

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica**



\* 5 3 0 9 6 0 6 8 8 7 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**ESTUDIO DE SISTEMAS DE  
EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES DE  
Au (III) EN MEDIO CLORHÍDRICO  
CON AMINAS Y DERIVADOS  
ORGANOFOSFORADOS NEUTROS.**

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS  
(C.S.I.C.)**

**TESIS DOCTORAL**



**ARCHIVO**

**SUSANA MARTÍNEZ GONZÁLEZ**

**1996**

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

**SUSANA MARTÍNEZ GONZÁLEZ**

**ESTUDIO DE SISTEMAS DE EXTRACCIÓN  
CON DISOLVENTES DE Au (III) EN MEDIO  
CLORHÍDRICO CON AMINAS Y  
DERIVADOS ORGANOFOSFORADOS  
NEUTROS.**

**DIRECTOR: FRANCISCO JOSÉ ALGUACIL PRIEGO  
Dr. EN CIENCIAS QUÍMICAS, COLABORADOR CIENTÍFICO  
(C.S.I.C.)**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E  
INGENIERÍA METALÚRGICA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**1996**



Consejo Superior de Investigaciones Científicas

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

Avda. Gregorio del Amo, 8 - 28040 MADRID

Teléfono (91) 553 89 00

Telex 42182 CSIC-E

Telefax (91) 534 74 25

Telegrama CENIMETAL

D. FRANCISCO JOSE ALGUACIL PRIEGO, Dr. EN CIENCIAS QUIMICAS,  
COLABORADOR CIENTIFICO DEL CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES  
METALURGICAS DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTIFICAS,

CERTIFICA: que el presente trabajo titulado "Estudio de sistemas de extracción con disolventes de Au (III) en medio clorhídrico con aminas y derivados organofosforados neutros", y que constituye la Memoria que presenta la Licenciada Susana Martínez González para optar al grado de Doctor, ha sido realizado en el Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del CSIC bajo mi dirección.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Madrid, a dos de Enero de 1996.



El presente trabajo ha sido realizado en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (C.S.I.C.), bajo la dirección del Dr. Francisco José Alguacil Priego a quien deseo agradecer su ayuda y dedicación sin las cuales no hubiera sido posible la elaboración de dicha Memoria de Tesis.

Asímismo agradecer a la Dra. Ana Sastre, Profesora Titular del Departament d'Enginyeria Química, E.T.S.E.I.B. de la Universitat Politècnica de Catalunya, su ayuda en las distintas fases de la elaboración de los datos experimentales.

Agradezco al personal del Departamento de Metalúrgia Primaria y Reciclado de Materiales del CENIM su apoyo para la realización de esta Memoria, especialmente al Dr. A. Cobo, y a los Sres. J.L. Bascones, M. López, J. Gutierrez y E. Casado (q.e.p.d.).

También quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Antonio Ballester, Catedrático del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, por aceptar ser Ponente de esta Tesis ante la Facultad, así como por sus consejos y sugerencias para la realización de la presente Memoria.

Por último quiero expresar mi agradecimiento a mis amigos y a mis compañeros del laboratorio, Maribel, Mónica, Paula, Elena, Miguel Angel y al Sr. Ing. Can de More, por la paciencia demostrada (con ellos) y su continuo apoyo, y muy especialmente a Jesús y a Quico a quienes le dedico esta Tesis con mucho cariño.

*A mis padres y hermanos con cariño.*

**INDICE.**

# INDICE.

I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. DESARROLLO HISTÓRICO	2
1.1.1. PRECIANURACIÓN	3
1.1.2. CIANURACIÓN	5
1.1.3. 1972-1990: PERIODO DEL DESARROLLO QUÍMICO	7
1.1.3.1. Menas refractarias	8
1.1.4. HACIA EL SIGLO XXI	8
1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS DEPOSITOS DE ORO	9
1.3. PROCESO DE LIXIVIACIÓN	10
1.3.1. PRETRATAMIENTO DE MENAS REFRACTARIAS	11
1.3.1.1. Flotación	11
1.3.1.2. Tostación u oxidación a alta temperatura	11
1.3.1.3. Oxidación química	12
1.3.1.4. Oxidación a presión	13
1.3.1.5. Oxidación biológica	14
1.3.2. MÉTODOS DE LIXIVIACIÓN DIRECTA	15
1.3.2.1. Lixiviación en montones	15
1.3.2.2. Cianuración a presión	16
1.3.3. PROCESOS DE LIXIVIACIÓN	16
1.3.3.1. Cianuración	17
1.3.3.2. Clorinación	19
1.3.3.3. Tiourea	22
1.3.3.4. Bromo	22
1.3.3.5. Iodo	22
1.3.3.6. Tiosulfato	22
1.3.3.7. Sulfocianuro	23
1.4. RECUPERACIÓN DE ORO DE LAS DISOLUCIONES EN MEDIO CLORURO	23
1.4.1. CARBÓN ACTIVO	23
1.4.2. RESINAS DE CAMBIO IÓNICO	24

## **Indice.**

---

1.4.3. RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA	24
1.4.4. CEMENTACIÓN	24
1.5. LA EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES APLICADA A LA RECUPERACIÓN DEL ORO	25
1.5.1. MEDIO CLORURO	28
1.5.1.1. Reactivos de solvatación	28
1.5.1.2. Aminas y sales de amonio cuaternario	30
1.5.2. MEDIO CIANURO	30
1.5.2.1. Reactivos de solvatación que contienen oxígeno en su molécula	30
1.5.2.2. Aminas y sales de amonio cuaternario	31
1.5.3. AMINAS Y AGENTES DE EXTRACCIÓN SOLVATANTES	33
1.5.3.1. Aminas	33
1.5.3.2. Agentes de extracción solvatantes que contiene enlaces fósforo-oxígeno	34
1.5.3.3. Agentes de extracción solvatantes con enlaces fósforo-azufre en su molécula	35
1.6. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	35
II. PARTE EXPERIMENTAL	37
2.1. REACTIVOS QUÍMICOS	38
2.1.1. DISOLUCIONES ACUOSAS	38
2.1.2. DISOLUCIONES ORGÁNICAS	38
2.1.2.1. Hostarex A-327	39
2.1.2.2. Amberlite LA-2	39
2.1.2.3. Primene 81R	39
2.1.2.4. Cyanex 921	40
2.1.2.5. Cyanex 923	40
2.1.2.6. Cyanex 471X	41
2.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS	42
2.2.1. ANÁLISIS DE LOS CATIONES METÁLICOS EN DISOLUCIÓN	42
2.2.2. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE HCl EN LAS DISOLUCIONES ACUOSAS Y ORGÁNICAS	43
2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	43

## *Indice.*

---

2.3.1. MÉTODO EXPERIMENTAL	43
2.3.2. DETERMINACIÓN DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO	43
2.3.2.1. Equipos empleados para ensayos discontinuos	43
2.3.2.2. Métodos experimentales para la determinación de las curvas de extracción de oro frente a la concentración de ácido	45
2.3.2.3. Métodos experimentales para la determinación de las curvas de equilibrio	45
III. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN Au (III)-HCl-AMINA	46
3.1. ESTUDIO DEL SISTEMA HCl-AMINA	47
3.1.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO	47
3.1.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA EXTRACCIÓN DE HCl	56
3.2. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN Au (III)-AMINA	58
3.2.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EQUILIBRADO	58
3.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	59
3.2.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE METAL	62
3.2.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE AMINA	65
3.2.5. INFLUENCIA DEL TIPO DE DILUYENTE	69
3.2.6. ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN DE ORO	73
3.2.7. SELECTIVIDAD FRENTE A OTROS METALES	77
3.2.8. ESTUDIO DE LA REEXTRACCIÓN DE ORO	78
3.2.8.1. Influencia de la temperatura	78
3.2.8.2. Isotermas de reextracción de oro	80
3.2.9. EXTRACCIONES-REEXTRACCIONES SUCESIVAS	84
IV. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN Au (III)-HCl-ÓXIDO DE FOSFINA	87
4.1. ESTUDIO DEL SISTEMA HCl-CYANEX 921	88
4.1.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO	88
4.1.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA EXTRACCIÓN DE HCl	91
4.2. ESTUDIO DEL SISTEMA Au (III)-CYANEX 921	93
4.2.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EQUILIBRADO	93

## *Indice.*

---

4.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	93
4.2.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE METAL	95
4.2.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CYANEX 921	96
4.2.5. INFLUENCIA DEL TIPO DE DILUYENTE	98
4.2.6. ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN DE ORO	99
4.2.7. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE SALES INORGÁNICAS	100
4.2.8. SELECTIVIDAD FRENTE A OTROS METALES	102
4.2.9. ESTUDIO DE LA REEXTRACCIÓN DE ORO	102
4.2.9.1. Influencia de la temperatura	102
4.2.9.2. Isoterma de reextracción de oro	104
4.3. ESTUDIO DEL SISTEMA HCl-CYANEX 923	105
4.3.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO	105
4.3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA EXTRACCIÓN DE HCl	107
4.4. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN Au (III)-CYANEX 923	108
4.4.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EQUILIBRADO	108
4.4.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	109
4.4.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE METAL	110
4.4.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CYANEX 923	111
4.4.5. INFLUENCIA DEL TIPO DE DILUYENTE	113
4.4.6. ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN DE ORO	114
4.4.7. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE SALES INORGÁNICAS	115
4.4.8. ESTUDIO DE LA REEXTRACCIÓN DE ORO	116
4.4.8.1. Influencia de la temperatura	117
4.4.8.2. Isoterma de reextracción de oro	118
V. ESTUDIO DEL SISTEMA Au (III)-HCl-SULFURO DE FOSFINA	120
5.1. ESTUDIO DEL SISTEMA HCl-CYANEX 471X	121
5.1.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO	121
5.2. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN Au (III)-CYANEX 471X	122
5.2.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EQUILIBRADO	122
5.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	124
5.2.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE METAL	126

## *Indice.*

---

5.2.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CYANEX 471X	128
5.2.5. INFLUENCIA DEL TIPO DE DILUYENTE	129
5.2.6. ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN DE ORO	130
5.2.7. SELECTIVIDAD FRENTE A OTROS METALES	131
5.2.8. ESTUDIO DE LA REEXTRACCIÓN DE ORO	132
5.2.8.1. Influencia de la temperatura	133
5.2.8.2. Influencia del tiempo de contacto	135
5.2.8.3. Isotermas de reextracción de oro	136
5.2.9. EXTRACCIONES-REEXTRACCIONES SUCESIVAS	137
VI. DEPENDENCIA ENTRE LA CONSTANTE DE EXTRACCIÓN Y LA FUERZA IÓNICA	139
6.1. SISTEMA Au (III)-HCl-AMINAS	140
6.1.1. SISTEMA ORO (III)-HCl-HOSTAREX A-327	142
6.1.2. SISTEMA ORO (III)-HCl-AMBERLITE LA-2	145
6.1.3. SISTEMA ORO (III)-HCl-PRIMENE 81R	147
6.2. SISTEMA Au (III)-HCl-AGENTES DE EXTRACCIÓN NEUTROS	150
6.2.1. SISTEMA ORO (III)-HCl-CYANEX 921	153
6.2.2. SISTEMA ORO (III)-HCl-CYANEX 923	155
6.2.3. SISTEMA ORO (III)-HCl-CYANEX 471X	158
VII. CONCLUSIONES	161
VIII. BIBLIOGRAFÍA	165

# **CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.**

# **I. INTRODUCCIÓN.**

## **1.1. DESARROLLO HISTÓRICO.**

La importancia del oro es casi paralela a la historia del hombre, ya que es un metal conocido desde tiempos tan remotos como el Paleolítico ( 40.000 años antes de J.C.), y donde ya tenía una determinada utilidad.

Los romanos lo llamaron metal amarillo "aurum". Es por otra parte el primer elemento mencionado en la Biblia, en donde aparece en más de 400 ocasiones.

Con todo ello se quiere señalar la importancia que ha tenido el oro desde tiempos muy remotos, sin embargo, la extracción de este metal empezó a ser importante cuando adquirió cierto valor en la industria como consecuencia de sus propiedades tanto físicas como químicas que lo convierten en un elemento único, así como por su apariencia y su escasez.

Los procedimientos hidrometalúrgicos forman la base de la mayoría de los procesos de extracción de este metal, pudiéndose dividir la química de la hidrometalurgia del oro en cuatro secciones:

- Principios hidrometalúrgicos.
- Lixiviación.
- Purificación de la disolución
- Concentración y recuperación.

Muchos de los métodos usados en la actualidad para la extracción de oro están basados en técnicas que han sido conocidas o se han establecido durante siglos. Entre estas técnicas se puede citar la concentración gravimétrica, la amalgamación, la lixiviación

## ***I. Introducción.***

---

cianurada, la clorinación o cloruración, la cementación con cinc y la adsorción con carbón activo, siendo la combinación de estas la base de los diagramas de los procesos de recuperación del oro.

Los primeros pioneros fueron incorporando a la tecnología ya existente nuevos descubrimientos tecnológicos introduciendo así las ventajas que estos aportaban.

Es por ello interesante conocer los antecedentes históricos de los procesos de extracción de este metal así como la tecnología empleada.

La predominancia de la lixiviación cianurada como principal técnica de extracción del oro desde finales del siglo XIX divide la historia de la recuperación de este metal en cuatro períodos:

1<sup>a</sup>. Precianuración.

2<sup>a</sup>. Cianuración.

3<sup>a</sup>. 1972-1990: Período del mayor desarrollo tecnológico.

4<sup>a</sup>. Hacia el siglo XXI.

### **1.1.1. Precianuración.**

El oro y el cobre fueron unos de los primeros metales usados por el hombre debido a su existencia en estado nativo y a sus propiedades de maleabilidad y ductibilidad, que permitieron que pudieran ser fácilmente trabajados con las herramientas primitivas.

Hasta la primera mitad del siglo XIX, los métodos utilizados para la obtención del oro fueron principalmente la concentración gravimétrica y la amalgamación, sin embargo estos métodos eran inapropiados para la recuperación del oro asociado con minerales

## ***1. Introducción.***

---

sulfurados, lo que dio lugar a la búsqueda de un proceso hidrometalúrgico efectivo para el tratamiento de estos materiales.

El cloro gas fue descubierto en 1774 y pronto se volvió un producto comercial. En 1848 Plattner propuso un proceso, para el tratamiento de minas de oro, que consistía en pasar gas cloro por la mena molida para producir un cloruro de oro soluble que podía ser disuelto en agua. El oro era entonces precipitado de la disolución con sulfato de hierro (II), ácido sulfhídrico o carbón vegetal. La clorinación se usó comercialmente por primera vez para el tratamiento de las menas provenientes de Deecker (California) en 1858 (1).

En la mitad de los años 1860 se utilizaron varios procesos de clorinación en USA, América del Sur y Australia, a menudo complementando los circuitos de concentración por gravedad ya existentes o el tratamiento de los concentrados de sulfuro ricos en el metal. Estos incluían rutas enteramente hidrometalúrgicas en las cuales el cloro se adicionaba a la fase acuosa.

La clorinación se aplicaba muy raramente de forma directa a menas enteras, debido principalmente al alto grado de aislamiento del oro, lo que producía un aumento en los costes del tratamiento. Además, las menas que contenían arseniuros, antimoniuros y grandes cantidades de sulfuros tenían que ser oxidadas con anterioridad a la clorinación, lo que también ocurriría para el caso de la cianuración en el siguiente siglo (1).

Un proceso que podía ser efectivo aunque caro y peligroso fue el propuesto por Molesworth en 1891 y que consistía en que el oro podía ser extraído de la pirita por tostación a una temperatura relativamente baja con inyección de oxígeno, pudiendo amalgamar el calcinado a continuación, sin embargo se recomendaba utilizar agua regia si se quería recuperar el oro con carbón activo (2).

Después de los primeros métodos hidrometalúrgicos, ya citados, se empezaron a usar métodos pirometalúrgicos que incluían:

- a) fusión directa en un baño de plomo

## ***I. Introducción.***

---

b) fundición directa con fundentes ricos en plomo

c) fundición con fundentes para producir una pasta seguida por refundición con fundentes ricos en plomo.

Estos procesos generaban aleaciones de plomo-oro-plata en una forma similar, en principio, a la técnica analítica de ensayo a la llama.

Los productos se fundían para eliminar el plomo, dejando una aleación de metales preciosos. Dichos metales preciosos se separaban por cuatro métodos (1):

1. Disolución de plata con ácido nítrico dejando el oro como residuo.
2. Sulfurizando con sulfuros, pirita o sulfuro de antimonio, para producir sulfuro de plata y una aleación de oro-plata que podía ser purificada con un tratamiento mediante ácido nítrico.
3. Clorinación (proceso Miller), para recuperar la plata como cloruro de plata insoluble dejando el oro como cloruro de oro soluble.
4. Refinado electrolítico en un baño de cianuro potásico.

En paralelo con el desarrollo del proceso de clorinación Platter, se desarrolló un pretratamiento de tostación oxidativa para los concentrados y algunas menas antes de la lixiviación.

### **1.1.2. Cianuración.**

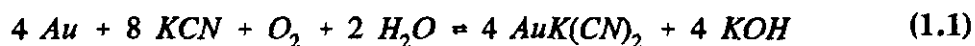
La solubilidad del oro en disoluciones de cianuro fue reconocida en 1783 por Scheele y estudiada en los años 1840 y 1850 por Elkington, Bogration, Elsner y Faraday. Elkington también hizo una patente para el uso de disoluciones de cianuro potásico para

## *I. Introducción.*

---

el electroplatinado de la plata y del oro.

Tanto la disolución de oro de disoluciones cianuro aireadas, como el papel del oxígeno en el mecanismo, fue investigado por Elsner en 1846 (3), y la reacción propuesta fue la siguiente (4):



El proceso de cianuración tal y como se conoce en la actualidad fue patentado entre 1887 y 1888 por McArthur y los hermanos Forrest (4,5).

Cuando se incorpora a la cianuración el proceso de cementación con cinc generalmente se aumenta la recuperación de oro de un 70 al 95 %.

Los diagrama de flujo de las primeras plantas de oro en Sudáfrica incluían tamizados, trituración, clasificación del total de la roca, molienda, amalgamación, lixiviación cianurada, separación sólido-líquido y recuperación de oro por precipitación con cinc.

Más adelante se logró sustituir la amalgamación directa por un sistema que preconcentraba la alimentación de forma que se reducía significativamente la cantidad de mercurio necesaria en el proceso de amalgamación.

La recuperación de los metales preciosos a partir de la disolución cianurada recibió mucha atención en el desarrollo de la cianuración. Los métodos iniciales de recuperación incluían cementación con cinc (proceso McArthur) y las celdas electrolíticas (proceso Siemens-Halske y Tainton).

Otros métodos que aparecieron con posterioridad incluían la adsorción con carbón activo, que se consideró en un principio como una posible alternativa al proceso de cementación con cinc, sin embargo la imposibilidad de neutralización del carbón junto con las ventajas de la cementación hicieron que la adsorción con carbón fuera en principio un

## ***I. Introducción.***

---

proceso no competitivo con la cementación.

En 1950 se desarrolló una técnica que consistía en la recuperación del oro del carbón activo mediante una elución; se consiguió así una disolución concentrada de oro que podría ser tratada posteriormente mediante electroobtención. Entre las disoluciones usadas para la elución se utilizaron sulfuro sódico cáustico, el cual no conseguía recuperar la plata, y posteriormente una disolución de cianuro sódico e hidróxido sódico. De esta forma mediante la combinación de los procesos de adsorción con carbón activo y posterior elución se conseguía un proceso más efectivo.

### **1.1.3. 1972-1990: Período del desarrollo químico.**

El desarrollo económico favorable, especialmente durante el final de los años 70, hizo que el interés por los metales preciosos, y en especial por el oro, llevara a un nuevo desarrollo de la explotación de las minas de este metal.

Los procesos utilizados durante esta época en la industria fueron principalmente:

- \* proceso CIP (carbon-in-pulp),
- \* lixiviación en montones de residuos de menas de baja ley,
- \* electroobtención y replatinado,
- \* oxidación a presión de sulfuros,
- \* cianuración.

