

ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN / RESEARCH ARTICLE

<http://dx.doi.org/10.14482/inde.38.1.531.3>

Efecto de la velocidad de agitación en la cinética de lixiviación con tiourea de minerales flotados de oro

*Effect of the speed of the agitation on the
kinetics of the leaching with thiourea
of gold-floated minerals*

HUGO ROMERO BONILLA *

RICARDO GUERRERO RODRÍGUEZ **

MARÍA MORA MOROCHO ***

*Ph.D. Profesor principal, Universidad Técnica de Machala. Grupo de Investigación Aplicaciones Electroanalíticas. hromero@utmachala.edu.ec

**Ingeniero químico, jefe de Departamento de Investigación y Desarrollo, Empresa Hidrometalúrgica Franromec S. A. ricardo.24.89gr@gmail.com

***Ingeniero químico, tesista, Universidad Técnica de Machala. Grupo de Investigación Aplicaciones Electroanalíticas. mmora7@utmachala.edu.ec

Correspondencia: Hugo Romero Bonilla. Dirección: Urbanización El Sol F8. Teléfono: +593994362781. UTMACH: Av. Panamericana km 5 1/2 Vía a Pasaje, Machala, El Oro (Ecuador). CP: 070151. Teléfono: +5932983362.

Origen de subvenciones: Proyecto N.º 2 SENESCYT UTMACH 2013-2015 “Modelación y simulación del proceso de lixiviación de mineral de Au, ocupando el método(a) de cianuración y método (b) de tiourea”, financiado por el programa “Prometeo” de la Secretaría de Educación Superior Ciencia Tecnología e innovación del Gobierno de la República de Ecuador.



Resumen

En este trabajo se determinó el efecto de la velocidad de agitación en la cinética de lixiviación con tiourea de minerales flotados de oro, así como la concentración de tiourea (TU) que permitió obtener la mayor recuperación de oro a partir de sus concentrados flotados comparándolo con cianuro, y se estableció, además, el modelo cinético que controla la lixiviación con tiourea. Para esto se utilizó un reactor bafleado tipo *draft tube* con agitación mecánica mediante impulsor tipo paleta. Los parámetros analizados fueron: porcentaje de sólidos (15 %), concentración de TU (1, 3, 6, 9, 12 g/L), velocidad de agitación (420, 490, 560, 700 rpm), tiempo de reacción (4 h), y capacidad efectiva de reactor (27,1 L). Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica para determinar la concentración de oro. Asimismo, se determinó que la concentración de tiourea de 9 g/L fue la que produjo mejores resultados de recuperación de oro. El proceso de lixiviación con tiourea se adapta al modelo cinético de difusión a través de la capa de cenizas como etapa controlante. La tiourea, como agente lixivante del concentrado de Au, presenta menor porcentaje (1,74 % menos) de recuperación de este metal que con cianuro durante el proceso de lixiviación a los 240 m de agitación a una velocidad de agitación de 700 rpm.

Palabras clave: cinética, concentrado, lixiviación, oro, química verde, tiourea.

Abstract

In this work, the effect of the agitation speed on the thiourea kinetics with thiourea of gold-floated minerals, the concentration of thiourea (TU) that achieved the greatest recovery of gold from its floated concentrates compared with cyanide was determined, along with the kinetic model that controls leaching with thiourea. For this, a "Suction tube" type Baffled reactor is used with mechanical agitation by means of a vane type impeller. The parameters analyzed were: percentage of solids (15%); TU concentration (1, 3, 6, 9, 12 g / L); stirring speed (420, 490, 560, 700 rpm); reaction time (4 hours); effective reactor capacity (27.1 L). An atomic absorption spectrophotometer is estimated to determine the gold concentration. It was determined that the thiourea concentration of 9 g / L was the one that produced the best gold recovery results. The thiourea leaching process adapts to the kinetic diffusion model through the ash layer as a controlling stage. Thiourea, as a leaching agent of the Au concentrate, has a lower percentage (1.74% less) of recovery of this metal than with cyanide during the leaching process at 240 minutes of stirring at a stirring speed of 700 rpm..

Keywords: concentrate, green chemistry, gold, kinetics, leaching, thiourea.

1. INTRODUCCIÓN

La lixiviación es una reacción líquido/sólido heterogénea en la cual la velocidad de reacción debe tratarse a través de modelos de procedimiento cinéticos para sólidos en contacto con fluidos para una condición no catalizada.

