercera prueba, solo que aplicando a las muestras la técnica de EC en tres etapas, con tiempo de residencia de 10 minutos cada una y variando nuevamente el factor de pH a valores de 7 y 9, utilizando electrodos de aluminio y ácido clorhídrico.

Análisis de datos

Análisis del primer Diseño Experimental

La Tabla 3 muestra los valores obtenidos en el primer diseño experimental, así como los porcentajes de remoción. Los mejores resultados de remoción para plata y oro, se presentaron cuando se utilizaron electrodos de Aluminio, pH de 8 y Ácido Clorhídrico.

Análisis del segundo Diseño Experimental

Al hacer el análisis del segundo diseño experimental, (Tabla 4), se aprecia que los mayores porcentajes de remoción se obtienen utilizando electrodos de aluminio, ácido clorhídrico y pH de 7.

ID	Ag (g/ton)	% Remoción	Au (g/ton)	% Remoción
Conc. Inicial Despues EC	498.5		63.5	
Solucion 1	339.4	31.9	45.6	28.2
Solucion 2	336.0	32.6	44.0	30.7
Solucion 3	327.7	34.3	42.3	33.4
Solucion 4	381.1	23.6	47.9	24.6
Solucion 5	240.9	51.7	37.1	41.6
Solucion 6	315.4	36.7	41.6	34.5
Solucion 7	377.9	24.2	49.1	22.7
Solucion 8	391.5	21.5	50.5	20.5
Solucion 9	333.3	33.1	45.7	28.0
Solucion 10	356.7	28.4	45.3	28.7
Solucion 11	349.5	29.9	44.5	29.9
Solucion 12	363.2	27.1	45.8	27.9
Solucion 13	228.6	54.1	35.4	44.3
Solucion 14	378.3	24.1	47.7	24.9
Solucion 15	345.9	30.6	45.1	29.0
Solucion 16	404.0	19.0	51.0	19.7

Tabla 3 Porcentaje de remoción de Au y Ag del primer Diseño Experimental. Fuente: Elaboración propia

ID	Ag (g/ton)	% Remoción	Au (g/ton)	% Remoción
Conc. Inicial Despues EC	513.4		64.1	
Solucion R1	253.2	50.7	36.8	42.6
Solucion R2	272.1	47.0	38.9	39.3
Solucion R3	267.3	47.9	38.7	39.6
Solucion R4	276.5	46.1	38.5	39.9
Solucion R5	202.7	60.5	31.3	51.2
Solucion R6	163.0	68.3	31.0	51.6
Solucion R7	265.3	48.3	36.7	42.7
Solucion R8	172.7	66.4	31.3	51.2
Solucion R9	202.4	60.6	30.6	52.3
Solucion R10	268.8	47.6	38.2	40.4
Solucion R11	269.9	47.4	37.1	42.1
Solucion R12	254.3	50.5	38.7	39.6
Solucion R13	191.5	62.7	30.5	52.4
Solucion R14	127.6	75.1	26.4	58.8
Solucion R15	197.6	61.5	32.4	49.5
Solucion R16	199.0	61.2	31.5	50.9

Tabla 4 Porcentaje de remoción de Au y Ag del segundo Diseño Experimental. Fuente: Elaboración propia

Al hacer el análisis de los datos en las dos pruebas, se observa que los mejores resultados de remoción de oro y plata se obtienen al utilizar electrodos de aluminio y ácido clorhídrico. En la primera prueba el valor de pH para la más alta eficiencia de remoción fue 8 y en la segunda fue de 7. Lo que parece indicar que podría obtenerse una mayor remoción con un pH entre 7 y 8.

Análisis de la tercera prueba. En base a los resultados arrojados en los diseños experimentales 1 y 2, se decidió hacer una tercera prueba y realizarla en tres etapas de electrocoagulación, con los siguientes factores: electrodos de aluminio, ácido clorhídrico y valores de pH de 7 y 9, con un tiempo de residencia de 10 minutos cada una, y dos replicas. Los resultados son mostrados en las Tablas 5 y 6.

pH=7	Concentración Ag (gr/ton)		CONCENT. PROMEDIO (gr/ton)	% REMOCION POR ETAPAS	% REMOCION TOTAL
	SOL. INICIAL	Despues EC			
SOL. INICIAL	520	510	515		
1a. Etapa	359	416	387.5	24.76	24.76
2a. Etapa	227	267	247	36.26	52.04
3a. Etapa	52	47	49.5	79.96	90.39
pH = 9	Concentración Ag (gr/ton)		CONCENT. PROMEDIO (gr/ton)	% REMOCION POR ETAPAS	% REMOCION TOTAL
	SOL. INICIAL	Despues EC			
SOL. INICIAL	520	510	515		
1a. Etapa	419	430	424.5	17.57	17.57
2a. Etapa	369	369	369	13.07	28.35
3a. Etapa	229	187	208	43.63	59.61