Aparecieron además otras técnicas que incluían :

## ***1. Introducción.***

---

- Oxidación a presión con varios oxidantes.
  
- Sistemas de lixiviación de oro mediante otros reactivos.
  
- Oxidación con ácido nítrico.

### ***1.1.3.1. Menas refractarias.***

Durante este periodo los mayores esfuerzos se dirigieron al tratamiento de las llamadas menas refractarias que eran aquellas de las que la cianuración directa no conseguía una gran efectividad en la recuperación del oro (no más de un 80 %).

Anteriormente, la mayoría de las menas refractarias y los concentrados, como materiales sulfurados, carbonatados, telurados o una combinación de estos, habían sido tostados hasta la oxidación completa de la parte refractaria de la mena, pudiendo a continuación lixiviar el oro con buenos rendimientos.

Posteriormente se aplicaron tratamientos de clorinación, oxidación a presión, llegando incluso a aplicar la oxidación mediante bacterias, de las menas refractarias, con el fin de mejorar los rendimientos en las siguientes etapas.

### **1.1.4. Hacia el siglo XXI.**

La investigación metalúrgica y los trabajos de desarrollo en relación con este metal, han ido proliferando desde los años 80 con muchos procesos alternativos y/o perfeccionando los ya conocidos. Entre las áreas que están recibiendo una atención especial se encuentran:

1. Procesos de bio-oxidación, a escala comercial, de menas de oro, especialmente sulfuradas.

## ***I. Introducción.***

---

2. Mejoras en el tratamiento hidrometalúrgico de las menas sulfuradas.
3. Reemplazamiento de los procesos CIP (carbon-in-pulp) por los procesos RIP (resin-in-pulp).
4. Recuperación de oro de fuentes secundarias.
5. Mejora en el control de efluentes.
6. Electroobtención selectiva y directa de las disoluciones diluidas.

### **1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS DEPÓSITOS DE ORO.**

Las características de los depósitos de oro determinan en muchos casos los procesos a seguir para la recuperación de dicho mineral, por lo que es importante realizar una buena clasificación de los mismos.

La clasificación se puede hacer según distintos criterios como:

#### ***a) Clasificación según el tipo de depósito:***

- Vetas
- Placeres.

#### ***b) Clasificación geológica (6):***

- Vetas de oro-cuarzo.
- Depósitos epitermales.

## ***I. Introducción.***

---

- Placeres fósiles.
- Depósitos con oro diseminado.
- Menas de metales férreos que contienen oro y agua de mar.

### ***c) Clasificación según la extracción de oro (7):***

- Menas de oro nativo; en ellas el metal puede recuperarse mediante separación por gravedad, amalgamación y/o cianuración.
- Oro asociado con sulfuros, en las cuales el oro puede presentarse en forma de partículas libres o diseminadas en los sulfuros.
- Teluros de oro que aparecen a menudo asociados con el oro libre y los sulfuros.
- Oro en otros minerales, con arsénico y/o antimonio, minerales de plomo y cinc y minerales carbonáceos.

Una clasificación más general que la descrita con anterioridad y que también clasifica a los minerales desde el punto de vista de la extracción, es la que los divide en refractarios y no refractarios. Estos minerales refractarios consisten en menas no oxidadas o que lo están parcialmente y que contienen mayoritariamente materiales carbonáceos, sulfuros y/o teluros (8).

### **1.3. PROCESO DE LIXIVIACIÓN.**

La lixiviación de las menas no refractarias de oro puede realizarse directamente obteniéndose buenos rendimientos; sin embargo cuando se tratan menas refractarias es necesario realizar un pretratamiento, en la mayoría de los casos oxidativo, de dichas

## ***I. Introducción.***

---

menas con el fin de oxidar, entre otros, los sulfuros, telurios y los materiales carbonáceos presentes en dichas menas antes de proceder a la lixiviación.

### **1.3.1. Pretratamiento de menas refractarias.**

Para la realización de este pretratamiento pueden ser utilizadas distintas técnicas:

#### ***1.3.1.1. Flotación.***

Se puede aplicar en los casos en que la refractariedad se deba a que el oro, en forma de polvo muy fino, forma una solución sólida con el mineral sulfurado.

Normalmente se requiere una molienda muy fina para liberar el oro que se encuentra encapsulado en la pirita, arsenopirita u otro sulfuro.

Mediante este proceso se consigue una recuperación de un 90-95 % del oro (7).

#### ***1.3.1.2. Tostación u oxidación a alta temperatura.***

Esta técnica tiene por objeto producir un calcinado oxidado y poroso de hierro, en el cual el oro está más liberado y por lo tanto más fácilmente accesible para el agente de lixiviación.

La tostación se puede realizar en una o dos etapas. El proceso en una etapa consiste en la tostación directa del material en una atmósfera oxidante.

Cuando el proceso se realiza en dos etapas, el primer paso, operando bajo condiciones de reducción, crea un producto intermedio poroso, a continuación la segunda etapa de tostación se realiza en atmósfera oxidante para completar la oxidación.

## I. Introducción.

---

Es una de las técnicas más empleadas para liberar al oro de ciertos sulfuros, arsenopiritas, u otras sustancias volátiles que son eliminadas una vez que han sido oxidadas. La mayoría de las reacciones son fuertemente exotérmicas, debiéndose controlar la temperatura.

La tostación puede realizarse con aditivos, siendo los más utilizados el cloruro sódico, el carbonato sódico en ausencia de aire o bien una mezcla de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  también en ausencia de aire.

Los principales inconvenientes de la tostación son (6):

- Polución atmosférica, debida a la emisión de  $\text{SO}_2$ , Hg y As.
- Fusión del calcinado, debido al carácter exotérmico del proceso, que puede dar lugar a una oclusión del oro e impedir la lixiviación.
- Lavado de los calcinados para eliminar compuestos como sulfitos, arsenitos y sulfuros que son solubles y aumentan el consumo del agente oxidante.
- Contenido de calcita, ya que la descomposición de esta da lugar a un aumento de la energía a aplicar en el proceso.

### 1.3.1.3. Oxidación química.

Las disoluciones acuosas de cloruro poseen un fuerte carácter oxidante y han sido muy utilizadas como oxidantes de aguas y tratamientos de basuras.

Esta técnica de oxidación a presión ambiental fue aplicada comercialmente en las minas Carlin para la oxidación de menas sulfuradas carbonáceas (7)(9,10). El principal objetivo del proceso Carlin es oxidar el material carbonáceo y el ácido húmico empleando cloro, que es tratado posteriormente mediante lixiviación.

## I. Introducción.

---

Se puede utilizar cloro gas o bien hipoclorito sódico generado in situ por electrólisis de la salmuera de la pulpa.

Se logra mejorar este proceso mediante una doble oxidación que incluye una preoxidación de la pirita antes de la clorinación (6)(11).

Los últimos métodos de oxidación química incluyen la clorinación súbita, en la que se acelera la disolución de cloro mediante una vigorosa agitación, con lo que se aumenta la eficacia del proceso y disminuye el tamaño del reactor.

### 1.3.1.4. Oxidación a presión.

Los minerales sulfurados pueden ser descompuestos rápidamente en medio ácido a temperaturas y presión elevadas, usando oxígeno como principal oxidante. Es por ello por lo que con esta técnica se obtienen buenos rendimientos al ser aplicada a minerales o concentrados de minerales auríferos altamente refractarios (12).

El proceso tiene lugar en autoclaves con presiones de oxígeno entre 15-20 atms. y temperaturas entre 180-225°C bien en medio ácido o en alcalino.

Se consigue la oxidación completa de la matriz pirítica, arsenopirítica y carbonatos, liberándose el oro de las mismas y se recupera a continuación el metal mediante una lixiviación convencional en medio cianuro (13,14,15,16).

Esta técnica de pretratamiento ha tenido un elevado grado de desarrollo en los últimos años y se ha implantado en numerosas plantas de recuperación de oro.

Los requisitos más importantes para que la oxidación sea efectiva, en materiales con matriz sulfurada, son :

## I. Introducción.

---

- que haya la suficiente acidez en el medio como para lograr unos niveles de hierro que ayuden a la oxidación,
- tener unas condiciones de operación que minimicen la formación de azufre elemental.

Cuando esta oxidación se ha realizado en medio alcalino, el sulfato formado se neutraliza con la adición de agentes cáusticos o de componentes de la ganga como son la calcita y la dolomita.

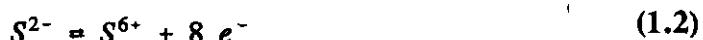
### 1.3.1.5. Oxidación biológica.

La oxidación biológica es un proceso por el cual se degradan mediante microorganismos los minerales sulfurados y se libera al oro facilitando la lixiviación.

Esta técnica resulta ser una alternativa atractiva comparada con la tostación y la oxidación a presión, debido a los bajos costes y al bajo impacto medioambiental, para el tratamiento de algunas menas refractarias (6).

Hay muchos tipos de bacterias capaces de catalizar las reacciones de oxidación del mineral, sin embargo la más utilizada es la *Thiobacillus ferroxidans* que se puede desarrollar fácilmente en menas piríticas y arsenopiríticas a temperaturas moderadas, menores de 40°C (6)(17).

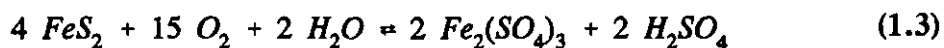
Esta bacteria obtiene la energía que necesita por la oxidación del sulfuro, el cual se oxida según la reacción:



También tiene lugar la oxidación del hierro (II) a hierro (III) siendo la reacción global:

## ***I. Introducción.***

---



En este proceso se utilizan en la actualidad, reactores agitadores aunque estos tienen ciertas restricciones debido a la necesidad de tiempos de residencia largos, baja densidad de pulpa, altos costes de energía para la agitación y sistemas de refrigeración del sistema (18).

Otras bacterias empleadas son las *Thiooxidans* y las *Sulfolobus acidocaldarius* que actúan a mayores temperaturas que la citada anteriormente, 50-80°C. Estas bacterias se encuentran en las minas y manantiales de aguas termales.

### **1.3.2. Métodos de lixiviación directa.**

#### ***1.3.2.1. Lixiviación en montones.***

Esta técnica ha tenido interés durante la última década, en especial para menas oxidadas de baja ley (19). La razón principal de su utilización es que tanto el oro como la plata se encuentran situados en fracturas y tanto en el mineral procedente de la mina como en el producto triturado, la disolución de lixiviación puede acceder fácilmente al metal.

Generalmente el mineral triturado se coloca sobre una superficie plana y se procede a la lixiviación, por percolación, durante un período que comprende entre 30-150 días o más, según las características del mineral.

Con esta técnica se consigue una recuperación comprendida entre el 60-80 %, con una baja inversión de capital y también bajos costes de operación.

## ***I. Introducción.***

---

### ***1.3.2.2. Cianuración a presión.***

Cuando la cianuración se realiza a altas presiones se consigue un gran rendimiento en la extracción de menas complejas que contienen entre otros sulfuros, telurios, compuestos de antimonio (estibnita), selenio, etc; sin embargo es un proceso que tiende a ser muy costoso (6). Tiene la ventaja, sobre la oxidación a presión, de que la disolución del oro se realiza en una sola etapa.

### **1.3.3. Procesos de lixiviación.**

El cianuro sódico es el agente de lixiviación más utilizado para el oro debido a su gran capacidad para extraer a dicho metal de una gran variedad de menas y a sus costes bajos.

Además el oxidante más comúnmente utilizado en la lixiviación cianurada es el oxígeno, que es suministrado por el propio aire lo que hace a este proceso más atractivo.

Sin embargo el cianuro es muy tóxico respecto al medioambiente y además aunque es un lixivante enérgico para el oro y la plata, no es muy selectivo y forma complejos con una gran cantidad de iones metálicos de los minerales.

Por todo ello en los últimos tiempos se ha empezado a experimentar con otros agentes sobre todo para conseguir que los efluentes sean menos tóxicos. Otra de las ventajas que presentan estos agentes son:

1. Cinéticas de lixiviación de oro más rápidas.
2. Pueden ser aplicados en medios ácidos, lo que es indicado para el tratamiento de menas refractarias (no se hace necesaria la operación de neutralización).

## I. Introducción.

---

3. Algunos son más selectivos que el cianuro para el oro y la plata frente a otros metales.

### 1.3.3.1. Cianuración.

La cianuración es el proceso más usado para la recuperación de oro, en especial del oro procedente de las menas no refractarias, pudiendo aplicarse también a minerales de plata.

La cianuración consta de las siguientes etapas:

1. Molienda convencional en varias etapas de la mena ya sea mediante un molino de bolas o mediante triturador autógeno.
2. Lixiviación en tanques agitados o en reactores, usando disoluciones diluidas de cianuro, oxígeno y cal.
3. Decantación en contracorriente o filtración por filtros de bandas o de tambor de la pulpa lixiviada.
4. Recuperación de los metales preciosos de la disolución por precipitación con cinc en polvo (proceso Merrill-Crowe) o por electrodeposición en cátodo de lana de acero.

Para explicar la disolución de oro en la disolución cianurada existen varias teorías (6), pudiéndose escribir la reacción global como:



Dicha dilución es un proceso heterogéneo que consta de las siguientes etapas:

## ***I. Introducción.***

---

1. Absorción de oxígeno en la disolución.
2. Transporte de oxígeno y cianuro hasta la interfase sólido-líquido.
3. Adsorción de oxígeno y cianuro en la superficie del sólido.
4. Reacción electroquímica.
5. Desorción de complejos cianurados solubles de oro y otros productos de la reacción en la superficie sólida.
6. Transporte de los productos desorbidos hasta el seno de la disolución.

Estas etapas dependen entre otras de las siguientes variables:

- Concentración de oxígeno, que depende de la temperatura, altitud, fuerza iónica del medio, tipo e intensidad. En concentraciones diluidas de cianuro la presión de oxígeno no afecta a la dilución, sin embargo en disoluciones más concentradas el efecto es importante.
- Concentración de cianuro, que influye cuando la disolución no se realiza a presión atmosférica ya que en tal caso la reacción esta controlada por la presión de oxígeno.
- pH, que al ser mayor de 9 durante la cianuración impide que se forme HCN.
- Presencia de álcalis, ya que entre otras misiones previenen la pérdida de cianuro y neutralizan los compuestos ácidos del proceso.
- Presencia de otros metales, los cuales pueden consumir oxígeno y/o cianuro afectando a la velocidad de extracción del oro.

## I. Introducción.

---

Cuando la cianuración alcalina se aplica a menas refractarias no se obtienen buenos rendimientos de recuperación de oro por lo que es necesario aplicar, tal y como se dijo anteriormente, un pretratamiento oxidativo a dichas menas.

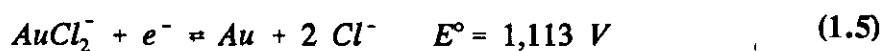
Una vez realizada la lixiviación, el oro de la disolución puede ser recuperado de esta mediante cementación con aire (proceso Merrill-Crowe) o mediante electrodeposición.

### 1.3.3.2. Clorinación.

La clorinación se aplicó ampliamente durante los años 1800, antes de la introducción de la cianuración, para el tratamiento de menas conteniendo oro y sulfuros de oro, los cuales no eran tratables por concentración gravimétrica ni por amalgamación.

La clorinación también se aplicó a procesos de electroplatinado desde principios del siglo XIX, y fue utilizada para el tratamiento de menas refractarias o semi-refractarias como una alternativa a la cianuración.

El oro se disuelve en disoluciones acuosas de cloruro para formar los complejos clorurados de oro (I) y oro (III):

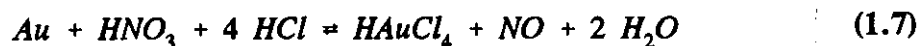


Los complejos de oro (III) son más estables que los de oro (I), aunque no tanto como los complejos cianurados de oro (I), sin embargo tiene la ventaja de que se reducen más fácilmente a oro metal (20).

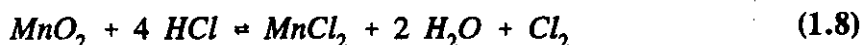
El ácido nítrico es un oxidante lo suficientemente fuerte como para disolver el oro en medio cloruro, por lo que para la disolución del oro se utiliza agua regia (33 % HNO<sub>3</sub> y 66 % HCl) según la ecuación (21):

## I. Introducción.

---



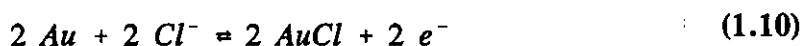
El cloro puede ser generado en los lodos y en las disoluciones de electrólisis por disoluciones de NaCl o por adición de  $MnO_2$  a HCl según:



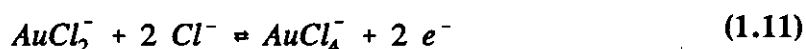
El oro es entonces lixiviado rápidamente a pH bajos:



Se han propuesto varios mecanismos para la disolución de oro. Dicha disolución probablemente tiene lugar en dos etapas con la formación de un cloruro de oro (I) intermedio durante la primera etapa (22):



La teoría más utilizada para la segunda etapa sugiere que el  $AuCl_2^-$  se forma como un intermedio secundario, que es entonces oxidado a oro (III):



La velocidad de disolución del oro en las disoluciones acuosas de cloruro es mucho mayor que la que se alcanza en las disoluciones acuosas de cianuro (22). La razón de esta mayor velocidad es la alta solubilidad del cloro en agua comparada con la del oxígeno, que es el oxidante usado en la cianuración.

También se ha observado que la presencia de NaCl (3 %) en la disolución de cloro, acelera considerablemente la reacción debido a que los iones cloruro retrasan la disociación del cloro (22).

## *1. Introducción.*

---

Otro de los factores que pueden afectar a la disolución de oro, mediante disoluciones acuosas de cloro, es la presencia de otros iones metálicos. La plata y el plomo reaccionan formando cloruros insolubles en las disoluciones cloro-cloruro. Estos cloruros insolubles pueden reducir la solubilidad del oro debido a la formación de una capa de pasivación que da lugar a una baja recuperación del metal.

El cobre, el cinc y la mayoría de metales de transición forman complejos con el cloruro que son relativamente inestables. De particular importancia son las grandes diferencias que existen entre las constantes de estabilidad de los complejos de cobre en cianuro o cloruro y los complejos de oro en ambos medios; así para una mena en particular, el cobre se disolverá mucho menos en medio cloruro que en medio cianuro lo que será una ventaja en el tratamiento de estas menas oro-cobre. De esta forma se puede conseguir la separación del oro de algunos de los metales mediante lixiviación con cloro en vez de con cianuro, lo cual facilita tratamientos posteriores para la recuperación del metal precioso.

A pesar de todo ello la clorinación presenta una serie de inconvenientes frente a la cianuración:

- a) El medio es altamente corrosivo y requiere materiales especiales en la construcción de los equipos.
- b) El cloro gas debe ser controlado para evitar cualquier riesgo de escape.
- c) El empleo de cloro gas aumenta los costes del proceso en comparación con la cianuración que utiliza el oxígeno del aire.

Debido a todos estos condicionamientos, el empleo de la clorinación se restringe a sistemas agitados donde puedan ser usados tanque cerrados y se puedan controlar los residuos vertidos al medioambiente.

## ***I. Introducción.***

---

Este proceso se realiza a un pH entre 2,0 y 2,5. La velocidad de absorción de cloro gas se aumenta al disminuir el pH, pero la disolución se vuelve más difícil de manejar.

### ***1.3.3.3. Tiourea.***

El empleo de la tiourea se ha propuesto como alternativa a la cianuración para el tratamiento de menas de oro sulfuradas o para su uso en situaciones donde los condicionamientos medioambientales dificulten el empleo de cianuro (23,24).

### ***1.3.3.4. Bromo.***

La lixiviación del oro con bromo se realiza utilizando un producto comercial, el DMH, que suministra el bromo (25,26,27).

Los resultados obtenidos por este método son similares a los obtenidos con la cianuración.