En los procesos hidrometalúrgicos de recuperación de metales nobles (Au, Ag, entre otros), por lo general, la técnica de lixiviación tradicional aplica cianuro o agua regia, lo que produce gran contaminación ambiental. Por tanto, en la actualidad la química “verde” o sostenible se basa en el diseño de procesos operacionales y la eliminación del uso de sustancias tóxicas [1]. Para el logro de la sostenibilidad del diseño en procesos industriales interviene la ingeniería “verde” en las diferentes etapas del proceso, principalmente en la lixiviación, la concentración y la separación de fases, así como en la recuperación final del metal [2]. Estas fases deben ser amigables con el medio ambiente y reemplazar el agente lixivante tradicional más agresivo por otro más amigable durante los procesos hidrometalúrgicos [3].

Es importante mencionar que en la recuperación de minerales auríferos se aplicaron varios agentes lixivantes, como, por ejemplo, cianuro, halogenuro, tiourea, tiocianato y tiosulfato, entre otros [4]. El uso del cianuro es de gran interés en el proceso de lixiviación de estos minerales, ya que este es económicamente rentable, pero en términos ambientales tiene una alta toxicidad [5]. Por otra parte, la tiourea se considera un gran avance ecológico en el desarrollo de tecnologías limpias, dada su baja toxicidad comparada con el cianuro y, además, tiene mayor cinética de lixiviación en ciertos procesos hidrometalúrgicos [6].

En este sentido, la tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) es un lixivante que puede reemplazar al cianuro y es aplicable en medio de soluciones ácidas que pueden tratarse directamente. Por eso, su proceso operacional es más eficiente que el tradicional [7]. $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ da lugar a la formación de tioureatos que se producen durante la lixiviación de minerales auríferos por la acción del oxidante disulfuro formamidina (FDS), y otros que sean eficaces para la disolución de metales [8]. Es así que la recuperación de oro disuelto en una solución de tiourea se puede realizar mediante la técnica de precipitación con zinc.

La tiourea muestra altas velocidades de disolución selectiva del Au para formar un complejo de Au (I)-tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$). Este complejo es soluble en agua y facilita la recuperación selectiva del metal fino, el cual, tradicionalmente, es muy difícil de recuperar. En este contexto, el control del potencial redox evita la oxidación excesiva de este reactivo [9].

Por otra parte, existen varios tipos de modelos cinéticos de lixiviación, pero son de mayor importancia los siguientes: difusión externa como etapa controlante, difusión a

través de la capa de cenizas como etapa controlante, reacción química como etapa controlante y difusión externa en partículas esféricas de tamaño decreciente. Para el uso de estos dos modelos se deben tener en cuenta las variables dependientes e independientes. En la independiente se encuentran dos factores: a) la velocidad de rotación del impulsor, y b) la concentración; en la dependiente, la concentración de Au recuperado [7].

2. METODOLOGÍA

La presente investigación se realizó en la empresa minera Franromec, la cual mantiene un convenio con la Universidad Técnica de Machala, Ecuador. Esta empresa minera se encuentra ubicada en el sitio La Fortuna, Provincia del Azuay, al sur de Ecuador.

Caracterización de la muestra

Se utilizó un mineral a partir de un concentrado de 17,1 toneladas de material molido proveniente de la empresa minera Jesús del Gran Poder (JPG).

Análisis granulométrico

Se procedió a tamizar 1000 g de mineral concentrado en tamiz Din eléctrico de 50, 60, 100 y 200 mallas por un lapso de 15 min, luego se retiró y se pesó para realizar los cálculos.

Análisis de determinación de Au

El análisis del mineral aurífero se realizó por ensayo al fuego, para lo cual se tomaron cinco muestras aleatorias del material concentrado a fin de someterlas a su respectivo análisis. En este análisis se tomaron 500 g de mineral concentrado y se procedió a realizar un cuarteo, del cual se analizaron 10 g de la muestra a fin de determinar el porcentaje de ley de cabeza de Au.

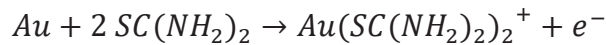
Comparación de lixiviación de tiourea con cianuro

La prueba de agitación se realizó en un reactor Bafleado tipo *draft tube* con agitación mecánica mediante impulsor tipo paleta y una capacidad de 34,61 L. Los parámetros evaluados fueron: porcentaje de sólidos (15 %), concentración de NaCN (640, 680, 720, 760 y 800 mg/L), velocidad de agitación (420, 490, 560, 700 rpm), tiempo de reacción (4 h), y capacidad efectiva de reactor (27,1 L). Se midió el pH natural de la pulpa adicionando cal hasta llevar a un pH de 10,5. Después se agregó NaCN al concentrado, con lo cual se controló el CN- necesario y consumido para mantener la concentración en ppm de NaCN en la solución [7].

Los controles se hicieron a 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 min. En la determinación de la recuperación del metal se tomaron 40 ml de pulpa, luego se filtró y se determinó Au.