Tabla 5 Porcentajes de remoción de plata por etapas. Fuente: Elaboración propia

pH = 7	Concentración Au (gr/ton)		CONCENT. PROMEDIO (gr/ton)	% REMOCION POR ETAPAS	% REMOCION TOTAL
	SOL. INICIAL	Despues EC			
SOL. INICIAL	69	67.6	68.3		
1a. Etapa	47.3	53.9	50.6	25.92	25.92
2a. Etapa	34.5	38.9	36.7	27.47	46.27
3a. Etapa	14.4	18.1	16.25	55.72	76.21
pH = 9	Concentración Au (gr/ton)		CONCENT. PROMEDIO (gr/ton)	% REMOCION POR ETAPAS	% REMOCION TOTAL
	SOL. INICIAL	Despues EC			
SOL. INICIAL	69	67.6	68.3		
1a. Etapa	54.5	55.5	55	19.47	19.47
2a. Etapa	48.3	47.4	47.85	13.00	29.94
3a. Etapa	31.3	29.2	30.25	36.78	55.71

Tabla 6 Porcentajes de remoción de oro por etapas. Fuente: Elaboración propia

Resultados

Los datos de cada una de las pruebas se analizan con el software Minitab 17, encontrando que en la primera prueba o primer diseño experimental, en el cual los factores puestos a prueba son: pH 8 y 9, ácido clorhídrico y sulfúrico y electrodos de fierro y aluminio, el factor que afecta significativamente la remoción de plata es el material del electrodo, y la interacción pH-Acido (Gráfico 1). En cuanto al oro, la interacción pH-Acido es la única que afecta significativamente la remoción (Gráfico 2).

En la segunda prueba, en el cual únicamente se cambió el pH a valores de 6 y 7; los factores que influyen significativamente tanto en la remoción de la plata como en la de oro son, el material del electrodo, la interacción pH-electrodo y el tipo de ácido (Gráficos 3 y 4).