### ***1.3.3.5. Iodo.***

El iodo forma con el oro el complejo más estable de todos los halógenos, pudiendo lixiviarlo aún con bajas concentraciones del reactivo (28).

### ***1.3.3.6. Tiosulfato.***

La utilización de este reactivo se conoce desde 1880, habiéndose introducido mejoras en el proceso tales como la adición de iones cobre y la estabilización del tiosulfato por la adición de  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (29,30).

## ***I. Introducción.***

---

### ***1.3.3.7. Sulfocianuro.***

En los últimos tiempos, se ha empleado sulfocianuro como agente lixivante, recuperándose después el metal de la disolución mediante electrólisis (31,32,33). Es menos tóxico que el cianuro lo que es una ventaja frente al empleo de éste.

## **1.4. RECUPERACIÓN DE ORO DE LAS DISOLUCIONES EN MEDIO CLORURO.**

Una vez realizada la lixiviación el oro puede ser recuperado de la disolución acuosa en la que se encuentra junto con otros metales que también hayan sido disueltos por el agente de lixiviación.

Existen diversas técnicas de recuperación del oro de dichas disoluciones, pasándose a continuación a describir cada una de ellas.

### **1.4.1. Carbón activo.**

El empleo del carbón activo para la adsorción de oro y plata de disoluciones acuosas ha tenido en los últimos tiempos una mayor aceptación que el procedimiento convencional de precipitación con cinc, debido a una mayor eficacia y tener un menor coste de capital y operación (34,35,36,37,38).

Así la recuperación de oro de disoluciones no cianuradas mediante esta técnica es importante para el desarrollo de los posibles sistemas alternativos de lixiviación de oro como son la lixiviación con cloro, tiourea o tiosulfato.

## ***I. Introducción.***

---

### **1.4.2. Resinas de cambio iónico.**

El proceso esta basado en la utilización de resinas de cambio iónico empleando columnas. El diagrama de flujo es similar al de las plantas de carbón activo en columnas, pero con la diferencia de que no requiere ni presión ni altas temperaturas para eliminar o reextraer el oro de las resinas cargadas, que pueden ser resinas débil o fuertemente básicas (39,40,41,42).

### **1.4.3. Recuperación electrolítica.**

La recuperación electrolítica de oro a partir de disoluciones en medio cloruro se aplica comercialmente para el refinado del oro.

El cloro se produce en el ánodo, esto es una ventaja, ya que puede ser reutilizado para la lixiviación, sin embargo es necesario tener cuidado ya que el cloro liberado no puede ser almacenado en un sistema cerrado por el peligro que ello conlleva y debido a la corrosión del equipo.

### **1.4.4. Cementación.**

La cementación es un proceso que consiste en la precipitación de un metal  $M_1$ , que se encuentra en disolución acuosa, por la adición de otro metal  $M_2$ . La reacción que tiene lugar se puede representar como (43):



Esta reacción es la suma de las reacciones que tienen lugar en cada celda electrolítica y está controlada electroquímicamente.

## **I. Introducción.**

---

La recuperación de oro mediante un proceso de cementación con cinc se aplica de forma muy extensa cuando dicho metal se encuentra en disoluciones cianuradas, sin embargo, es imposible la utilización del cinc para la cementación cuando el oro se encuentra en disoluciones en medio cloro-clorhídrico ya que el cinc es altamente soluble en medio ácido, produciéndose grandes cantidades de hidrógeno y dando lugar a un gran consumo de metal.

Entre los metales que pueden ser utilizados para la precipitación del oro en medio cloruro en el lugar del cinc se encuentra el aluminio, sin embargo los productos obtenidos son generalmente pobres en el metal y necesitan procesos de refinado que resultan altamente costos.

Una técnica alternativa a las mencionadas anteriormente para la recuperación del oro a partir de las disoluciones de lixiviación es la extracción con disolventes. Será tratada con mayor detenimiento en el siguiente apartado ya que constituye el tema de investigación de la presente Memoria de Tesis Doctoral.

### **1.5. LA EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES APLICADA A LA RECUPERACIÓN DEL ORO.**

La extracción con disolventes ha sido aplicada industrialmente para la separación de oro, de los metales del grupo del platino y de los metales base durante el refinado de los metales preciosos (44), compitiendo favorablemente en este campo con la técnica de electrorefinado.

Sin embargo su uso para la purificación y concentración de oro de disoluciones de lixiviación diluidas aunque ha sido propuesto, no se ha aplicado comercialmente de una forma muy amplia.

Los agentes de extracción líquidos ofrecen algunas ventajas, frente al carbón activo y a las resinas de cambio iónico, como son : rápidas cinéticas de extracción y altas cargas

## ***I. Introducción.***

---

de oro en la fase orgánica. Estos factores reducen los requerimientos de los equipos del proceso y simplifican los requerimientos de refinado del producto.

La extracción con disolventes utiliza compuestos orgánicos adecuados para extraer selectivamente las especies de oro de las disoluciones acuosas.

El agente de extracción se disuelve en un diluyente orgánico con el fin de alcanzar una concentración óptima del reactivo para la extracción del metal. Después el oro es recuperado de la fase orgánica cargada bien directamente, por precipitación o electrólisis, o bien por reextracción a una nueva disolución acuosa, y posterior procesado de la misma.

Las propiedades que deben tener los agentes de extracción incluyen:

- a) Buenas cinética de extracción y de reextracción.
- b) Buena capacidad de carga del metal en cuestión.
- c) Selectividad frente a otros metales presentes en el medio.
- d) Densidad adecuada.
- e) Punto de inflamación alto.
- f) Baja solubilidad en la fase acuosa.

Las cinéticas de la extracción con disolventes son más rápidas, normalmente, que las de los procesos de adsorción con carbón y de cambio iónico y pueden alcanzarse altos valores de extracción en pocos minutos. Esto se atribuye a las mejores propiedades de transporte de materia del sistema líquido-líquido. Sin embargo las cinéticas de reextracción suelen ser algo más lentas.

## ***1. Introducción.***

---

El oro cargado en las fases orgánicas puede exceder los 200 g/l, pero estas altas cargas aumentan la densidad de dicha fase, lo que puede interferir en la separación de las fases acuosa y orgánica y puede incluso producir una inversión de las mismas, situando a la fase orgánica debajo de la acuosa.

Consecuentemente, la eficiencia de la separación de las fases depende en gran medida de la densidad del propio diluyente y el agente de extracción, tanto como de la concentración de oro y de otras especies en la fase orgánica. Por esta razón la cantidad de oro cargado debe de ser menor de 80 g/l.

Entre los distintos tipos de agentes de extracción que pueden ser empleados para la recuperación de oro se pueden citar:

- \* Reactivos órgano-fosforados neutros como el TBP, o el TOPO (45,46,47,48).
- \* Reactivos de solvatación oxigenados como son los éteres, ésteres, cetonas y alcoholes, que se pueden usar en distintos medios como cloruro, bromuro, cianuro, nitrato, sulfato (49).
- \* Aminas y sales de amonio cuaternario (48)(50,51,52).
- \* Agentes de extracción ácidos como son los ácidos carboxílicos y los derivados del ácido fosfórico (53).
- \* Otros reactivos menos usados son los óxidos de amina, compuestos derivados del petróleo, compuestos que contienen azufre tales como sulfuros, sulfóxidos de dialquilo, ácidos dialquiltiofosfóricos y dialquilditiofosfóricos (54,55,56)(49).

Aunque se ha estudiado la aplicación de estos agentes en casi todos los medios acuosos, los medios cloruro y cianuro son los que mayor interés tienen en la recuperación del oro por lo que se describen a continuación con más detalle.

## ***1. Introducción.***

---

### **1.5.1. Medio cloruro.**

En medio clorhídrico el oro se encuentra formando el complejo  $\text{HAuCl}_4$ . La extracción de dicha especie se puede llevar a cabo con diversos tipos de agentes, tal y como se ha mencionado con anterioridad, pudiéndose distinguir para su estudio entre reactivos solvatantes y aminas y sales de amonio cuaternario.

#### ***1.5.1.1. Reactivos de solvatación.***

Los reactivos de solvatación actúan sustituyéndose por las moléculas de agua de solvatación que rodean al ion metálico en disolución haciéndolo soluble en la fase orgánica.

Los agentes de solvatación pueden dividirse en dos grupos: los que contienen oxígeno en su molécula y los que contienen átomos de azufre.

Entre los agentes de extracción del primer grupo que se han empleado para extraer al oro se pueden citar el éter, el acetato de etilo, el éter dicloroetílico y el éter isopropílico (49).

Otro grupo de agentes de extracción, que poseen oxígeno en su molécula, son las cetonas entre las que cabe citar la metilisobutilcetona (MIBK), que se utiliza industrialmente para la recuperación de oro tanto en este medio (57), como en medio cianuro.

La MIBK extrae al oro a cualquier concentración de HCl, sin embargo al emplear concentraciones altas de ácido con este agente y con otros (alcoholes, ésteres y cetonas), tiene lugar una mayor extracción de otros metales como  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$  perdiendo así el proceso selectividad.

## *1. Introducción.*

---

Otro agente empleado es el dibutilcarbitol o BUTEX (57,58), que extrae el oro de disoluciones de agua regia. Al aumentar la concentración de metal y de ácido se aumenta el coeficiente de distribución del oro.

También se incluyen en este grupo los derivados organofosforados neutros como son el TBP y el TOPO (49).

Entre los reactivos que poseen azufre en su molécula se encuentran los sulfóxidos y los sulfuros de dialquilo.

Los sulfóxidos son más efectivos que el TBP y forman un complejo de coordinación, por medio del átomo de azufre, en concentraciones bajas de ácido. Con altas concentraciones de ácido el oro se extrae en forma de la especie  $\text{HAuCl}_4$ , siendo independiente prácticamente la extracción de la concentración del metal (56).

Los sulfuros extraen al oro cuantitativamente formando un complejo de composición  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{R}_2\text{S}$ . Entre estos sulfuros el que presenta mejores resultados es el sulfuro de dibutilo terciario ( $\text{terc-C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>S (59).

También se han empleado como agentes de extracción los sulfuros de trialquilfosfina,  $\text{R}_3\text{PS}$ , entre los que caben citar el sulfuro de tri-n-octilfosfina (TOPS) que es el derivado del TOPO que resulta de la sustitución del átomo de oxígeno por azufre, y el sulfuro de triisobutilfosfina que extrae al oro solvatándolo y formando las especies  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{R}$  y  $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{R}$  (60).

Otros reactivos con azufre en su molécula son los derivados de los ácidos organofosfóricos por sustitución de uno o dos átomos de oxígeno por azufre en la molécula del ácido organofosfórico, se obtienen así los correspondientes ácidos dialquiltiofosfóricos y dialquilditiofosfóricos de fórmula  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$  (49).

## I. Introducción.

---

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

La reacción que tiene lugar para la extracción de oro mediante este tipo de compuestos es una reacción de intercambio aniónico (61).

Si se supone una amina terciaria se podría esquematizar dicha reacción como:



Se ha podido ver que el orden de extracción en medio cloruro de estos reactivos es: sal de amonio cuaternario > amina terciaria > amina secundaria > amina primaria. Este orden no se altera cuando el medio tiene sólo HCl o cuando contiene HCl y LiCl.

De todos estos reactivos los más estudiados han sido las aminas terciarias, entre las que se encuentran el Alamine 336, la trioctilamina (TOA), y el Alamine 304 (62,63,64,65).

### **1.5.2. Medio cianuro.**

La lixiviación cianurada es el proceso más empleado para el beneficio de oro y plata del último siglo, recuperándose después el metal de dichas disoluciones por adsorción en carbón o por cementación con cinc en polvo tal y como se dijo anteriormente (66).

Un proceso alternativo para la recuperación de oro es la técnica de extracción con disolventes. Los agentes de extracción empleados son:

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

El oro (I) en medio cianuro forma en medio ácido fuerte el complejo  $HAu(CN)_2$

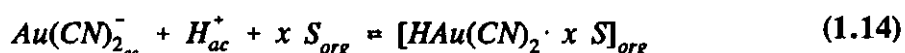
## I. Introducción.

---

que puede ser extraído mediante agentes de solvatación con átomos de oxígeno en su molécula. El orden de extracción es éteres < ésteres < alcoholes < cetonas < aldehidos (49).

En el rendimiento también influye la concentración de ácido así como el ácido empleado, habiéndose observado en el rendimiento el orden HCl < HNO<sub>3</sub> < H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La extracción se puede expresar de forma general mediante la ecuación:



Se ha visto que el empleo de MIBK da buenos resultados de extracción a pH bajos por formación de la especie neutra H<sub>Au</sub>(CN)<sub>2</sub> disminuyendo la extracción al aumentar el pH (52).

En los últimos tiempos se han usado ésteres alquifosforados como el TBP y el DBBP y óxidos de fosfina como el Cyanex 921, que extrae al oro por formación de la especie M<sup>+</sup>...Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> aumentando el rendimiento de la extracción al aumentar la fuerza iónica del medio (52)(66,67,68).

También se han ensayado mezclas de TBP con distintos tipos de aminas viéndose que el orden de extracción depende del tipo de amina y siendo esta amina secundaria > amina primaria > amina terciaria (52).

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

Las sales de amonio cuaternario se utilizan para concentrar al oro de disoluciones diluídas a cualquier valor de pH, sin embargo, no son selectivas y extraen otros complejos metálicos (69).

## I. Introducción.

---

En cuanto a las aminas, las más estudiadas son las terciarias y en especial la trioctilamina (TOA) que extrae a los complejos cianurados con número de coordinación bajo.

El orden de extracción de los distintos tipos de aminas depende del diluyente empleado, así, si son diluyentes aromáticos tipo xileno el orden es amina secundaria > amina primaria > amina terciaria, cuando se trata de diluyentes no aromáticos tipo queroseno el orden es amina primaria > amina secundaria > amina terciaria (48).

Las posibilidades de las aminas primarias como agentes de extracción del oro, en este medio, ha recibido una atención especial en los últimos años. El sulfato de la amina Primene JMT (70), presenta una cinética rápida, dependiendo la extracción de oro en gran parte del disolvente. Tiene lugar un mecanismo de intercambio iónico con formación de la especie  $\text{RNH}_3\text{Au}(\text{CN})_2$  en la fase orgánica.

Otras aminas primarias que también han sido objeto de estudio en los últimos tiempos han sido la amina Primene 81R, la amina Primene JMT y la tridecilamina (TDA) (71,72,73).

Se ha estudiado el efecto de la adición de compuestos organofosforados a las aminas sobre la extracción de oro. La amina secundaria era la Amberlite LA-2 y los reactivos organofosforados eran el TOPO (óxido de tri-n-octilfosfina), Cyanex 471X (sulfuro de tri-n-isobutilfosfina) y el TBP (tributilfosfato) en una relación amina/derivado organofosforado de 1/1. Se ha observado un efecto sinérgico siendo el orden TOPO > C-471X > TBP. Si este mismo ensayo se realiza con distintos tipos de aminas se ve que el orden es Primene JMT > Amberlite LA-2 > tridodecilamina, es decir, amina primaria > amina secundaria > amina terciaria (74,75,76).

El empleo de estas mezclas sinérgicas permite extraer el oro a pH más alcalinos, y de una forma más selectiva frente a otros complejos metálicos cianurados.

## I. Introducción.

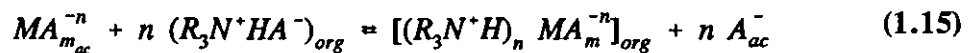
---

### 1.5.3. Aminas y agentes de extracción solvatantes.

A continuación se estudiarán algunas de las características más importantes de los agentes de extracción mencionados en el apartado anterior y sobre los cuales se ha realizado la presente Memoria de Tesis Doctoral.

#### 1.5.3.1. Aminas.

Las aminas son agentes de extracción básicos que extraen al ion metálico mediante un intercambio aniónico, siempre y cuando el metal sea capaz de formar especies aniónicas en la fase acuosa, la ecuación general es (74):



Para que esto ocurra es necesario que en primer lugar la amina forme la sal correspondiente según la ecuación:



Los factores que influyen en la extracción con aminas son:

- Agregación de la amina en la fase orgánica, lo que está directamente relacionado con la naturaleza del diluyente.
- Naturaleza y estado de agregación de los átomos de carbono de las cadenas orgánicas unidas al nitrógeno. En general las aminas con cadenas alifáticas son agentes de extracción más enérgicos que las aminas con cadenas aromáticas. También influye la ramificación de las cadenas.

## I. Introducción.

---

- El peso molecular de la amina, que debe estar comprendido entre 250 y 600, ya que las de menor peso molecular son demasiado solubles en agua y las de mayor peso molecular suelen ser insolubles en los diluyentes orgánicos.

### 1.5.3.2. Agentes de extracción solvatantes que contienen enlaces fósforo-oxígeno.

Este tipo de reactivos son derivados del ácido fosfórico en el cual se han sustituido los hidrógenos por cadenas orgánicas (74).

Los más representativos son:

Ester fosfórico: tri-n-butilfosfato (TBP) -----  $> (RO)_3P=O$

Ester fosfónico: dibutilbutilfosfinato (DBBP) -----  $> R(RO)_2P=O$

Óxidos de fosfina: óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) -----  $> R_3P=O$

El principal responsable de la extracción de los metales es el oxígeno del enlace  $P=O$ , que es el que se coordina con el metal.

Las propiedades de extracción varían mucho al pasar desde el ester fosfórico hasta el óxido de fosfina, es decir, al sustituir los grupos RO del ester, que tienden a quitar electrones, por grupos R alquílicos que tienden a dar electrones lo que favorece la coordinación del oxígeno con el metal. Por ello se puede suponer que el orden de extracción es: óxido de fosfina  $>$  fosfinato  $>$  fosfonato  $>$  fosfato, es decir, la extracción es mayor al aumentar el número de enlaces C-P.

La solubilidad en agua lleva un sentido inverso debido a la disminución de la naturaleza polar del grupo  $P=O$ .

Estos compuestos neutros pueden extraer ácidos de disoluciones acuosas aunque el

## **I. Introducción.**

---

mecanismo de extracción no es fácil de determinar. Cuando se usa el TBP para la extracción, se forma un compuesto en la fase orgánica en el que dos o tres moléculas de agente de extracción se coordinan con el metal. La presencia de ácido hace que en un principio al aumentar la concentración de éste aumente la extracción del metal, pero a partir de cierta concentración del ácido disminuye la misma, debido a que posiblemente la extracción de ácido puede ser preferente a la del metal y a que se forman especies iónicas del metal que se extraen con una mayor dificultad.

El comportamiento del TBP se puede generalizar para el resto de los derivados que presentan enlaces  $P=O$ .

### **1.5.3.3. Agentes de extracción solvatantes con enlace fósforo-azufre en su molécula.**

Entre estos agentes se encuentra el Cyanex 471X, nombre comercial del agente de extracción formado fundamentalmente por el sulfuro de tri-n-isobutilfosfina, este es un derivado del correspondiente óxido de fosfina en el que se ha sustituido el enlace  $P=O$  por un enlace  $P=S$ .

En este compuesto el azufre actúa como donador de electrones, siendo capaz de formar complejos estables con los metales.

## **1.6. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL.**

Los procesos hidrometalúrgicos están fuertemente implantados en los métodos de recuperación de oro. Sin embargo, en el caso de la extracción con disolventes falta un mayor grado de aplicación de la técnica en este campo de interés, hecho que puede ser debido a que es una técnica novedosa, si se compara con otras (cementación), y a que en muchos casos no existe un conocimiento profundo de la química de los agentes de extracción en relación con este metal. Esta técnica tiene una amplia aplicación industrial

## ***I. Introducción.***

---

en la recuperación de otros metales especialmente el cobre y el uranio.

En los últimos años se han introducido en el mercado nuevos agentes de extracción, que abren nuevas posibilidades en la aplicación de esta técnica en la recuperación de los metales, pero de los que en muchos casos se desconocen todavía los mecanismos químicos responsables de la extracción de los metales.