Lixiviación con tiourea

En la lixiviación con tiourea se utilizó la siguiente reacción en soluciones de Au:



Los parámetros analizados fueron: porcentaje de sólidos (15 %), concentración de TU (1, 3, 6, 9, 12 g/L), velocidad de agitación (420, 490, 560, 700 rpm), tiempo de reacción (4 h), y capacidad efectiva de reactor (27,1 L). Por cada muestra sometida al análisis se midió el pH y el potencial electroquímico < 500 mV respecto al SHE empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Se midió el pH natural de la pulpa, luego se adicionó H₂SO₄ hasta llevar a un pH de 1,5.

Al igual que en el caso del cianuro, los controles se hicieron a 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 min. Para el control de la recuperación del metal se tomaron 40 ml de pulpa. Luego se filtró y se determinó Au.

Análisis de resultados de la muestra

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica para determinar la concentración de oro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características del mineral concentrado por flotación

Análisis granulométrico

Los resultados del análisis de granulometría muestran que los porcentajes de retención de mineral (tabla 1) son más bajos para las mallas n.º 50, 60 y 100, a diferencia de la n.º 200 que tiene una retención de 62,01 % [10].

TABLA 1. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL MINERAL CONCENTRADO A DIFERENTES MALLAS

Malla N.º	Apertura nominal	Porcentaje retenido (%)
50	300	0,06
60	250	0,112
100	150	4,54
200	75	62,01
Receptor		32,91

Fuente: elaboración propia.

Estos porcentajes de retención de mineral concentrado por flotación nos permiten deducir que la granulometría de trabajo para partículas con tamaños menores de 150 μm son las mallas superiores del n.º 100, lo cual concuerda con lo reportado por [11].

Análisis de determinación de Au

Se realizaron cinco análisis por ensayo al fuego para la determinación de ley de cabeza de Au, en la cual se tomó 500 g de mineral y se procedió a tomar una muestra representativa de 10 g de concentrado, de modo que se obtuvo una ley promedio de Au de 106,48 gr/Ton.

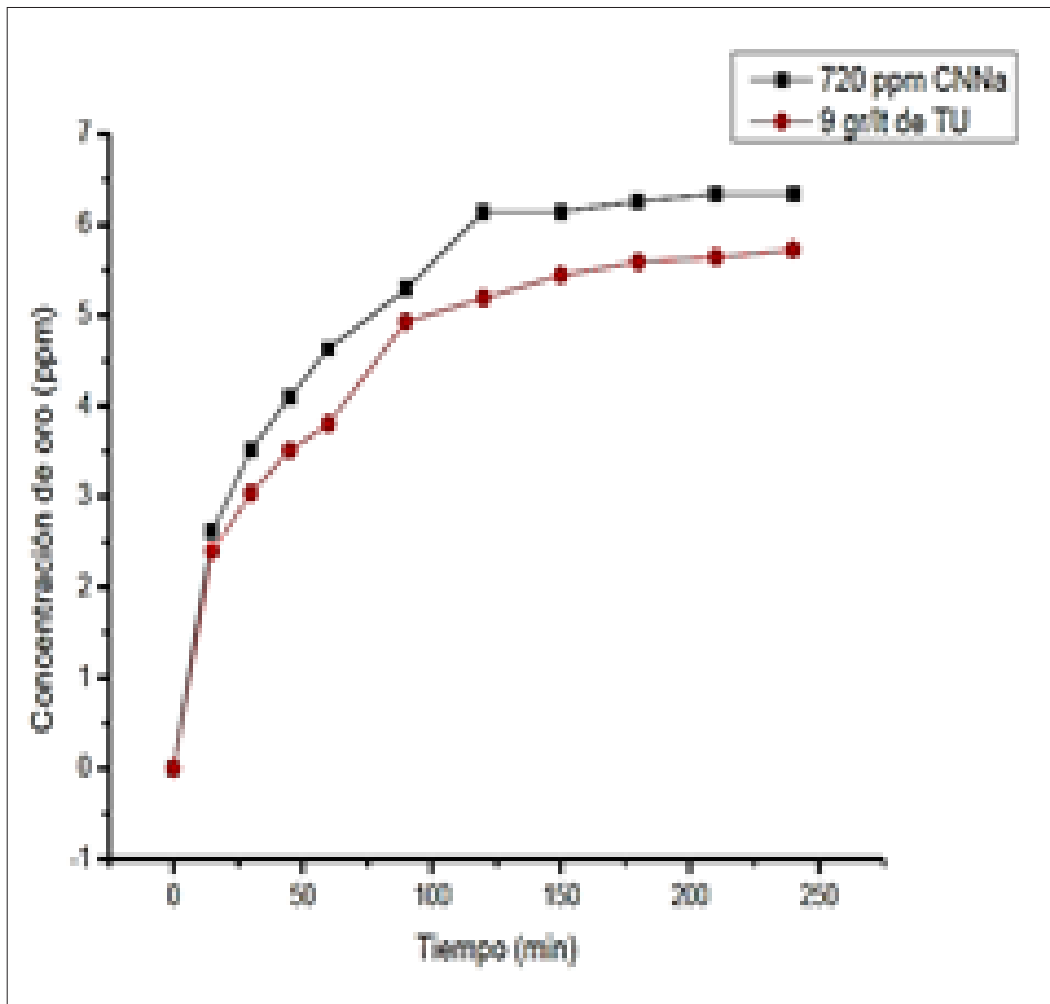
Comparación de lixiviación con cianuro y tiourea por agitación.