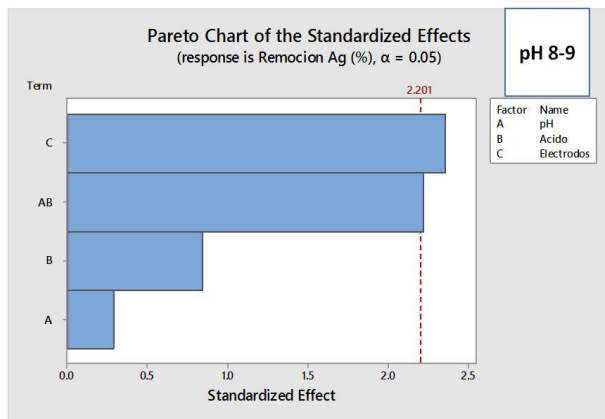


Gráfico 1 Grafica de efectos para Plata en primer diseño experimental

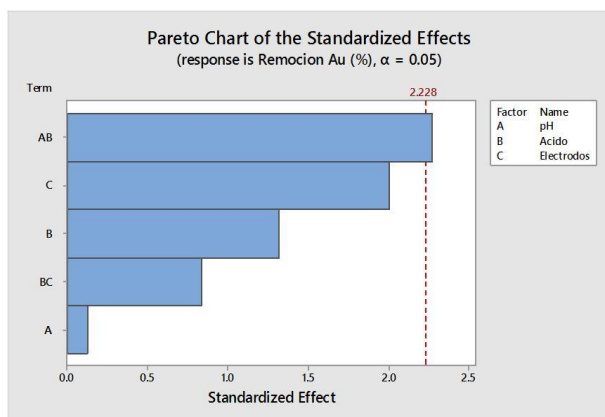


Gráfico 2 Grafica de efectos para Oro en primer diseño experimental

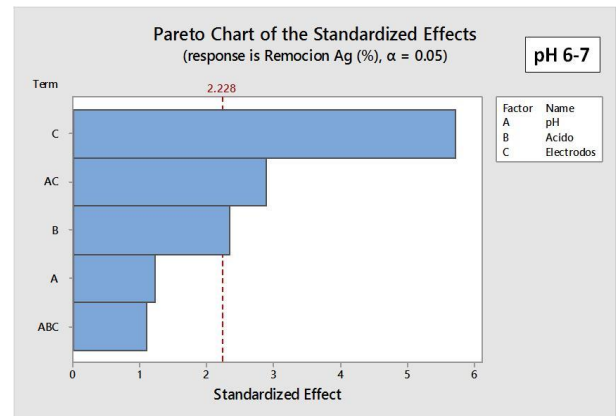


Gráfico 3 Grafica de efectos para Plata en segundo diseño Experimental

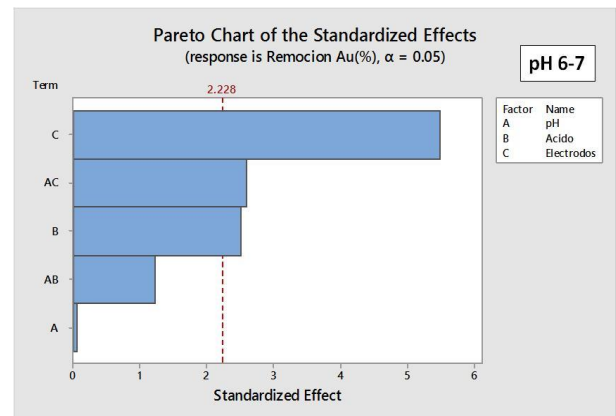


Gráfico 4 Grafica de efectos para Oro en segundo diseño Experimental

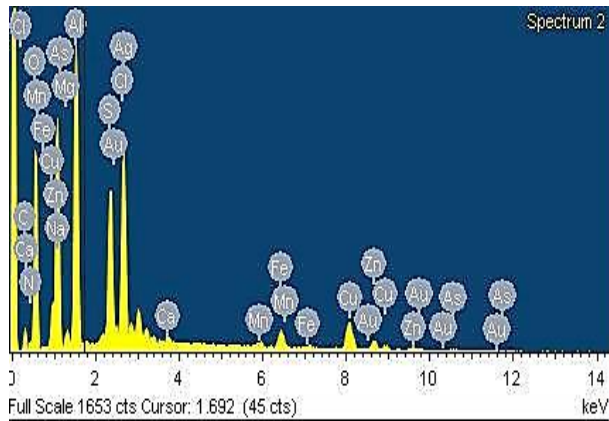


Gráfico 6 espectrograma obtenido en Microscopio Electrónico de barrido y utilizando electrodos de aluminio

Material del electrodo	% Peso Ag	% Peso Au
Fierro	0.15	0.83
Aluminio	0.81	2.73

Tabla 8 Porcentaje en peso obtenido en Microscopio Electrónico de Barrido. Fuente: Elaboración propia

Conclusiones

Con la investigación realizada se pudieron determinar los factores que influyen en la recuperación de Oro y Plata de soluciones del proceso de cianuración, mediante electrocoagulación, aplicando un diseño de experimentos 2³.

Los mejores resultados se obtienen: utilizando electrodos de aluminio, ácido clorhídrico y pH de 7. El porcentaje de remoción de oro y plata se incrementa considerablemente al aplicar la EC en tres etapas, de 10 minutos cada una.

Se recomienda realizar pruebas con pH entre 7 y 8, disminuir la separación entre los electrodos para probar si este factor influye en los resultados, y también hacer las pruebas de

EC con flujo continuo, para confirmar los resultados obtenidos.

Agradecimientos

Al Tecnológico Nacional de México, al Programa de Mejoramiento del Profesorado (PRODEP), así como al Instituto Tecnológico de Saltillo y al Instituto Tecnológico de la Laguna, que sin su apoyo no hubiera sido posible realizar las pruebas experimentales, los análisis necesarios, así como la elaboración del presente artículo.

Referencias

Adams, M. . (2016). Advances in Gold Ore Processing, Developments in Mineral Processing, Vol. 15. Amsterdam, The Netherlands: ELSEVIER B. V.

Habashi, F. . (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. III, Precious metals, refractory metals, scattered metals, radioactive metals, rare earth metals. Federal Republic of Germany: WILEY-VCH.

Marsden, J. & House, C.. (2006). The Chemistry of Gold Extraction, Second Edition. Littleton, Colorado, USA: Society for Mining, and Exploration, Inc. (SME).

Montgomery, D.C.. (2008). Diseño y Análisis de Experimentos, Segunda edición. México, D.F.: LIMUSA WILEY.

Parga, J., Rodríguez, M., Valenzuela, J. & Moreno, H.. (2012). Recovery of Silver and Gold from Cyanide Solution by Magnetic Species Formed in the Electrocoagulation Process. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 33, 363-373.