Estos dos hechos, el interés científico que presenta el estudio de estos nuevos sistemas de extracción y la posibilidad de aplicación práctica de los mismos, hace que en la presente Memoria de Tesis Doctoral se estudien algunos de estos sistemas de extracción con disolventes para el caso de disoluciones acuosas auríferas en medio cloruro.

Este es un medio que comúnmente se emplea para lixiviar los materiales auríferos, por lo que el estudio de estos sistemas de extracción permitirá abordar el tratamiento de las correspondientes disoluciones acuosas con esta técnica, siendo una alternativa real a otras establecidas.

En la presente Memoria de Tesis Doctoral se estudian distintos sistemas de extracción y las variables que pueden influir en su comportamiento frente a la extracción de este metal precioso. Los agentes de extracción elegidos, todos de nueva aplicación en este campo, se han dividido en dos grupos según su naturaleza:

- agentes de extracción básicos: como las aminas comerciales Hostarex A-327 (terciaria), Amberlite LA-2 (secundaria) y Primene 81R (primaria).
  
- agentes de extracción neutros: como los óxidos de fosfina comerciales Cyanex 921 y Cyanex 923, y el sulfuro de fosfina comercial Cyanex 471X.

Con esta Memoria se pretende sistematizar el comportamiento de estos agentes de extracción y contribuir tanto desde el punto de vista científico como desde el punto de vista práctico al mejor conocimiento de los mecanismos y procesos de extracción en relación con un metal de indudable valor e interés como es el oro.

## **CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL.**

## **II. PARTE EXPERIMENTAL.**

### **2.1. REACTIVOS QUÍMICOS.**

A continuación se describen las características de los reactivos empleados así como los métodos de preparación de las diferentes disoluciones utilizadas en la presente Memoria.

#### **2.1.1. Disoluciones acuosas.**

Las disoluciones acuosas se han preparado a partir del reactivo comercial, del que se ha pesado o medido el volumen para obtener las concentraciones adecuadas y se ha diluido en agua destilada hasta la concentración necesaria.

Los reactivos iniciales fueron:  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{HCl}$  del 35 % v/v,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$ , todos de calidad R.A. y de diferentes casas comerciales.

#### **2.1.2. Disoluciones orgánicas.**

Las disoluciones orgánicas se han preparado midiendo o pesando la cantidad de reactivo necesaria en cada caso y diluyendo hasta el volumen adecuado con el disolvente usado en cada ensayo.

Los agentes de extracción utilizados han sido: las aminas de nombre comercial Hostarex A-327, Amberlite LA-2 y Primene 81R; los óxidos de fosfina Cyanex 921 y Cyanex 923 y el sulfuro de fosfina Cyanex 471X.

Las principales características de estos reactivos son las siguientes:

## II. Parte Experimental.

---

### 2.1.2.1. Hostarex A-327.

El Hostarex A-327 (Hoechst) es una mezcla al 50 % de dos aminas terciarias de estructura general  $R_3N$  donde R es n-octil o n-decil según la amina. Tiene un peso molecular medio de 395 y una densidad de  $0,82 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$  (77).

### 2.1.2.2. Amberlite LA-2.

El Amberlite LA-2 (Rohm and Hass) es una amina alifática secundaria de estructura general  $R_1R_2NH$  siendo  $R_1$ :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$  y  $R_2$ :  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2-$  cuyo peso molecular es 353 y densidad  $0,819 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$  (78). El nitrógeno está unido a un carbono primario y a un carbono terciario.

### 2.1.2.3. Primene 81R.

La amina Primene 81R (Rohm and Hass) es una alquilamina primaria mezcla de isómeros comprendidos entre  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$  (peso molecular 185) hasta  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$  (peso molecular 213). El peso molecular medio es de 200, siendo la densidad de  $0,812 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$  (79). El átomo de nitrógeno se encuentra unido a un átomo de carbono terciario según la estructura:  $R_1R_2R_3C-\text{NH}_2$ .

Las cadenas R alquílicas están muy ramificadas. Además por su estructura terciaria posee una gran resistencia a la oxidación y es capaz de formar derivados estables que no suelen formar las aminas primarias normales.

En cuanto a sus propiedades físicas se puede decir que posee carácter fluido, baja viscosidad, gran solubilidad en diluyentes orgánicos y gran estabilidad frente al cambio de color.

## II. Parte Experimental.

### 2.1.2.4. Cyanex 921.

El Cyanex 921 (Cyanamid Ibérica S.A.) es el óxido de tri-n-octilfosfina de estructura  $(C_8H_{17})_3P=O$ . Es un sólido con apariencia de cera y peso molecular 386. La solubilidad en agua destilada es de 0,005 g/l (80).

### 2.1.2.5. Cyanex 923.

El Cyanex 923 (Cyanamid Ibérica S.A.) está compuesto por una mezcla de cuatro óxidos de fosfina trialquílicos de fórmula general:



siendo R:  $CH_3(CH_2)_7$  y R':  $CH_3(CH_2)_5$ .

El peso molecular medio es de 348 y la densidad de  $0,88 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$  (81). Es un líquido miscible en los diluyentes orgánicos más comunes. Sus principales propiedades físicas se muestran en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Propiedades físicas del Cyanex 923.

Apariencia	líquido incoloro
Densidad ( $25^\circ\text{C}$ )	$0,88 \text{ g/cm}^3$
Punto de congelación	$-5^\circ\text{C}$ hasta $0^\circ\text{C}$
Viscosidad	40 cp a $25^\circ\text{C}$ ; 13,7 cp a $50^\circ\text{C}$
Punto de ebullición	$310^\circ\text{C}$ a 50 mm Hg
Punto de inflamación	$182^\circ\text{C}$
Temperatura de autoignición	$218^\circ\text{C}$
Presión de vapor	0,09 mmHg a $31^\circ\text{C}$
Solubilidad	0,010 g/l

## ***II. Parte Experimental.***

---

### **2.1.2.6. Cyanex 471X.**

El Cyanex 471X (Cyanamid B.V.) es el sulfuro de tri-isobutilfosfina cuya estructura es  $(\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2)_3\text{PS}$ . Es un sólido blanquecino de apariencia cristalina, peso molecular 234 y solubilidad en agua destilada 0,003 g/l (82).

En cuanto a los diluyentes orgánicos, el usado mayoritariamente ha sido el n-decano de calidad R.A. de la casa Fluka. Se eligió basándose en su fácil disponibilidad y su aceptable toxicidad.

Otros diluyentes empleados en esta Memoria de Tesis Doctoral se muestran en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Diluyentes y casa suministradora.

<b>Diluyente</b>	<b>Suministrador</b>
Tolueno	PANREAC
Solvesso 100	Exxon Chem. Iberica
Escaid 100	Exxon Chem. Iberica
Nitrobenceno	PROBUS
Xileno	PANREAC
Exxol D-100	Exxon Chem. Iberica
Queroseno	CAMPSA

Algunas de las propiedades de estos diluyentes se muestran en la Tabla 2.3.

## II. Parte Experimental.

Tabla 2.3. Propiedades de los diluyentes.

Diluyente	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Contenido aromáticos (%)	Intervalo de Ebullición (°C)	Punto de Inflamación (°C)
n-Decano	0,73	0	168-178	46
Tolueno	0,86	100	110,6	4,4
Solvesso 100	0,878	> 99	162-168	48
Escaid 100	0,76-0,81	20	195-199	81
Nitrobenceno	1,20	100	210-211	92
Xileno	0,86	99	137-144	28
Exxol D-100	0,816	0,9	234-264	99
Queroseno	0,77-0,79	10	200-260	80

### 2.2. MÉTODOS DE ANALISIS.

Se han empleado distintas técnicas para el análisis de las distintas disoluciones acuosas y orgánicas.

#### 2.2.1. Análisis de los cationes metálicos en disolución.

Todos los cationes metálicos han sido determinados mediante espectrofotometría de absorción atómica usando los espectrofotómetros Perkin-Elmer 403 ó 1100B. Las condiciones de análisis son las indicadas en el manual del aparato para cada elemento.

## ***II. Parte Experimental.***

---

### **2.2.2. Determinación de la concentración de HCl en las disoluciones acuosas y orgánicas.**

Las determinaciones de las concentraciones de ácido en las disoluciones acuosas iniciales y finales se han realizado mediante valoración con disoluciones patrones de NaOH utilizando azul de bromotimol como indicador (83).

Para la determinación de la concentración de ácido en las fases orgánicas correspondientes se han tomado 10 cm<sup>3</sup> de dichas fases y se han diluido en etanol del 96 % v/v, valorando con disoluciones patrón de NaOH y utilizando azul de bromotimol como indicador.

## **2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.**

### **2.3.1. Método experimental.**

El método seguido ha sido el estudio de la extracción de oro (III) mediante tres aminas diferentes, cada una perteneciente a un tipo; la extracción mediante dos óxidos de fosfina, el Cyanex 921 y el Cyanex 923 y por último la extracción mediante el sulfuro de fosfina Cyanex 471X.

En todos los casos se ha determinado la influencia de las variables que pueden afectar al sistema de extracción del metal.

### **2.3.2. Determinación de los datos de equilibrio.**

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

Los ensayos discontinuos se han realizado en un sistema de agitación formado por

## *II. Parte Experimental.*

---

una serie de embudos de separación de vidrio, de 100 ml de capacidad, que poseen una llave inferior de descarga, una camisa también de vidrio por la que circula agua a una temperatura constante y un agitador de aspas de vidrio movido por un motor externo. Este montaje se muestra en la Figura 2.1.

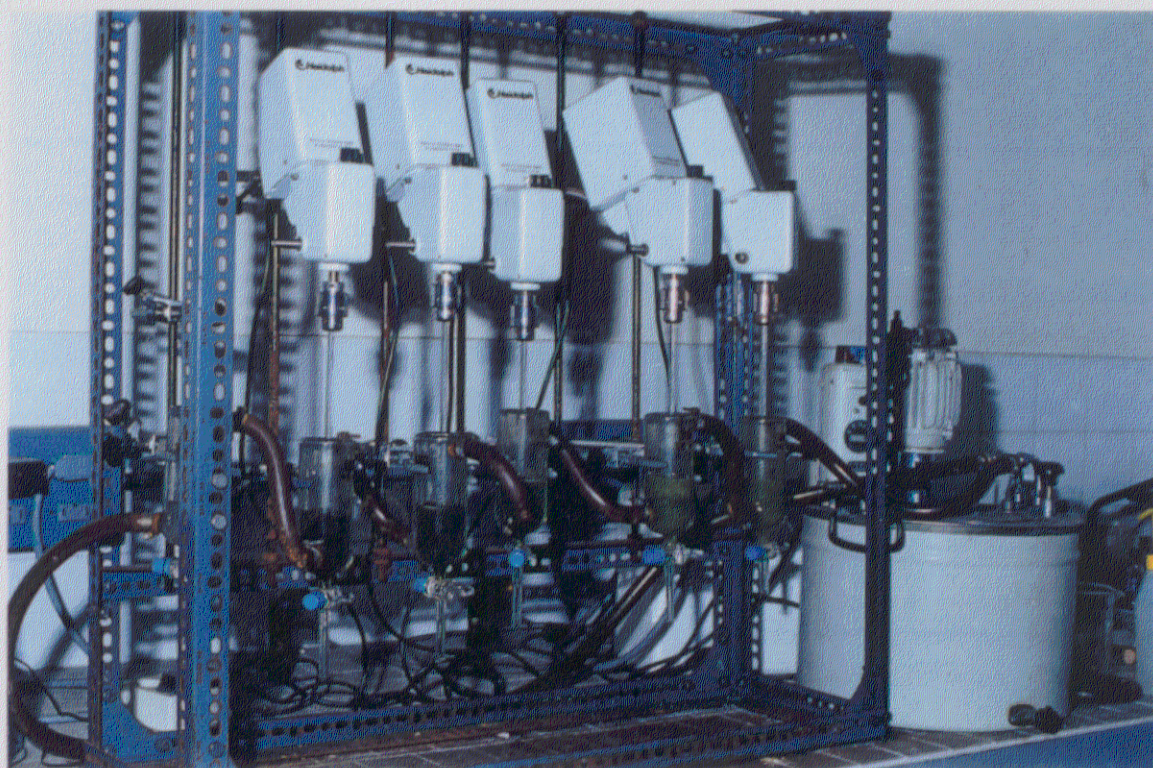


Figura 2.1.

## ***II. Parte Experimental.***

---

### ***2.3.2.2. Métodos experimentales para la determinación de las curvas de extracción de oro frente a la concentración de ácido.***

El método consiste en poner en contacto la fase acuosa y la fase orgánica en una relación de volúmenes 1:1 a diferentes concentraciones de ácido. A continuación se agitan y se separan las fases, analizando la fase acuosa espectrofotométricamente. Se determina la composición de metal de la fase orgánica por diferencia, representando el porcentaje de metal extraído o el coeficiente de distribución frente a la concentración de ácido en la fase acuosa inicial.

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

Para la determinación de las curvas de equilibrio de extracción se han puesto en contacto volúmenes iguales de ambas fases y se ha variado la concentración de metal. Después de agitar y tras la separación de las fases, se analizó la concentración de metal de la fase acuosa, calculando por diferencia la concentración en la fase orgánica y representando la concentración de metal de la fase orgánica frente a la concentración de este en la fase acuosa.

En el caso de las curvas de equilibrio de reextracción se han puesto en contacto distintas relaciones de volúmenes de la fase acuosa que contenía al agente de reextracción y de la fase orgánica que estaba cargada con oro. Después se han agitado y se han separado las fases, analizando el metal de la fase acuosa y representando la concentración de metal en la fase acuosa frente a la concentración de metal en la fase orgánica.

**CAPÍTULO III: ESTUDIO DEL  
SISTEMA DE EXTRACCIÓN Au (III)-  
HCl-AMINA.**

### **III. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN** **Au (III)-HCl-AMINA.**

El oro (III) en medio cloruro y cuando existe HCl en la fase acuosa se encuentra formando el compuesto  $\text{HAuCl}_4$ . Para su extracción de las disoluciones acuosas pueden ser utilizados diversos tipos de agentes, en esta Memoria se ha estudiado la influencia de diversas variables en la extracción de oro (III) cuando se emplean como agentes de extracción aminas, una primaria, el Primene 81R; una secundaria, el Amberlite LA-2 y una terciaria, el Hostarex A-327; óxidos de fosfina, el Cyanex 921 y el Cyanex 923 y un sulfuro de fosfina, el Cyanex 471X.

#### **3.1. ESTUDIO DEL SISTEMA HCl-AMINA.**

Las aminas son compuestos orgánicos capaces de extraer a los ácidos minerales libres presentes en las disoluciones acuosas. Se ha estudiado la extracción de ácido clorhídrico mediante las tres aminas mencionadas anteriormente con el fin de observar como puede afectar la presencia de dicho ácido al sistema de extracción oro (III)-amina cuando este ácido se encuentra en la disolución acuosa. Ensayos previos mostraron que el equilibrio de extracción se alcanzaba, en todos los sistemas, para tiempos de contacto comprendidos entre 1 y 2 minutos.

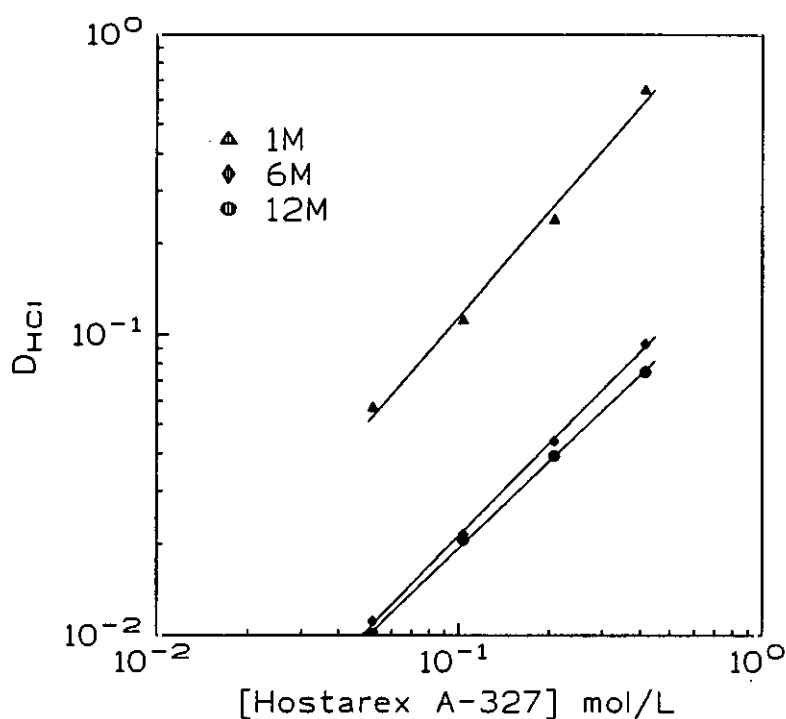
##### **3.1.1. Influencia de la concentración de ácido.**

Se han utilizado disoluciones orgánicas con distintas concentraciones de amina usando tolueno como diluyente en las tres aminas o también decano sólo para el caso de las aminas primaria y secundaria, ya que con la amina terciaria se formaban terceras fases cuando la extracción se realizaba con disoluciones de HCl con concentraciones mayores de 5M.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

En el caso de la amina terciaria Hostarex A-327 se han empleado concentraciones de amina del 2,5 % v/v, 5 % v/v, 10 % v/v y 20 % v/v en tolueno, como fase acuosa se han usado disoluciones de ácido clorhídrico 1M, 6M y 12M. El tiempo de contacto fue de 10 minutos y la temperatura de 20°C. La relación de fases O/A fue de 1:1.

En la Figura 3.1. se representan los resultados obtenidos en los distintos ensayos. La representación de  $D_{\text{HCl}}$  frente a la concentración de Hostarex A-327 muestra unos valores de pendientes cercanos a 1 en todos los casos.



**Figura 3.1.** Influencia de la concentración de HCl en el sistema HCl-Hostarex A-327. Fase acuosa: HCl. Fase orgánica: Hostarex A-327 en tolueno.

En la Tabla 3.1. se dan los valores de las pendientes obtenidas para cada disolución ácida.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

Tabla 3.1. Valores de las pendientes para la extracción con Hostarex A-327.

Concentración de HCl (M)	Pendiente	r <sup>2</sup>
1	1,16	0,9916
6	1,02	0,9993
12	0,96	0,9993

La reacción de equilibrio entre el HCl y una amina terciaria se puede escribir como:



pudiendo definirse la constante de extracción  $\beta$  como:

$$\beta = \frac{[R_3NH^+Cl^-]_{org}}{[HCl]_{ac} [R_3N]_{org}^n} \quad (3.2)$$

Definiendo el coeficiente de distribución del HCl como la relación entre las concentraciones de HCl de la fase acuosa y orgánica y tomando logaritmos, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\log D_{HCl} = \log \beta + n \log [R_3N] \quad (3.3)$$

Asociándose al coeficiente  $n$  el valor de las pendientes obtenidas gráficamente, es decir de 1, la estequiometría de la especie extraída se puede representar en este caso como  $R_3NH^+Cl^-$ .

Los valores de  $\beta$  para la extracción del ácido, que se han obtenido de forma gráfica, se muestran en la Tabla 3.2.:

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

Tabla 3.2. Valores de  $\beta$  para la extracción de HCl mediante la amina Hostarex A-327.

Diluyente	Concentración de HCl (M)	$\beta$
Tolueno	1	1,66
	6	0,22
	12	0,18

En el caso de la amina secundaria Amberlite LA-2 las concentraciones de HCl empleadas han sido de 1M, 6M y 12M para el caso del decano y de 1M y 6M para el tolueno. Las concentraciones de amina utilizadas han sido de 2,5 % v/v, 5 % v/v, 10 % v/v y 20 % v/v en ambos diluyentes. Los ensayos se realizaron poniendo en contacto volúmenes iguales de las fases acuosa y orgánica durante 10 minutos a una temperatura de 20°C.

Los resultados se muestran en las Figuras 3.2. y 3.3., en las que se representa  $D_{\text{HCl}}$  frente a la concentración de la amina para el decano y el tolueno respectivamente.