Para la comparación del proceso de lixiviación con cianuro y tiourea en la recuperación de Au, se utilizaron distintas concentraciones de CN^- y $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ y velocidades de agitación mencionadas en la metodología que fueron las mismas para cada agente lixivante vs el tiempo. Se pudo determinar que la velocidad de 700 rpm fue la que proporcionó los mejores rendimiento de Au para ambos agentes lixiviantes cuyos resultados se muestran en la Tabla 2, lo cual está en concordancia con lo reportado por [13], [14]

TABLA 2. DETERMINACIÓN DE LIXIVIACIÓN DE ORO CON CIANURO Y TIOUREA

Cinética de lixiviación de AU		
Tiempo (min)	Concentración	
	720 ppm NaCN	9 g/lit de TU
	Concentración de Au en solución en (ppm)	
0	0	
15	2,61	2,4
30	3,52	3,04
45	4,1	3,51
60	4,63	3,8
90	5,29	4,93
120	6,14	5,19
150	6,14	5,44
180	6,26	5,59
210	6,34	5,64
240	6,34	5,72

Fuente: elaboración propia.



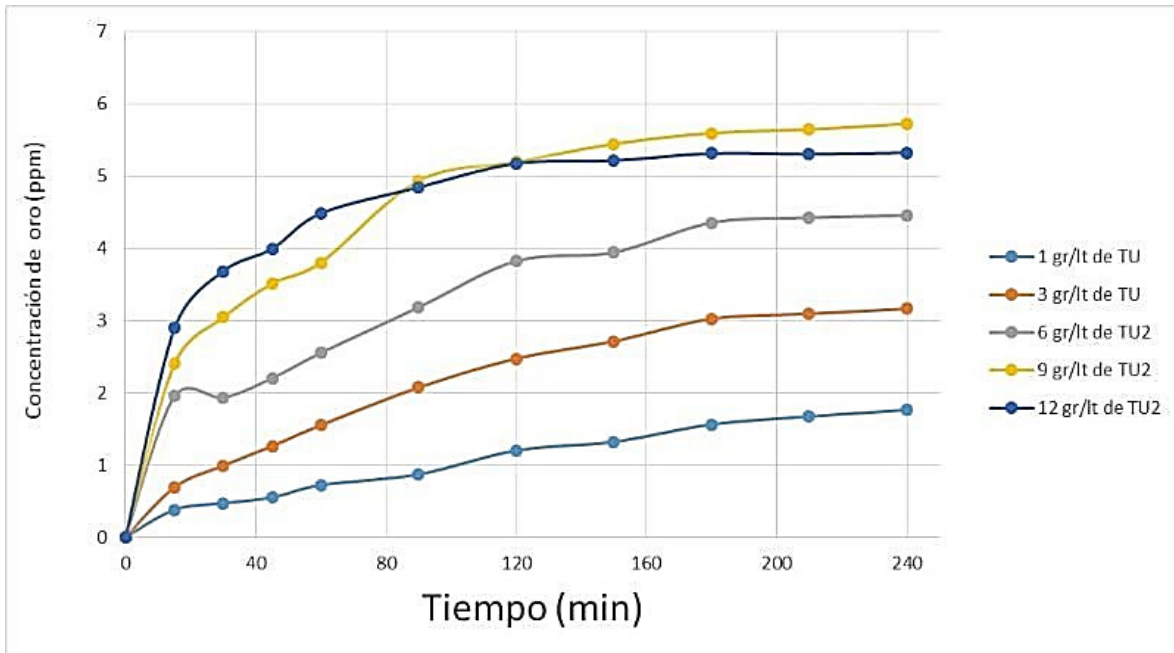
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 1. CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DE AU EN PPM CON CIANURO Y TIOUREA.

Los resultados obtenidos demuestran que tiourea como agente lixivante del concentrado de Au presenta menor porcentaje de recuperación de este metal al proporcionado por cianuro. Esta diferencia alcanza un valor de 0,62 g de Au/L a los 240 minutos de agitación. Esto, en términos de recuperación de oro representa 34,13 % con cianuro y 32,39% con tiourea. Por lo que, la mejor extracción de oro se obtiene en la lixiviación con cianuro (1,74% mayor que TU) durante el proceso de lixiviación de concentrados de oro por flotación.

Lixiviación de mineral aurífero con tiourea

Las curvas de los resultados obtenidos durante el proceso de lixiviación con tiourea se muestran en la figura 1, en la cual se puede observar que, al aumentar la concentración de tiourea de 1 a 12 g/L, incrementa también la concentración de oro. La concentración de tiourea de 9 g/L fue la que tuvo la mayor recuperación de Au.



Fuente: elaboración propia.

FIGURA 2. EXTRACCIÓN DE AU EN PPM EN FUNCIÓN DE TU

Determinación del modelo cinético de la lixiviación con tiourea

Con los respectivos análisis obtenidos del proceso de lixiviación se logró determinar el modelo cinético que controla la reacción de lixiviación, para lo cual se utilizaron las ecuaciones de los cuatro modelos cinéticos siguientes:

- Difusión externa como etapa controlante:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = x_B \quad (1)$$

- Difusión a través de la capa de cenizas como etapa controlante:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B) \quad (2)$$

- Reacción química como etapa controlante:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

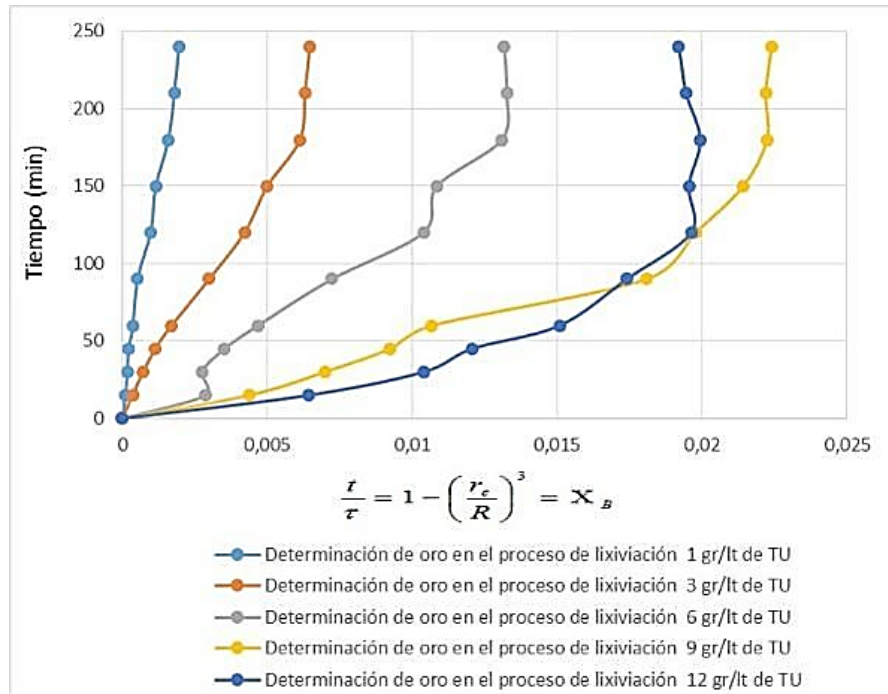
- Difusión externa para partículas esféricas de tamaño decreciente:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 = 1 - (1 - x_B)^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

Donde X_B = velocidad de lixiviación de oro con tiourea.

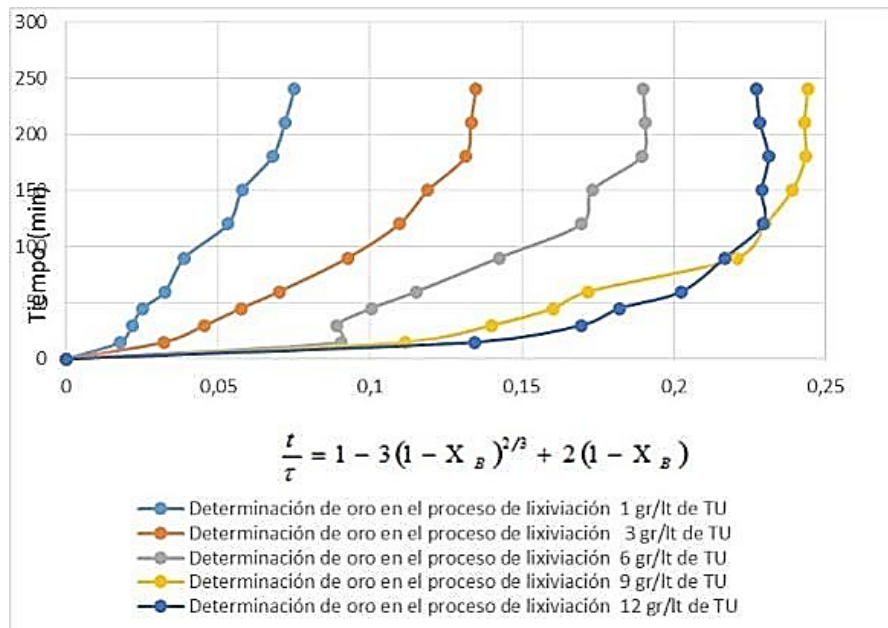
Posteriormente, se aplicaron las ecuaciones de los modelos cinéticos antes mencionados a fin de obtener las gráficas de velocidad de lixiviación en función del tiempo de lixiviación (figuras 2, 3, 4 y 5), lo que nos permitió establecer el modelo correspondiente al proceso de lixiviación con tiourea.