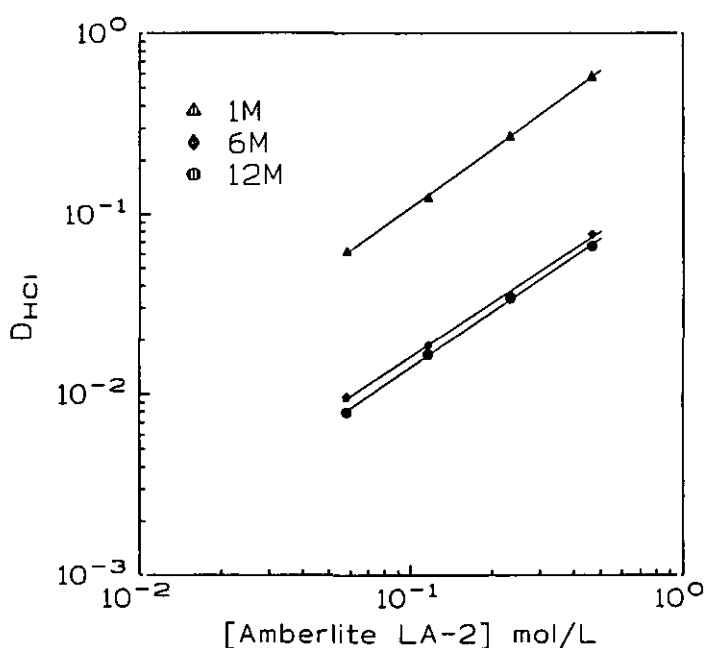
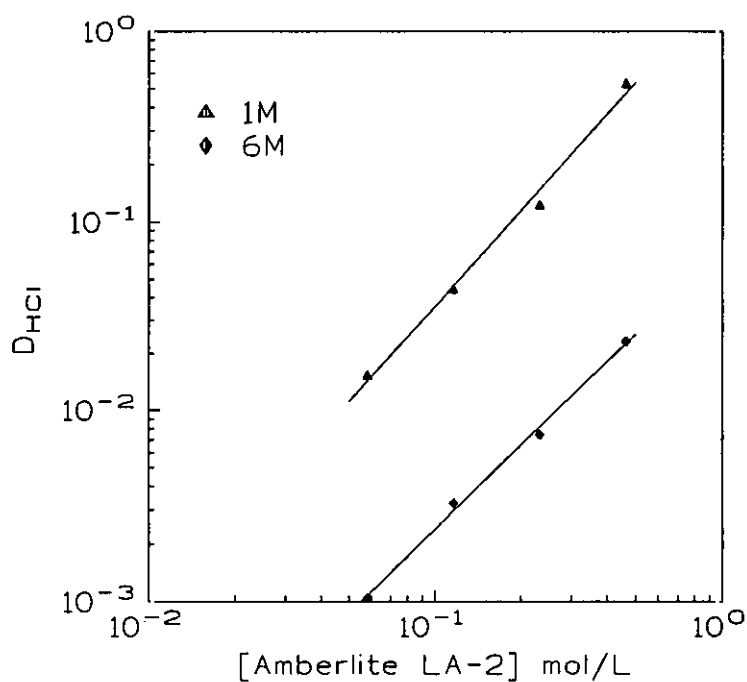


Figura 3.2. Influencia de la concentración de HCl en el sistema HCl- Amberlite LA-2. Fase acuosa: HCl. Fase orgánica: Amberlite LA-2 en decano.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.



**Figura 3.3.** Influencia de la concentración de HCl en el sistema HCl-Amberlite LA-2. Fase acuosa: HCl. Fase orgánica: Amberlite LA-2 en tolueno.

En este caso se observa también que el valor de las pendientes se aproxima a 1, los valores correspondientes de los distintos sistemas se muestran en la Tabla 3.3.:

**Tabla 3.3.** Valores de las pendientes para la extracción con Amberlite LA-2.

Diluyente	Concentración de HCl (M)	Pendiente	$r^2$
Decano	1	1,08	0,9994
	6	0,99	0,9980
	12	1,02	0,9995
Tolueno	1	1,12	0,9925
	6	0,97	0,9961

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

Si se escribe la reacción de extracción de HCl mediante una amina secundaria como:



la constante de extracción  $\beta$  estaría definida como:

$$\beta = \frac{[R_2NH_2^+Cl^-]_{org}}{[HCl]_{ac} [R_2NH]_{org}^n} \quad (3.5)$$

y esta podría ser reescrita como:

$$\log D_{HCl} = \log \beta + n \log [R_2NH] \quad (3.6)$$

Se ha obtenido a partir de las Figura 3.2. y 3.3., que el valor de las pendientes es de 1, lo que indica que el coeficiente  $n$  asociado a la amina es de 1, y pudiéndose representar por tanto la estequiometría de la especie extraída como  $R_2NH_2^+Cl^-$ .

Los valores de las constantes  $\beta$  obtenidos para este sistema, HCl-amina secundaria Amberlite LA-2, se muestran en la Tabla 3.4..

**Tabla 3.4.** Valores de  $\beta$  obtenidos para la extracción de HCl mediante Amberlite LA-2.

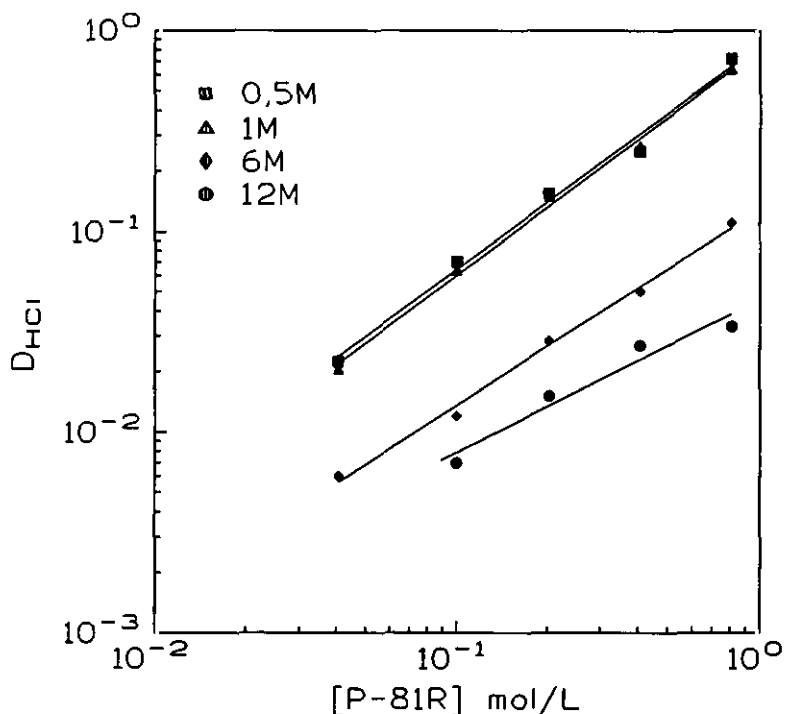
Diluyente	Concentración de HCl (M)	$\beta$
Decano	1	1,66
	6	0,16
	12	0,14
Tolueno	1	1,43
	6	0,17

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

Por último se ha estudiado la extracción de HCl mediante la amina primaria Primene 81R. Se han empleado disoluciones de HCl 0,5M, 1M, 6M y 12M cuando los ensayos se han realizado con decano y disoluciones de HCl 1M y 6M en el caso de emplear tolueno. Las disoluciones orgánicas presentaban una concentración del 2,5 % v/v, 5 % v/v, 10 % v/v y 20 % v/v de la amina en cada diluyente.

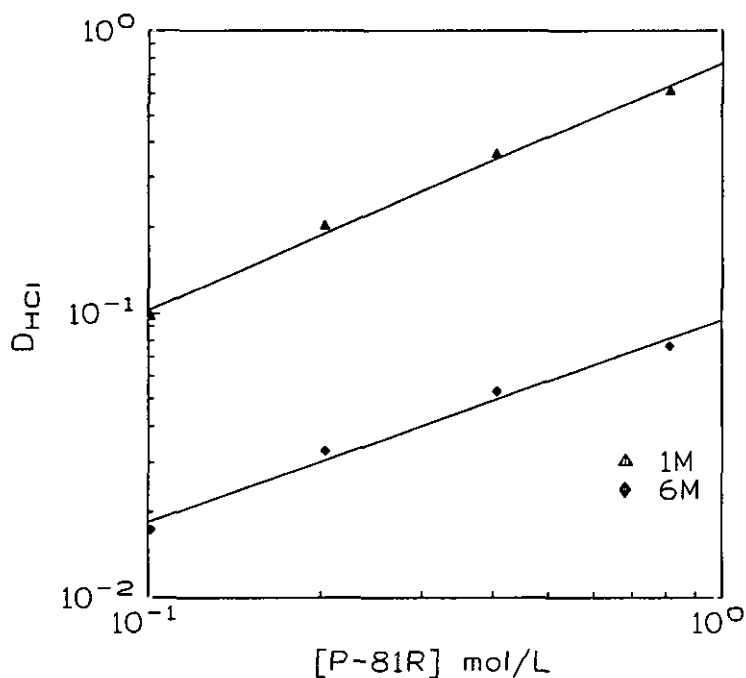
Los ensayos se realizaron poniendo en contacto volúmenes iguales de las fases acuosa y orgánica durante 10 minutos a una temperatura de 20°C.

Los resultados se muestran en las Figuras 3.4. y 3.5., en ellas se representa  $D_{HCl}$  frente a la concentración de P-81R para el decano y el tolueno respectivamente. Como puede observarse en todos los casos el valor de la pendiente se aproxima a 1.



**Figura 3.4.** Influencia de la concentración de ácido en el sistema HCl-Primene 81R. Fase acuosa: HCl. Fase orgánica: Primene 81R en decano.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.



**Figura 3.5.** Influencia de la concentración de HCl en el sistema HCl-Primene 81R. Fase acuosa: HCl. Fase orgánica: Primene 81R en tolueno.

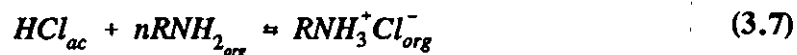
La Tabla 3.5. muestra los valores de las pendientes obtenidas para cada una de las concentraciones de ácido ensayadas:

**Tabla 3.5.** Valores de las pendientes para la extracción con Primene 81R.

Diluyente	Concentración de HCl (M)	Pendiente	r <sup>2</sup>
Decano	0,5	1,11	0,9901
	1	1,13	0,9961
	6	0,98	0,9940
	12	0,76	0,9506
Tolueno	1	0,88	0,9942
	6	0,71	0,9854

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

De forma similar a los casos anteriores, se puede escribir la ecuación que representa la extracción de HCl mediante una amina primaria como:



la constante de extracción  $\beta$  estaría definida como:

$$\beta = \frac{[RNH_3^+Cl^-]_{org}}{[HCl]_{ac} [RNH_2]_{org}^n} \quad (3.8)$$

y esta podría ser reescrita como:

$$\log D_{HCl} = \log \beta + n \log [RNH_2] \quad (3.9)$$

El valor de las pendientes obtenido de las Figuras 3.4. y 3.5. indica que se puede considerar que el valor de  $n$  para el equilibrio definido en la ecuación (3.7) es 1, siendo por tanto la estequiometría de la especie extraída  $RNH_3^+Cl^-$ .

Los valores de  $\beta$  obtenidos gráficamente se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Valores de  $\beta$  para la extracción de HCl mediante la amina Primene 81R.

Diluyente	Concentración de HCl (M)	$\beta$
Decano	0,5	0,84
	1	0,54
	6	0,13
	12	0,05
Tolueno	1	0,77
	6	0,10

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

La comparación de estos tres sistemas indica que en el caso de las fases orgánicas que emplean tolueno como diluyente orgánico, la extracción de HCl sigue el orden: amina terciaria > amina secundaria > amina primaria. En el caso de las fases orgánicas que empleaban decano como diluyente, el orden de extracción de ácido es: amina secundaria > amina primaria.

#### 3.1.2. Influencia de la temperatura sobre la extracción de HCl.

Para el estudio de la influencia de esta variable en cada sistema HCl-amina, se han realizado una serie de ensayos poniendo en contacto, durante 10 minutos, una disolución acuosa de HCl 6M con una disolución orgánica, que para cada amina por separado, contenía a esta a una concentración del 10 % v/v en decano para el caso de las aminas Primene 81R y Amberlite LA-2 y en tolueno para el caso de la amina Hostarex A-327.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.6. en la que se representa  $D_{HCl}$  frente a  $1000/T$ .

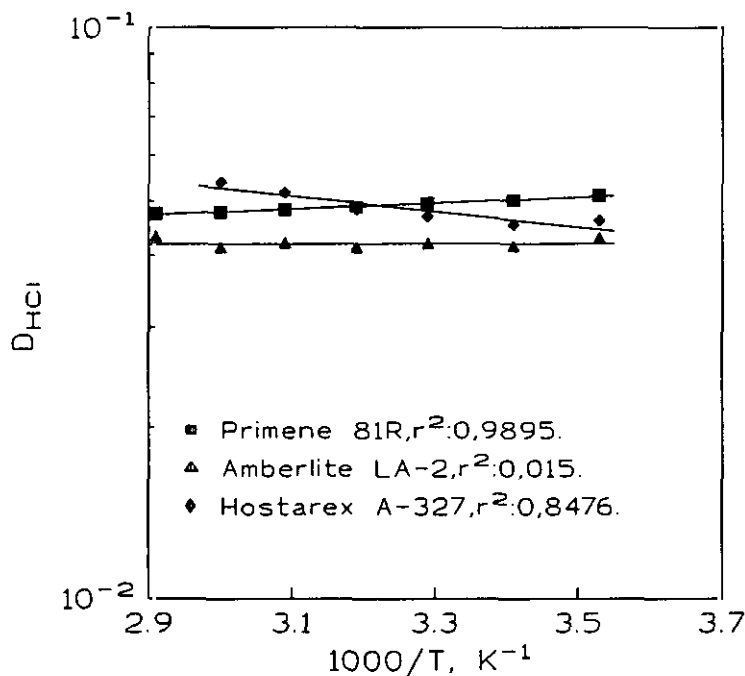


Figura 3.6. Influencia de la temperatura en sistemas de extracción HCl-aminas.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

El coeficiente de distribución del ácido está relacionado con la temperatura mediante la relación (84):

$$\log D = \frac{-\Delta H^\circ}{2,3 RT} + C \quad (3.10)$$

por lo que al representar  $\log D_{\text{HCl}}$  frente a  $1000/T$  se puede obtener el valor de la entalpía  $\Delta H^\circ$  a partir de la pendiente de la recta obtenida.

Los valores de  $\Delta H^\circ$  obtenidos para cada amina se muestran en la Tabla 3.7.:

**Tabla 3.7.** Valores de  $\Delta H^\circ$  para la extracción de HCl con aminas.

Amina	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
Hostarex A-327	2,61
Amberlite LA-2	- 0,0099
Primene 81R	- 1,46

Según los resultados obtenidos, la reacción de extracción de HCl en los casos de la amina Primene 81R y la amina Amberlite LA-2 tiene cierto carácter exotérmico y que para la amina Hostarex A-327 tiene carácter ligeramente endotérmico.

### 3.2. ESTUDIO DEL SISTEMA Au(III)-AMINA.

#### 3.2.1. Influencia del tiempo de equilibrado.

El estudio de la influencia del tiempo de equilibrado sobre la extracción de oro (III) se ha realizado mediante una serie de ensayos en los que se han puesto en contacto volúmenes iguales de las fases acuosa y orgánica a 20°C y variando el tiempo de agitación.

Las fases acuosas contenían 0,010 g/l de oro y HCl 5M y las fases orgánicas estaban formadas para cada amina por: Hostarex A-327 0,0025 % v/v, Amberlite LA-2 0,01 % v/v y Primene 81R 0,5 % v/v en decano.

Los resultados se muestran en la Figura 3.7. en la que se representa el tanto por ciento de oro extraído frente al tiempo de equilibrado.

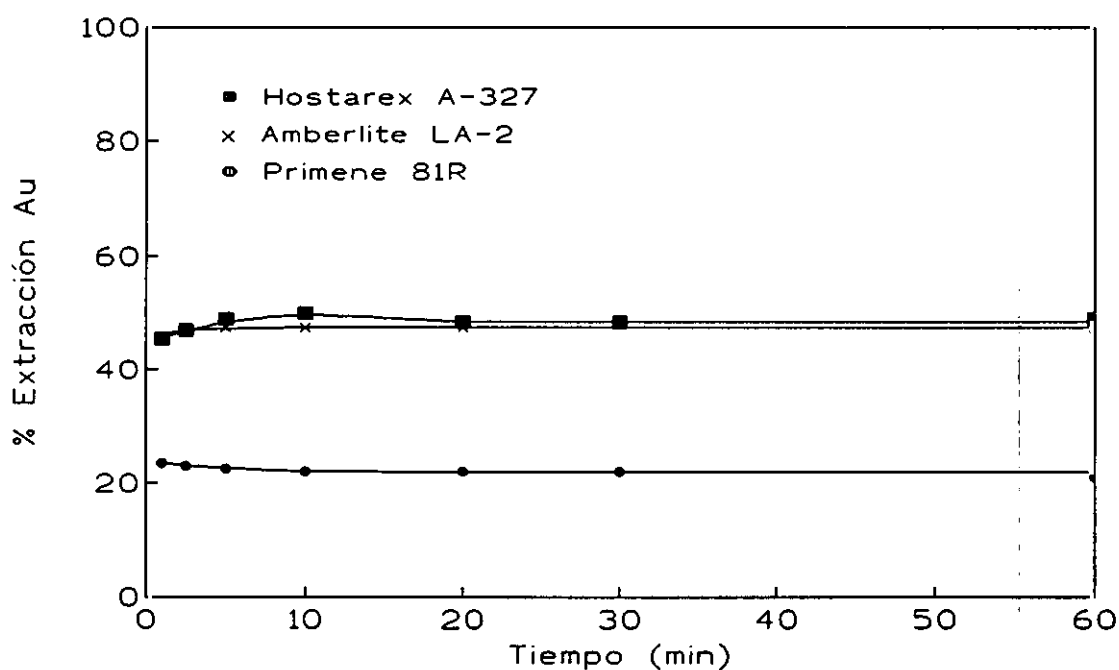


Figura 3.7. Influencia del tiempo de agitación para distintos sistemas Au (III)-amina.

### ***III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.***

---

Como se observa en los tres casos el equilibrio se alcanza rápidamente, siendo la extracción del metal independiente del tiempo de contacto para tiempos superiores a diez minutos. Además estos resultados permiten deducir que en ningún caso se extraen especies con diferentes estequiometrías para tiempos de contacto más prolongados, hasta una hora, ya que este hecho daría lugar a una variación en la extracción del oro para estos tiempos más prolongados.

Los siguientes ensayos se realizaron, para cada sistema oro (III)-amina, con tiempos de contacto de 10 minutos por ser este un tiempo adecuado tanto desde el punto de vista de operación como de equilibrio.