La concentración de 9 g/L de tiourea en la figura 3 presentó una buena relación lineal entre $1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B)$ y tiempo de lixiviación cuando el tiempo de reacción es inferior a 100 min, por lo que se concluye que la reacción de lixiviación de oro está controlada por un modelo de difusión a través de la capa de ceniza. Estos resultados concuerdan con lo reportado por [12], los cuales estudiaron la reacción cinética de la lixiviación de plata con tiourea a partir de polvos de sinterización, encontrando que este proceso se ajusta a este mismo modelo para un tiempo de 90 min.



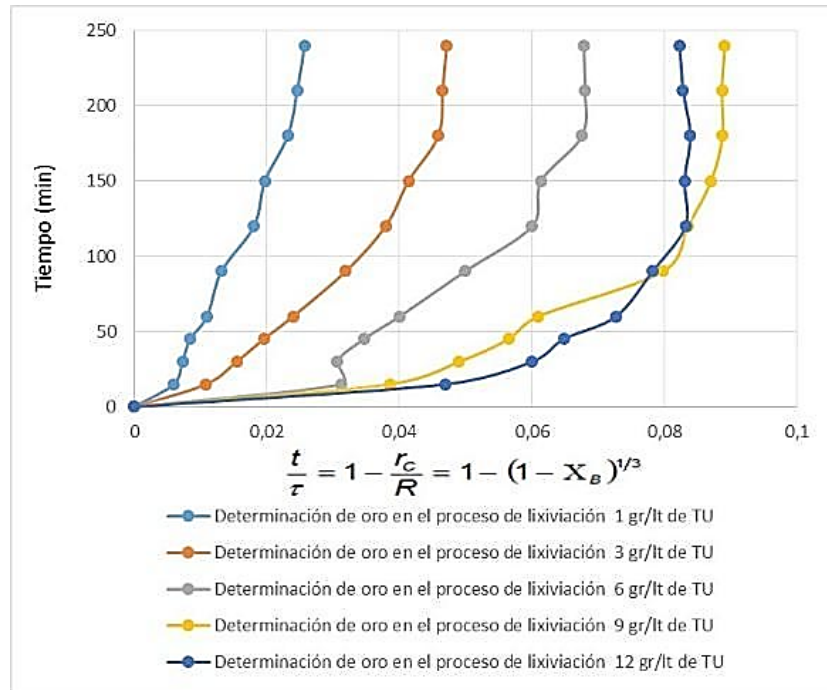
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 3. DIFUSIÓN EXTERNA COMO ETAPA CONTROLANTE EN LIXIVIACIÓN CON TIOUREA



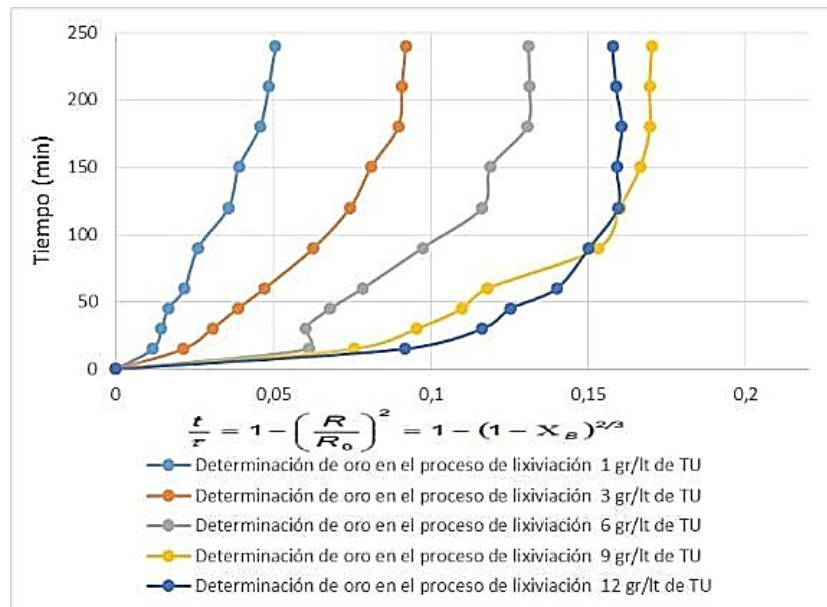
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 4. DIFUSIÓN A TRAVÉS DE LA CAPA DE CENIZAS COMO ETAPA CONTROLANTE EN LIXIVIACIÓN CON TIOUREA



Fuente: elaboración propia.

FIGURA 5. REACCIÓN QUÍMICA COMO ETAPA CONTROLANTE EN PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON TIOUREA



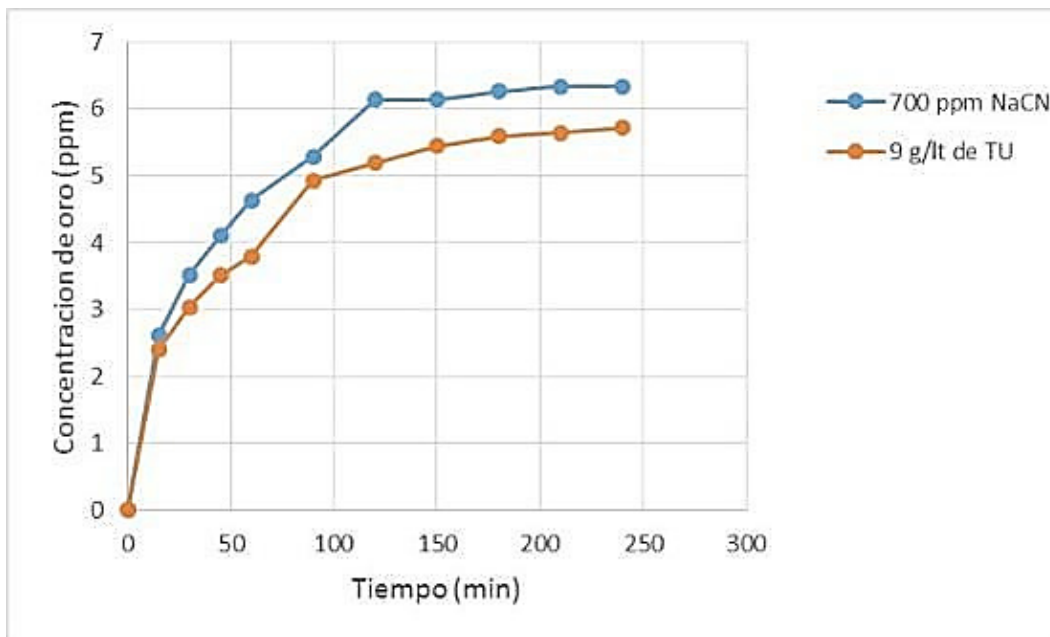
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 6. DIFUSIÓN EXTERNA PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE TAMAÑO DECRECIENTE EN LIXIVIACIÓN CON TIOUREA

Comparación de lixiviación con cianuro y tiourea por agitación

Para la comparación del proceso de lixiviación con cianuro y tiourea en la recuperación de Au se utilizaron distintas concentraciones de CN⁻ y CS (NH₂)₂ (tabla 2), y las velocidades de agitación mencionadas en la metodología que fueron las mismas para cada agente lixivante en función del tiempo. Se pudo determinar que la velocidad de 700 rpm fue la que proporcionó los mejores rendimientos de Au para ambos agentes lixiviantes, cuyos resultados se muestran en la figura 6.

De acuerdo con la figura 5, este proceso de lixiviación del mineral aurífero con TU, con una concentración de 9 g/L, lo controla un modelo de difusión externa. Este modelo cinético de lixiviación también ha sido reportado por [13], quienes realizaron un estudio cinético de lixiviación de oro con un nuevo agente orgánico denominado “3YL”, el cual presenta características más favorables comparadas con la cianuración, ya que son menos tóxicas y presentan mayor velocidad de lixiviación. Es decir, se produciría una difusión del ion auroso a través de la capa de azufre que se forma sobre la partícula del mineral.



Fuente: elaboración propia.

FIGURA 6. CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DE AU EN PPM CON CIANURO Y TIOUREA

El efecto de la concentración de tiourea en el aumento del porcentaje de recuperación de oro puede atribuirse al incremento de velocidad de reacción debido al aumento de este lixivante [12]. Reportes similares del incremento de recuperación metálica durante la lixiviación con altas concentraciones de lixiviantes han sido manifestados por [14], [15].