#### **3.2.2. Influencia de la temperatura.**

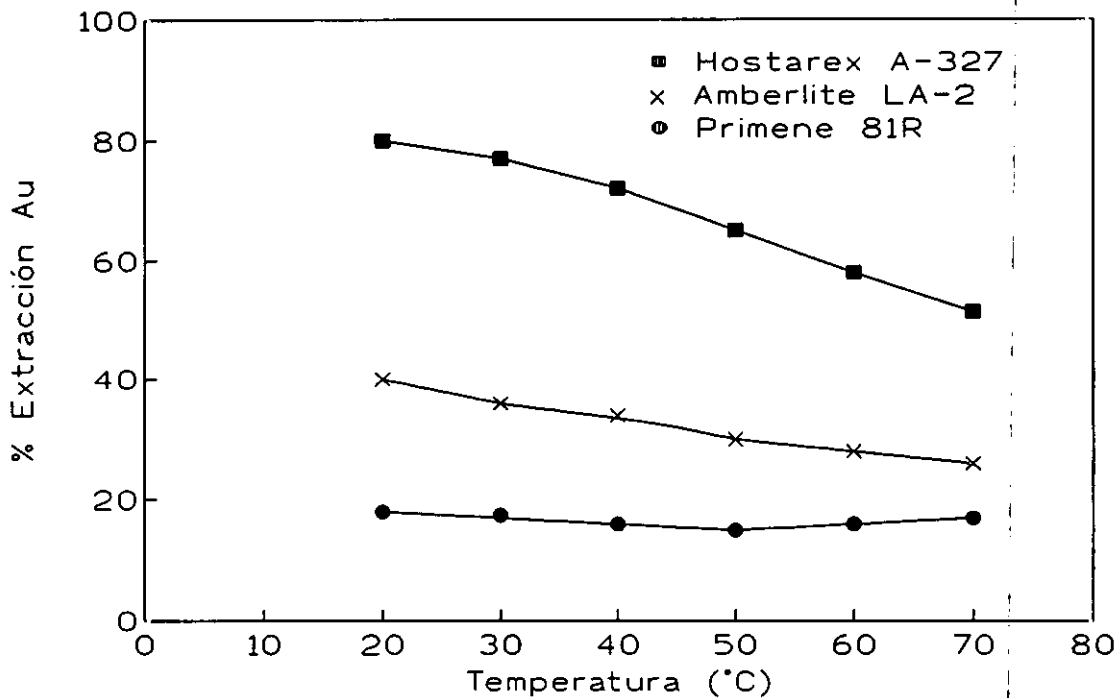
El estudio de esta variable sobre la extracción de oro se ha llevado a cabo mediante una serie de ensayos en los que se han puesto en contacto volúmenes iguales de ambas fases y variando la temperatura. Las fases acuosas contenían 0,010 g/l de oro y HCl 5M. Las fases orgánicas estaban compuestas por la amina al 0,005 % v/v en decano. En todos los casos el tiempo de equilibrado fue de 10 minutos.

En la Figura 3.8. se muestran los resultados obtenidos, estando representado el tanto por ciento de oro extraído frente a la temperatura.

En todos los casos la extracción del metal disminuye al aumentar la temperatura, aunque esta disminución es mayor en el orden amina terciaria > secundaria > primaria.

También se observa que para cada temperatura el orden de extracción del metal es Hostarex A-327 (amina terciaria) > Amberlite LA-2 (amina secundaria) > Primene 81R (amina primaria).

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.



**Figura 3.8.** Influencia de la temperatura sobre la extracción del oro para sistemas Au (III)-aminas.

Como en el caso del ácido, se puede relacionar la variación del coeficiente de distribución del metal con la temperatura mediante la expresión (84):

$$\log D = \frac{-\Delta H^\circ}{2,3 RT} + C \quad (3.11)$$

Si se representa la variación del  $D_{Au}$  frente a  $1000/T$ , se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 3.9., pudiéndose calcular a partir de las pendientes de las rectas obtenidas el valor de las entalpías correspondientes a cada sistema de extracción.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

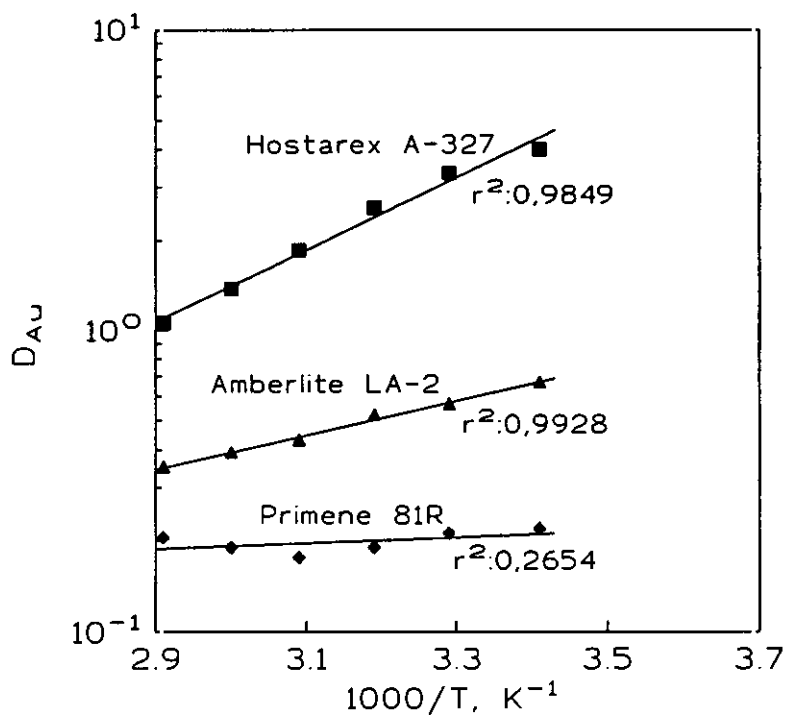


Figura 3.9. Representación de  $D_{Au}$  frente a  $1/T$  para la extracción de Au (III) mediante aminas.

La Tabla 3.8. muestra los valores de las entalpías para cada sistema.

Tabla 3.8. Valores de  $\Delta H^\circ$  para la extracción de oro (III) mediante aminas.

Amina	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
Hostarex A-327	- 22,75
Amberlite LA-2	- 10,7
Primene 81R	- 0,95

En todos los casos la reacción de extracción de oro tiene un carácter exotérmico, y se observa que existe una relación entre el carácter más exotérmico de la reacción con el orden de mayor extracción del oro con estas aminas.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

#### 3.2.3. Influencia de la concentración de metal.

La influencia de esta variable sobre la extracción de oro se estudiará, como en los apartados anteriores, para cada amina independientemente.

En todos los casos se han utilizado volúmenes iguales de ambas fases empleando tiempos de agitación de 10 minutos y 20°C de temperatura. Las fases acuosas contenían concentraciones de 0,005 g/l, 0,010 g/l, 0,025 g/l y 0,050 g/l de oro (III) y concentración variable de HCl. Las fases orgánicas estaban compuestas por disoluciones de cada amina en decano, en cada caso se utilizaron las concentraciones de los agentes de extracción más adecuadas para este estudio.

La fase orgánica que contenía a la amina Hostarex A-327 presentaba una concentración de la misma de 0,0025 % v/v en decano. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 3.10., en la que se representa el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración de HCl en la fase acuosa inicial.

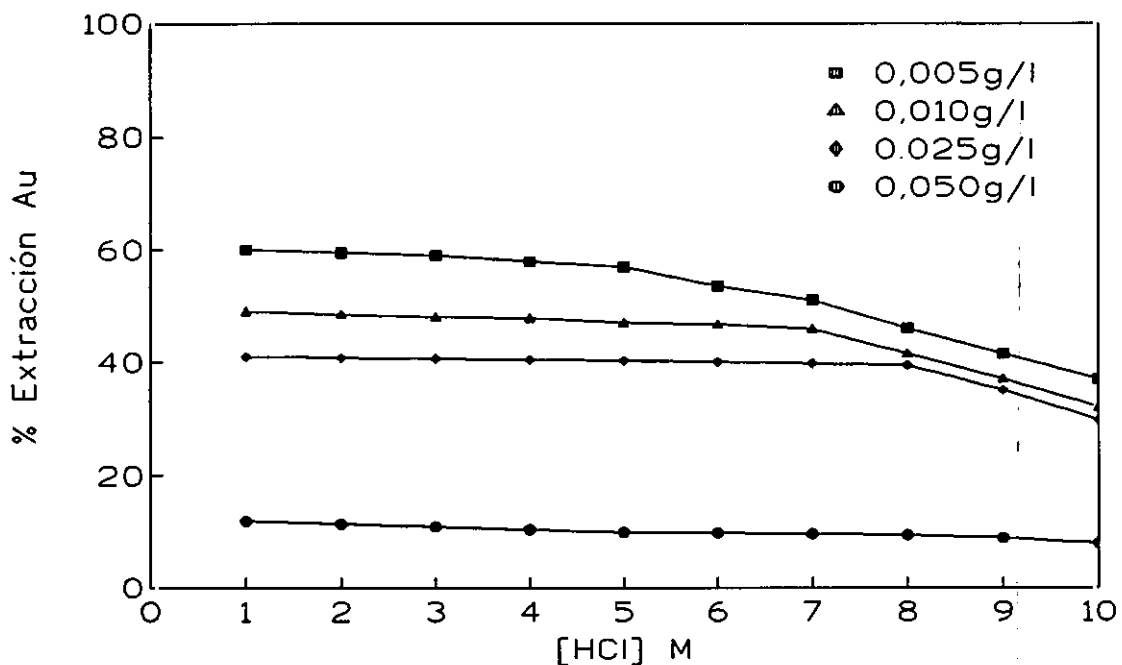


Figura 3.10. Influencia de la concentración de oro en la extracción del metal por la amina Hostarex A-327.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

Se deduce que la extracción del metal aumenta a medida que disminuye la concentración inicial de oro. Cuando la fase acuosa presenta concentraciones altas de HCl, superiores a 5M, se observa una disminución de la extracción de oro, este hecho puede ser debido a que existe una competencia entre la extracción del ácido y la del complejo metálico por asociarse con la amina (74)(85). Esta influencia es mayor cuanto menor es la concentración de oro inicial.

En el caso de la amina Amberlite LA-2 la concentración de amina empleada fue del 0,01 % v/v en decano manteniendo el resto de las condiciones experimentales como se ha descrito anteriormente. En la Figura 3.11. se representa el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración de HCl inicial.

La extracción de oro aumenta al disminuir la concentración de metal para cada concentración de HCl. La extracción de oro disminuye en todos los casos al aumentar la concentración inicial de ácido en la disolución acuosa, posiblemente este hecho es debido, como en el caso anterior, a la competencia entre la extracción del HCl y la del metal.

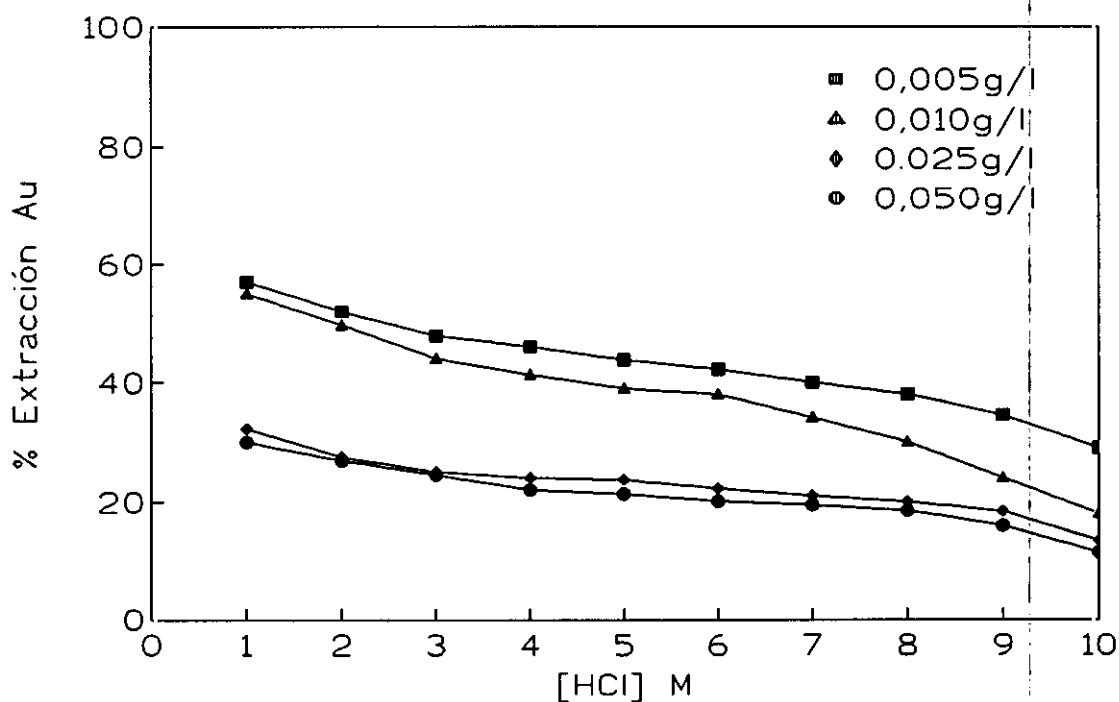


Figura 3.11. Influencia de la concentración de oro en la extracción del metal por la amina Amberlite LA-2.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

En el caso de la amina primaria Primene 81R la concentración empleada de amina fue del 0,5 % v/v en decano. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.12., en la que, como en los sistemas anteriores, se representa el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración inicial de HCl.

El orden de extracción obtenido es similar al encontrado con las amina secundaria y terciaria, es decir, el tanto por ciento de metal extraído disminuye al aumentar la concentración de oro en la fase acuosa inicial. Con esta amina la extracción de oro depende de la concentración de HCl en la fase acuosa inicial, aunque esta dependencia es distinta a la encontrada en los casos de las aminas Amberlite LA-2 y Hostarex A-327. Con la amina Primene 81R no disminuye la extracción de oro al aumentar la concentración de ácido, sino que por el contrario esta extracción tiende a aumentar, este hecho es más evidente ha medida que disminuye la concentración inicial de oro (III) en la disolución acuosa. En este sistema la disminución en la extracción del metal se evidencia para concentraciones de ácido a partir de 8M, disminución que se asocia a la competencia entre la extracción del HCl y la del oro (III).

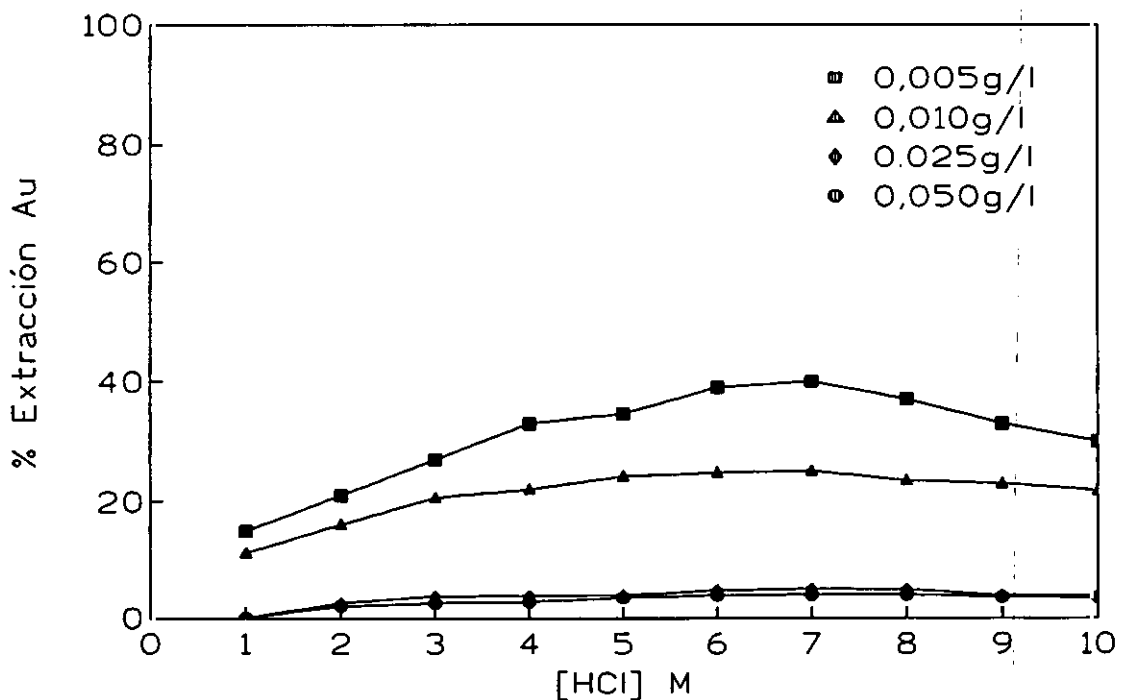


Figura 3.12. Influencia de la concentración de oro en la extracción del metal por la amina Primene 81R.

### ***III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.***

---

Se observa además que para alcanzar un valor apreciable en la extracción del oro, la concentración de amina es muy superior a la empleada en los otros sistemas, la carga de la fase orgánica es mucho menor, debiéndose emplear disoluciones orgánicas más concentradas para que la extracción de oro(III) mediante esta amina sea aceptable.

De los resultados obtenidos se deduce que para cada concentración de ácido, y teniendo en cuenta las distintas concentraciones de amina empleadas, el orden de extracción de oro (III) en las disoluciones clorhídricas es: Hostarex A-327 (terciaria) > Amberlite LA-2 (secundaria) > Primene 81R (primaria).

#### **3.2.4. Influencia de la concentración de amina.**

La influencia que esta variable puede tener sobre la extracción de oro se ha estudiado independientemente para cada tipo de amina, poniendo en contacto volúmenes iguales de fases orgánica y acuosa a 20°C durante 10 minutos. Las fases acuosas contenían 0,010 g/l de oro y concentraciones variables de HCl. Las fases orgánicas contenían según la amina 0,001 %, 0,0025 % y 0,005 % v/v en decano para la amina Hostarex A-327; 0,005 %, 0,01 % y 0,05 % v/v en decano para la amina secundaria Amberlite LA-2 y 0,001 %, 0,01 %, 0,05 %, 0,1 % y 0,5 % v/v en decano en el caso de la amina primaria Primene 81R.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figuras 3.13., 3.14. y 3.15. respectivamente, en las que se representa el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración inicial de ácido en la fase acuosa.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

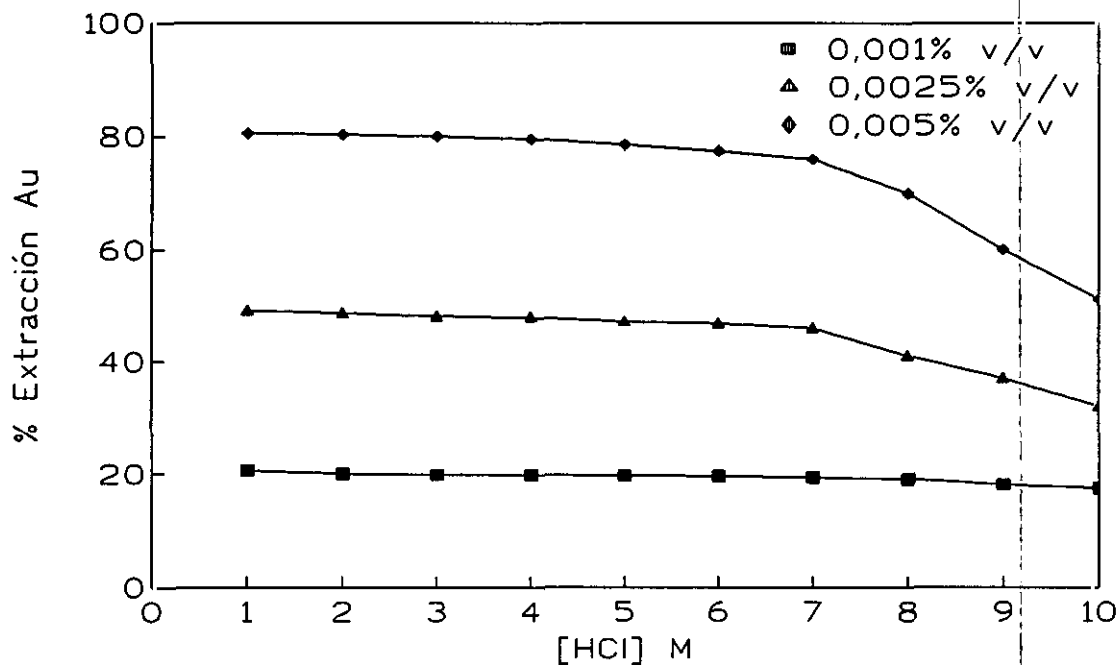


Figura 3.13. Influencia de la concentración del agente de extracción en la extracción de oro mediante la amina terciaria Hostarex.