Los resultados obtenidos demuestran que tiourea como agente lixivante del concentrado de Au presenta menor porcentaje de recuperación de este metal al proporcionado por cianuro. Esta diferencia alcanza un valor de 0,62 g de Au/L a los 240 min de agitación. Esto, en términos de recuperación de oro, representa un 34,13 % con cianuro y un 32,39 % con tiourea. Por tanto, la mejor extracción de oro se obtiene en la lixiviación con cianuro (1,74 % mayor que TU) durante el proceso de lixiviación de concentrados de oro por flotación.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales se determinó que la concentración de tiourea que produjo mejores resultados de recuperación de oro fue la de 9 g/L en las condiciones estudiadas. Asimismo, el proceso de lixiviación con tiourea del mineral concentrado de oro por flotación presentó una buena relación lineal entre $1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B)$ y tiempo de lixiviación cuando el tiempo de reacción es inferior a 100 min, por lo que se concluye que la reacción de lixiviación de oro está controlada por un modelo de difusión a través de la capa de ceniza como etapa controlante para una concentración de 9 g/L de tiourea.

La tiourea como agente lixivante del concentrado de Au presenta menor porcentaje (1,74 %) de recuperación de este metal al proporcionado por cianuro durante el proceso de lixiviación de concentrados de oro por flotación. Esta diferencia se traduce en un valor de 0,62 g de Au/L a los 240 min de agitación, a una velocidad de agitación de 700 rpm.

Agradecimientos

Los autores agradecen al grupo de investigación Aplicaciones Electroanalíticas de la carrera de Ingeniería Química de la Universidad Técnica de Machala. Asimismo, al programa “Prometeo” de la Secretaría de Educación Superior Ciencia Tecnología e innovación del Gobierno de la República de Ecuador por el apoyo económico brindado para el desarrollo de esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] I. Pedre, «Aplicaciones de materiales noestructurados en determinaciones de impacto ambiental», *Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires*, 2018.
- [2] D. F. Lovera Dávila, «Investigaciones hidrometalúrgicas de tecnologías limpias», *Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas*, vol. 2, n.o 3, pp. 51-68, abril, 2013.
- [3] A. Serpe, «Green chemistry for precious metals recovery from WEEE», en *Waste electrical and electronic equipment recycling*, Elsevier, 2018, pp. 271-332. Doi: 10.1016/B978-0-08-102057-9.00011-1
- [4] S. Syed, «Recovery of gold from secondary sources-A review», *Hydrometallurgy*, vol. 115-116, pp. 30-51, marzo, 2012. Doi: 10.1016/j.hydromet.2011.12.012
- [5] J. Li, & J. D. Miller, «Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant», *Hydrometallurgy*, vol. 89, n.o 3, pp. 279-288, diciembre 2007. Doi: 10.1016/j.hydromet.2007.07.015
- [6] B. Masoud, A. Amir, & R. Bahram, «Investigate of effective factors on extraction of silver from tailings of lead flotation plant using thiourea leaching», *World Journal of Engineering and Technology*, vol. 4, n.o 02, p. 305, 2016. Doi:10.4236/wjet.2016.4.2031
- [7] G. Rodríguez, & R. Ignacio, *Estudio físico-químico comparativo de lixiviación con cianuro y tiourea en concentrados de oro, procedente de la planta de beneficio 'Franromec' del cantón Camilo Ponce Enríquez, Provincia del Azuay*. Machala: Universidad Técnica de Machala, 2015.
- [8] S. Örgül, & Ü. Atalay, «Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore», *Hydrometallurgy*, vol. 67, n.o 1, pp. 71-77, diciembre, 2002.
- [9] S. J. Escalera, «Producción de tiourea y fertilizantes NPK/DAP en bolivia», 2015. Doi: 10.1016/S0304-386X(02)00136-6
- [10] M. Carrillo, J. Delgado, & E. Córdoba, «Lixiviación con tiourea de dos minerales auroargentíferos santandereanos», *Revista Colombiana de Materiales*, vol. 0, n.o 5, pp. 319-324, mayo, 2014.
- [11] A. Aydin, E. Kaki, & A. A. Aydin, «Gold leaching by use of an n,n'-disubstituted thiourea», *Sep. Sci. Technol.*, vol. 36, n.o 14, pp. 3239-3251, septiembre, 2001. Doi: 10.1081/SS-100107770
- [12] J. Chang *et al.*, «A comparison of ultrasound-augmented and conventional leaching of silver from sintering dust using acidic thiourea», *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, pp. 222-231, enero, 2017. Doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.05.038

- [13] C. Rong, H. Yanan, Z. Yaming, & L. Hongwei, «Study on the properties and gold leaching kinetics of a new organic leaching agent», *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, vol. 186, n.o 4, p. 012035, octubre, 2018. Doi:10.1088/1755-1315/186/4/012035
- [14] M. Gurung, B. B. Adhikari, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, & S. Alam, «Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin», *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp. 84-93, febrero, 2013. Doi:10.1016/j.hydromet.2012.12.003
- [15] B. Pesic, & T. Seal, «A rotating disk study of silver dissolution with thiourea in the presence of ferric sulfate», *Metall. Trans. B*, vol. 21, n.o 3, pp. 419-427, junio, 1990.