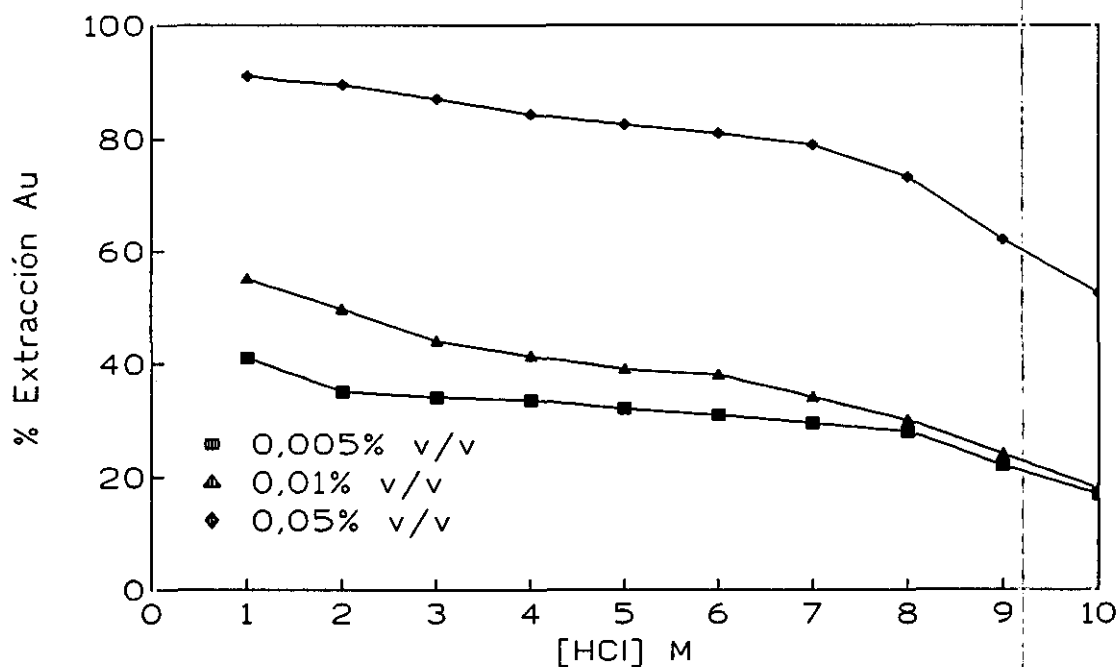
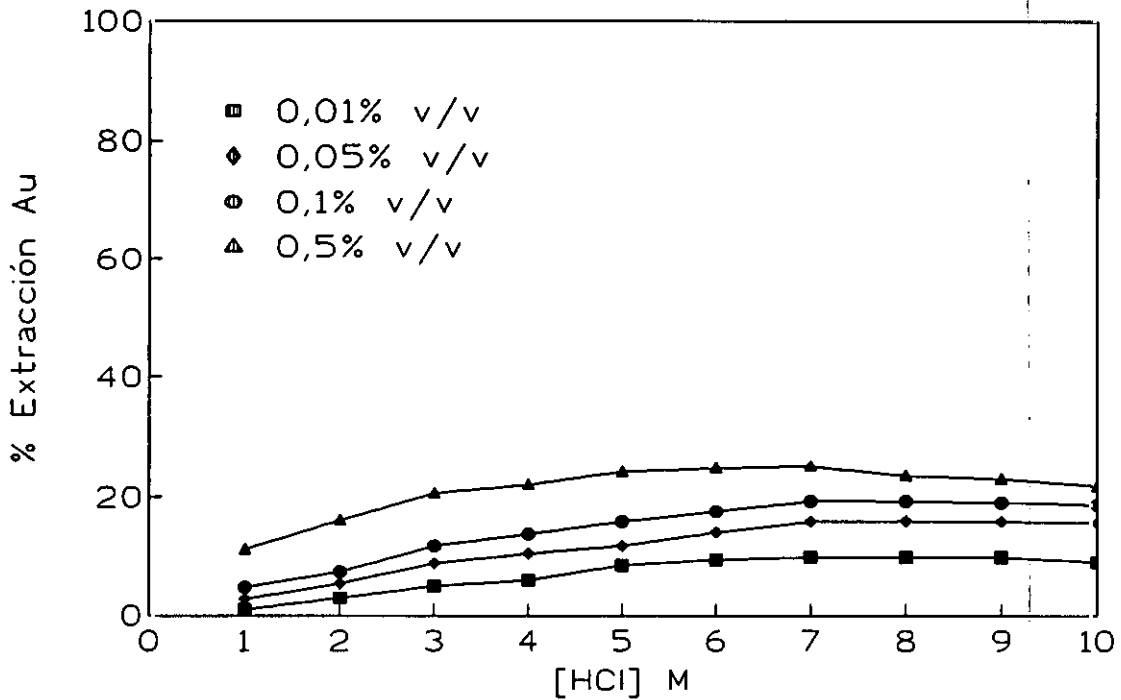


Figura 3.14. Influencia de la concentración del agente de extracción en la extracción de oro mediante la amina secundaria Amberlite LA-2.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.



**Figura 3.15.** Influencia de la concentración del agente de extracción en la extracción de oro mediante la amina primaria Primene 81R.

En todos los casos la extracción de oro aumenta al aumentar la concentración de amina. Este hecho puede atribuirse a que al aumentar la concentración de amina tiene lugar un desplazamiento del equilibrio de extracción hacia la derecha que en el caso particular de una amina terciaria se podría representar como:



En el caso de las aminas Hostarex A-327 y Amberlite LA-2 se observa que la extracción de oro tiende a disminuir al aumentar la concentración inicial de HCl, esta variación no tiene lugar cuando se emplea la amina primaria Primene 81R como agente de extracción de este metal. La explicación a este hecho puede ser, como se mencionó anteriormente, a que con las aminas terciarias y secundarias existe una mayor competencia entre la extracción de ácido y la del complejo metálico al ir aumentando la concentración

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

de HCl inicial.

Se puede observar también, como se muestra en la Tabla 3.9. en la que aparecen los valores del tanto por ciento de oro extraído para cada amina cuando la concentración de HCl en la fase acuosa inicial es de 5M, que en el caso de la amina Hostarex A-327 la extracción de oro aumenta casi al doble al aumentar la concentración de amina; en el caso del Amberlite ese aumento no es tan evidente, siendo necesario emplear cinco veces la concentración de amina para obtener una variación similar a la del Hostarex A-327. Con la amina Primene 81R aunque el aumento de la extracción del metal es en el mismo sentido, es necesario un aumento de cincuenta veces de la concentración del agente de extracción para que el aumento de la extracción del metal se note al pasar de una concentración de amina a otra, no alcanzándose en ningún caso valores de extracción similares a los obtenidos con las otras dos aminas. Los resultados obtenidos indican una reactividad decreciente en el orden: amina terciaria > amina secundaria > amina primaria.

**Tabla 3.9.** Variación de la extracción de oro con la concentración de amina.

Amina	Concentración de amina	% Au extraído
Hostarex A-327	0,005 % v/v	78,5
	0,0025 % v/v	47,0
	0,001 % v/v	19,6
Amberlite LA-2	0,05 % v/v	82,5
	0,01 % v/v	39,0
	0,005 % v/v	32,0
Primene 81R	0,5 % v/v	24,2
	0,1 % v/v	15,9
	0,05 % v/v	11,8
	0,01 % v/v	8,5

### **3.2.5. Influencia del tipo de diluyente.**

El diluyente de la fase orgánica puede tener una gran influencia en los sistemas de extracción de los metales. Como diluyente se define al líquido orgánico en el cual el agente de extracción se disuelve para formar la fase orgánica.

La misión principal del diluyente es adaptar o adecuar la concentración del agente de extracción para llevar a cabo en cada caso la extracción del metal.

El diluyente además sirve para:

1. Disminuir la viscosidad del agente de extracción.
2. Disminuir la posibilidad de formación de emulsiones por parte del agente de extracción, ya que la mayoría de estos son activos superficialmente y tienden a formarlas.
3. Favorecer las propiedades de dispersión y coalescencia de la fase orgánica.

Los diluyentes que más se usan en los procesos industriales son hidrocarburos ya sean aromáticos o alifáticos. El gran número de estos diluyentes hace necesario realizar un estudio para ver cual es el más adecuado y en lo posible ver como afecta al sistema de extracción.

Los diluyentes deben de poseer una serie de propiedades como son las siguientes:

1. Ser miscibles con el agente de extracción en todas las proporciones.
2. No formar terceras fases y aumentar la solubilidad en esta fase de los compuestos metálicos formados durante la extracción.

### *III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.*

---

3. Ser poco volátiles e inflamables para evitar pérdidas por volatilización y posibilidad de ignición.
4. Ser insoluble en la fase acuosa.
5. Tener una tensión superficial baja.
6. Ser barato, no ser tóxico, ser estable y tener una fácil disponibilidad.

Como se ha dicho anteriormente el diluyente tiene una gran importancia en la extracción, y en muchos casos no pudiéndose explicar su influencia basándose en una sola de sus propiedades sino en el conjunto de todas ellas.

En la presente Memoria, los ensayos para estudiar la influencia del diluyente, en la extracción de oro mediante las aminas, se han realizado poniendo en contacto volúmenes iguales de fases orgánicas y acuosas a 20°C y variando el tiempo de contacto entre ambas fases entre 1 y 60 minutos.

Las fases acuosas contenían 0,020 g/l de oro y HCl 2M. Las fases orgánicas contenían en cada caso: Hostarex A-327 0,01 % v/v; Amberlite LA-2 0,05 % v/v y Primene 81R 5 % v/v en cada uno de los diluyentes orgánicos empleados.

Los diluyentes ensayados han sido:

- n-Decano.
- Tolueno.
- Solvesso 100.
- Escaid 100.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

- Nitrobenceno.

- Xileno.

estando algunas de las propiedades de dichos diluyentes especificadas en el apartado 2.1.2.

Los resultados obtenidos de este estudio se muestran en las Figuras 3.16., 3.17. y 3.18. para la amina terciaria Hostarex A-326, la amina secundaria Amberlite LA-2 y la amina primaria Primene 81R respectivamente, en ellas se representa el tanto por ciento de oro extraído frente al tiempo de agitación.

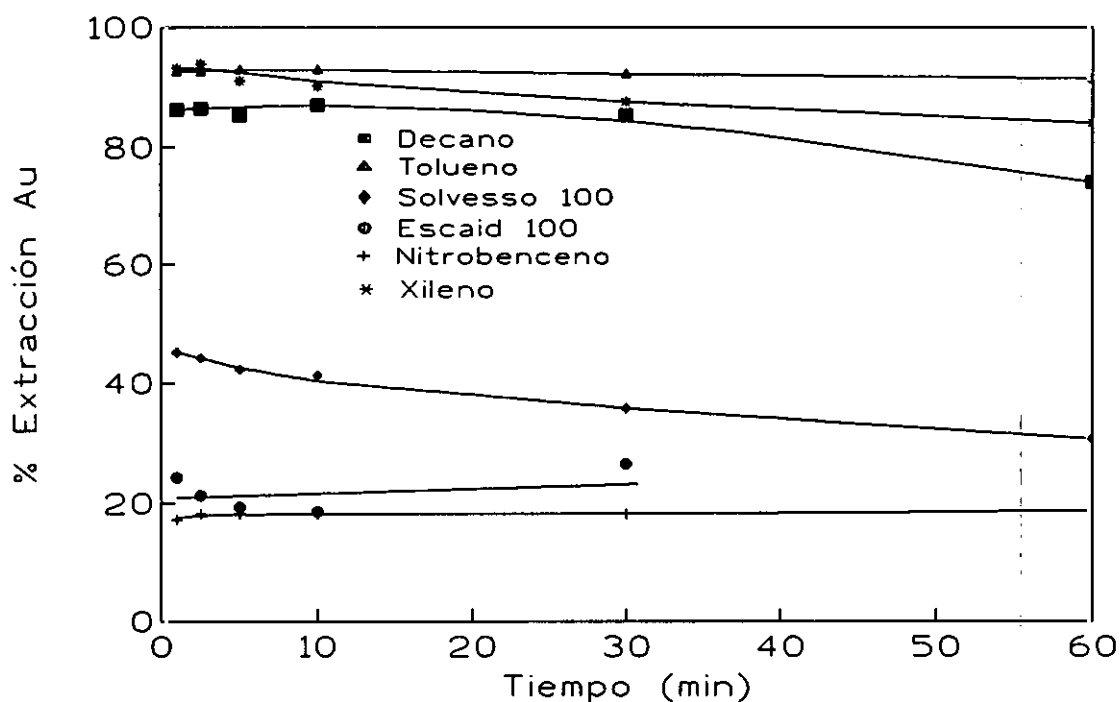


Figura 3.16. Influencia del diluyente en la extracción de oro. Fase acuosa: 0,020 g/l Au + HCl 2M. Fase orgánica: Hostarex A-327 0,01 % v/v en cada diluyente.

III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

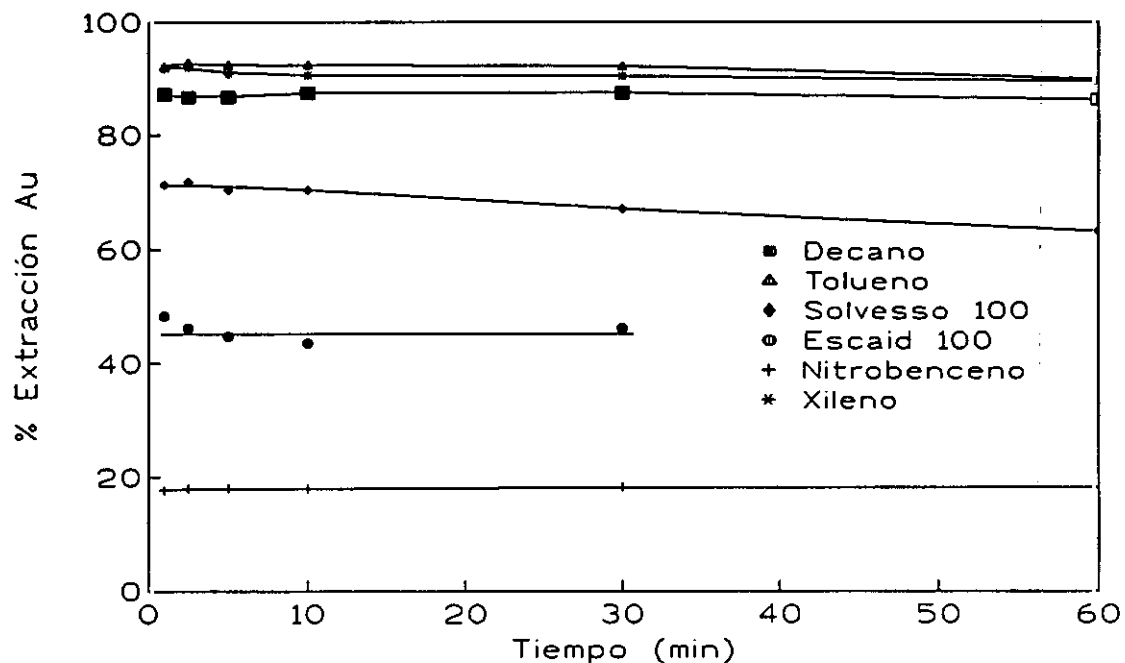


Figura 3.17. Influencia del diluyente en la extracción de oro. Fase acuosa: 0,020 g/l Au + HCl 2M. Fase orgánica: Amberlite LA-2 0,05 % v/v en cada diluyente.

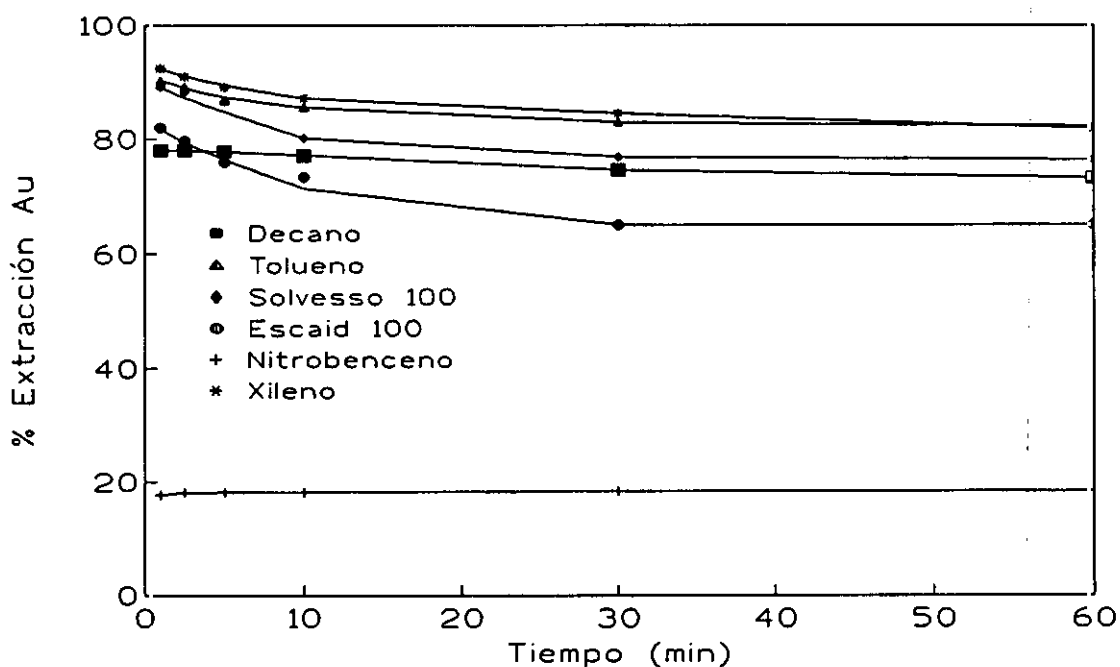


Figura 3.18. Influencia del diluyente en la extracción de oro. Fase acuosa: 0,020 g/l Au + HCl 2M. Fase orgánica: Primene 81R 5 % v/v en cada diluyente.

### ***III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.***

---

Se observa que los tres sistemas obtienen, generalmente, mejores resultados en la extracción de oro cuando se emplean diluyentes aromáticos. En todos ellos además al utilizar nitrobenceno se obtiene un menor tanto por ciento en la extracción del oro.

Con el Primene 81R la diferencia de emplear un diluyente u otro (excepto nitrobenceno) es menor que en el caso de las aminas Hostarex A-327 y Amberlite LA-2.

En las tres aminas el equilibrio se alcanza rápidamente; además en el caso de la amina Hostarex A-327 y de la amina Amberlite LA-2 no existe una variación apreciable en el tanto por ciento de oro extraído cuando se emplean tiempos mayores, hasta 60 minutos, sin embargo en el caso de la amina Primene 81R se produce una disminución de la extracción al aumentar el tiempo de contacto entre las fases.

Como se observa para todos los sistemas amina-oro (III) existe una relativa diferencia, respecto a la extracción, si se utilizan unos diluyentes u otros, sin embargo no se puede concluir que esta diferencia sea debida a una propiedad u otra de los diluyentes sino al conjunto de todas ellas.

#### **3.2.6. Isotermas de equilibrio de extracción de oro.**

Los ensayos para la obtención de las isotermas de extracción de este metal se han realizado a 20°C, poniendo en contacto durante 10 minutos disoluciones acuosas que contenían concentraciones de oro y HCl 2M y disoluciones orgánicas de cada amina en decano. En todos los sistemas se empleó una relación de fases O/A de 1.

En el caso de la amina terciaria Hostarex A-327 las concentraciones de amina empleadas fueron 0,01 % v/v, 0,0025 % v/v y 0,005 % v/v en decano. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.19. en la que se representa la concentración de oro de la fase orgánica frente a la concentración de oro de la fase acuosa.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

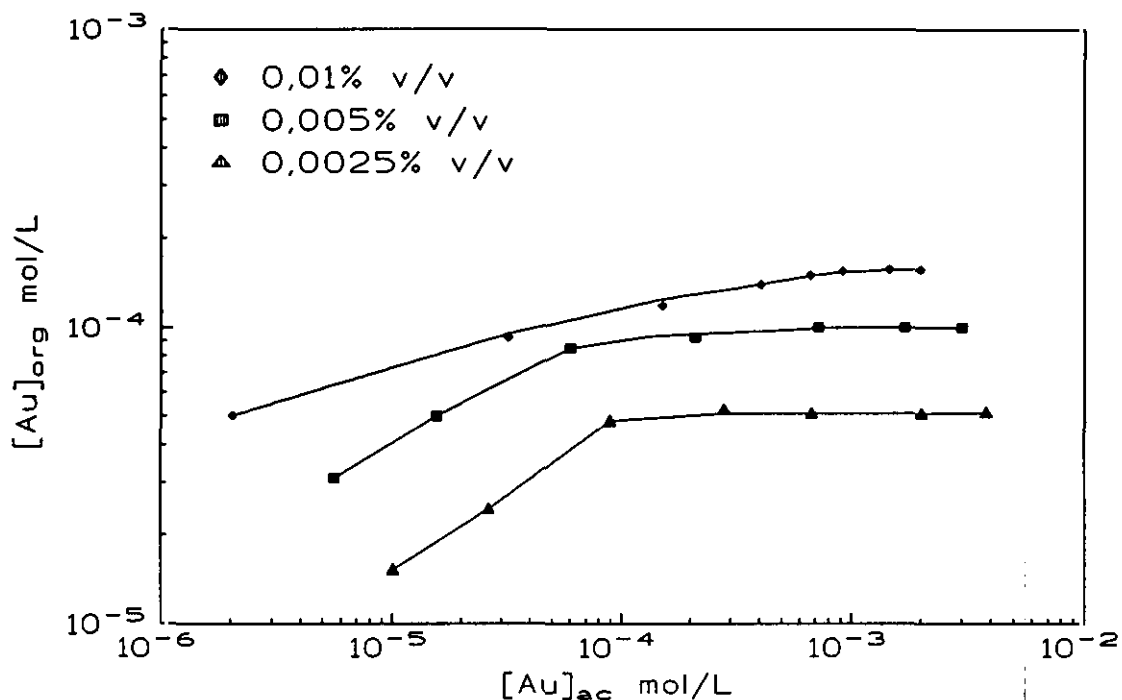
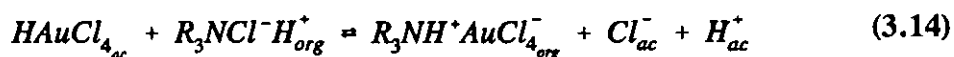
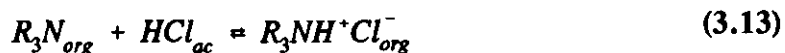


Figura 3.19. Isotermas de extracción de oro mediante la amina terciaria Hostarex A-327 en decano.

De esta figura se deduce que en las condiciones de saturación de la fase orgánica la relación molar [Hostarex A-327]/[Au (III)] en esta fase alcanza valores cercanos a 1.

Se puede representar el mecanismo de extracción de oro mediante esta amina terciaria según las reacciones:



En primer lugar se forma la sal de la amina que será la que reaccione con el  $HAuCl_4$ , extrayendo al oro mediante una reacción de intercambio aniónico.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

En el caso de la amina secundaria Amberlite LA-2 las concentraciones de la amina empleadas fueron 0,1 % v/v y 0,05 % v/v en decano. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.20. en la que se representa la concentración de oro de la fase orgánica frente a la concentración de oro de la fase acuosa.

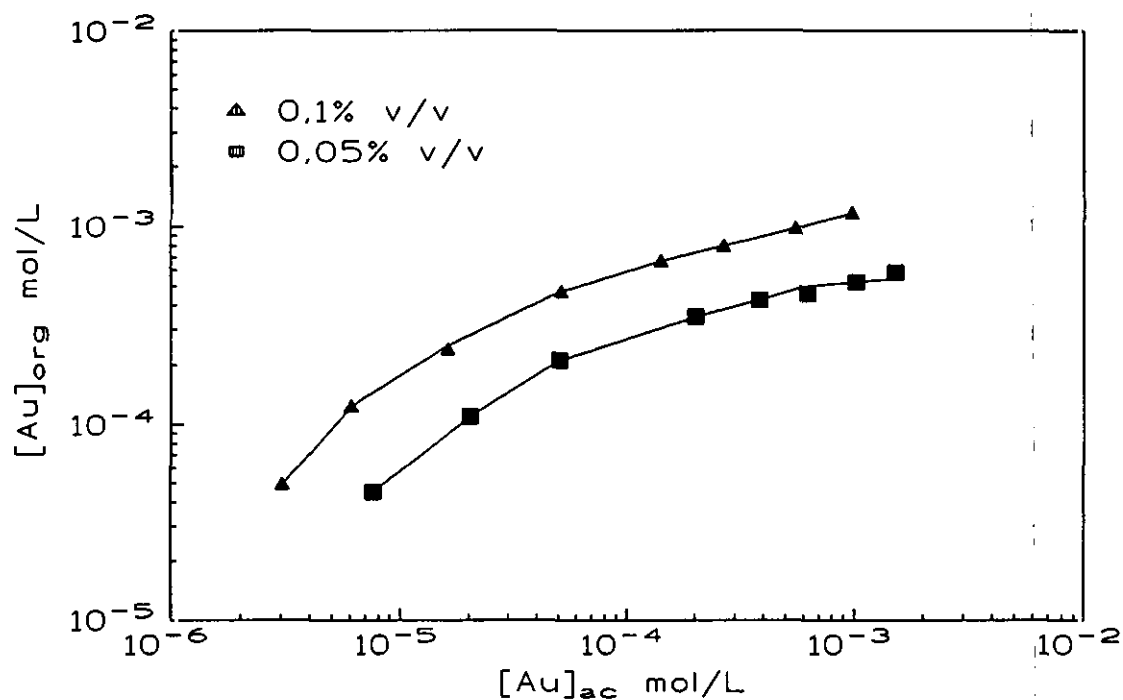
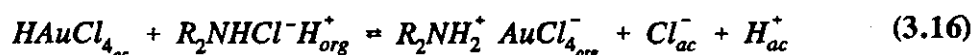


Figura 3.20. Isotermas de extracción de oro mediante la amina secundaria Amberlite LA-2 en decano.

Se observa que en las condiciones experimentales ensayadas, en este sistema no llega a alcanzarse totalmente la saturación de la fase orgánica. Suponiendo que la extracción de oro responde a un mecanismo similar al descrito para la amina terciaria Hostarex A-327 (ecuaciones 3.13. y 3.14.), la extracción de oro (III) mediante la amina secundaria Amberlite LA-2 se puede representar según:



### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

Al igual que en el caso de la amina terciaria Hostarex A-327 tiene lugar primeramente la reacción de formación de la sal de la amina para a continuación extraerse el oro mediante una reacción de intercambio aniónico.

En el caso de la amina Primene 81R las concentraciones ensayadas fueron de 5 % v/v y 1 % v/v en decano.

Como se observa en la Figura 3.21. en la que se representa la concentración de oro en la fase orgánica frente a la concentración de oro de la fase acuosa, existe una linealidad en los resultados obtenidos, con una pendiente cercana a 1 para las dos concentraciones de amina ensayadas, lo que hace pensar en la extracción de un complejo monomérico con respecto al metal.

Se puede deducir que no se alcanza la saturación de la fase orgánica.

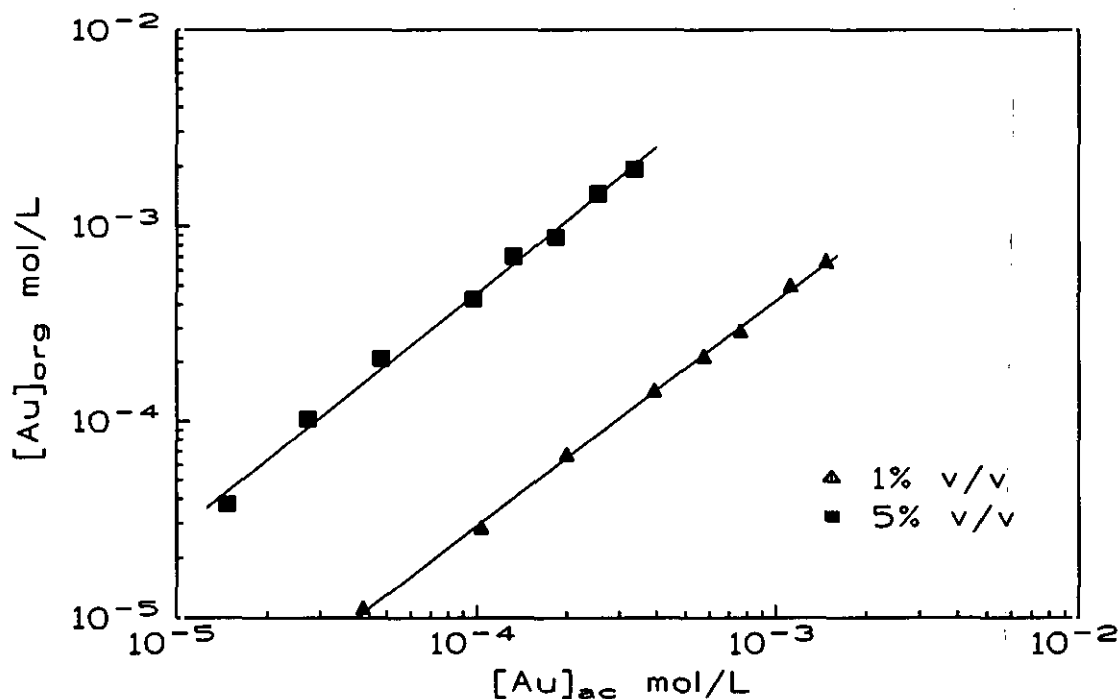
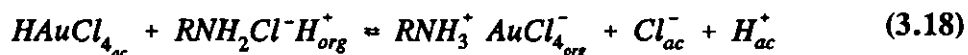
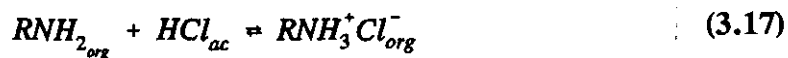


Figura 3.21. Isoterma de extracción de oro mediante la amina primaria Primene 81R en decano.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

---

El mecanismo propuesto para la extracción de oro podría ser:



Como en los casos anteriores, en primer lugar se forma la sal de la amina primaria, estando la extracción del metal relacionada con un mecanismo de intercambio aniónico.

#### 3.2.7. Selectividad frente a otros metales.

Se ha estudiado la selectividad respecto a la extracción de oro (III) de estas tres aminas con relación a otros metales como cobalto (II), níquel (II), hierro (III) y cobre (II), metales que pueden aparecer en las disoluciones de lixiviación.

Los ensayos se han realizado poniendo en contacto durante 10 minutos y 20°C de temperatura, distintas fases acuosas que contenían una concentración de 1 g/l de cada metal y HCl 2M. Las fases orgánicas contenían cada amina en una concentración distinta según cada caso; así con la amina Hostarex A-327 la concentración fue de 0,005 % v/v, para la amina Amberlite LA-2 de 0,05 % v/v y con la amina Primene 81R de 5 % v/v, en todos los casos se empleó decano como diluyente de estas fases. Asimismo la relación de fases O/A fue de 1.

Tras realizar los distintos ensayos se ha observado que en ninguno de los sistemas mencionados en el párrafo anterior se extrae el metal en cuestión.

Se puede afirmar por lo tanto que la selectividad con respecto al oro de estas aminas es excelente y este metal se extrae preferentemente cuando se halla en presencia de cualquiera de estos metales base, manteniendo las condiciones experimentales mencionadas.

### **3.2.8. Estudio de la reextracción de oro.**

Se ha estudiado también la recuperación del oro de la disolución orgánica cargada con el metal, una vez que este ha sido potencialmente separado del resto de los metales que pueden hallarse en la disolución acuosa original. Los resultados obtenidos en el estudio de la extracción del oro (III) mediante aminas, permiten deducir que el sistema que presenta mejores características, para la extracción de este metal precioso, es el que emplea a la amina terciaria Hostarex A-327, es por esto por lo que el estudio de la reextracción de este metal se ha realizado casi exclusivamente con fases orgánicas de esta amina terciaria.

#### **3.2.8.1. Influencia de la temperatura.**

La influencia de esta variable se ha estudiado para el caso de la amina terciaria Hostarex A-327. Se ha partido de una disolución de dicha amina con una concentración del 0,01 % v/v en decano cargada con 0,017 g/l de oro (III); para la obtención de esta fase orgánica se ha realizado la extracción de oro de una disolución acuosa que contenía 0,020 g/l de oro y HCl 2M empleando como fase orgánica una disolución de Hostarex A-327 0,01 % v/v en decano, se ha agitado durante 10 minutos a 20°C con una relación de fases O/A de 1:1.

Una vez que se obtuvo la fase orgánica cargada se procedió a la reextracción utilizando agua destilada como agente de reextracción. Se agitó durante 10 minutos, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, variando la temperatura y con una relación de fases O/A de 1:1.

La Tabla 3.10. muestra los resultados obtenidos.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

Tabla 3.10. Influencia de la temperatura en la reextracción de oro.

Temperatura (°C)	% Au reextraído
20	69,52
30	69,34
40	68,02
50	66,28
60	63,37
70	61,63

Se observa que al aumentar la temperatura el tanto por ciento de oro reextraído disminuye ligeramente. Si se representa  $\log K_d$ , donde  $K_d$  se define como  $[Au]_{org}/[Au]_{ac}$  para la reacción de reextracción, frente a  $1000/T$  se puede obtener el valor de la entalpía  $\Delta H^\circ$ , para la reacción de reextracción de oro (III) según la expresión (86):

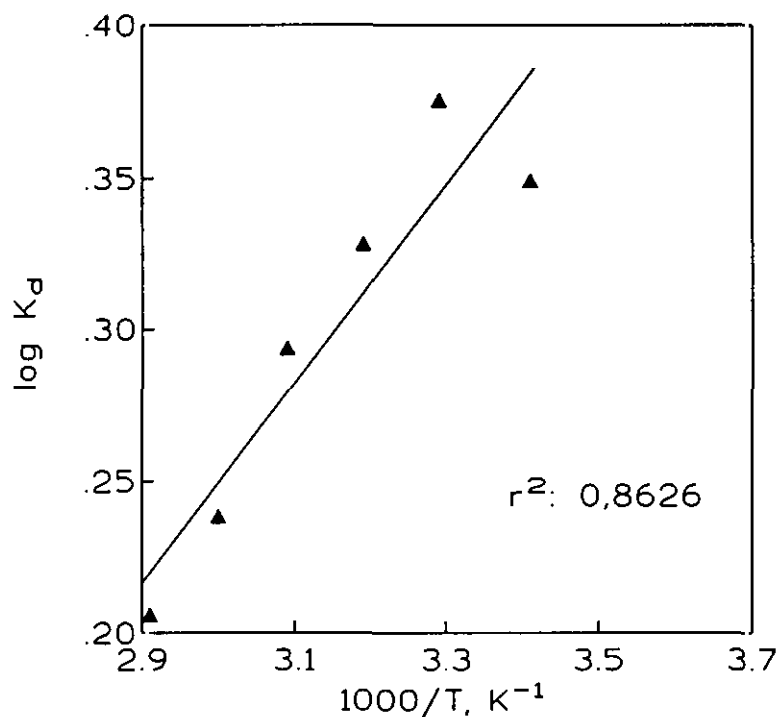
$$\log K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{2,3 RT} + C \quad (3.19)$$

La Figura 3.22. muestra los resultados que se obtienen.

El valor de  $\Delta H^\circ$ , obtenido a partir de la pendiente, es de - 6,28 kJ/mol, indicando que la reacción es exotérmica.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

---



**Figura 3.22.** Influencia de la temperatura en la reextracción de oro del sistema Hostarex A-327-oro (III).

#### 3.2.8.2. Isotermas de reextracción de oro.

La obtención de la isoterma de reextracción para el sistema amina terciaria Hostarex A-327-oro, representada en la Figura 3.23., se ha llevado a cabo usando distintas relaciones de volúmenes de las dos fases descritas en el apartado anterior, a una temperatura de 20°C y durante 10 minutos de agitación.

Puede observarse que el agua es un buen agente de reextracción para este sistema, permitiendo aumentar, en la fase acuosa reextraída, cerca de tres veces la concentración inicial de oro.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

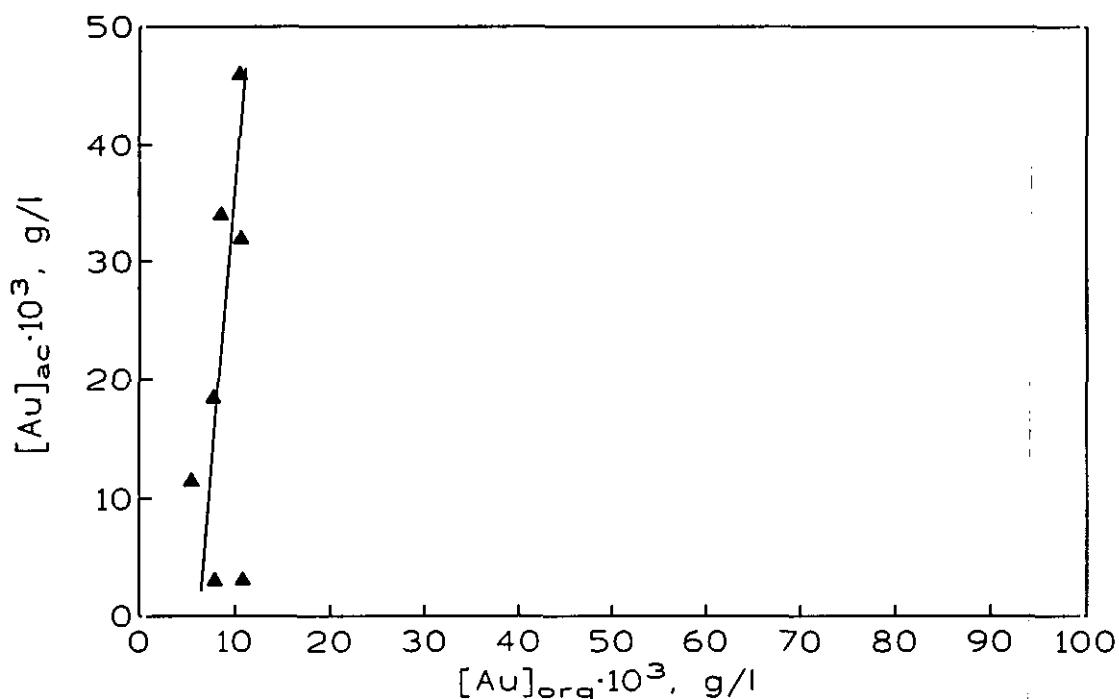


Figura 3.23. Isotherma reextracción del sistema Hostarex A-327-oro (III).

Para el estudio de la reextracción de oro (III) en el caso de fases orgánicas de la amina secundaria Amberlite LA-2, se ha partido de una fase orgánica de dicha amina con una concentración de la misma del 0,1 % v/v en decano y cargada con 0,020 g/l de oro (III). Para la obtención de esta fase orgánica se realizó la extracción partiendo de una disolución acuosa de 0,020 g/l de oro y HCl 2M y una disolución orgánica de Amberlite LA-2 del 0,1 % v/v en decano. Se agitó durante 10 minutos a 20°C de temperatura con una relación de fase O/A 1:1.

Una vez obtenida la fase orgánica cargada con el oro (III) se realizó una prueba de reextracción utilizando agua como agente de reextracción y con las condiciones experimentales discutidas para el caso de la amina Hostarex A-327. Este agente no era efectivo. Se utilizó como agente de reextracción una disolución de tiosulfato sódico 0,5M. Los ensayos se realizaron poniendo en contacto distintas relaciones de fases acuosa y

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

orgánica a 20°C durante 10 minutos, siendo en este caso también un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de reextracción del metal.

La isoterma obtenida se muestra en la Figura 3.24. en la que se representa la concentración de oro (III) en la fase acuosa frente a la concentración de amina de la fase orgánica.

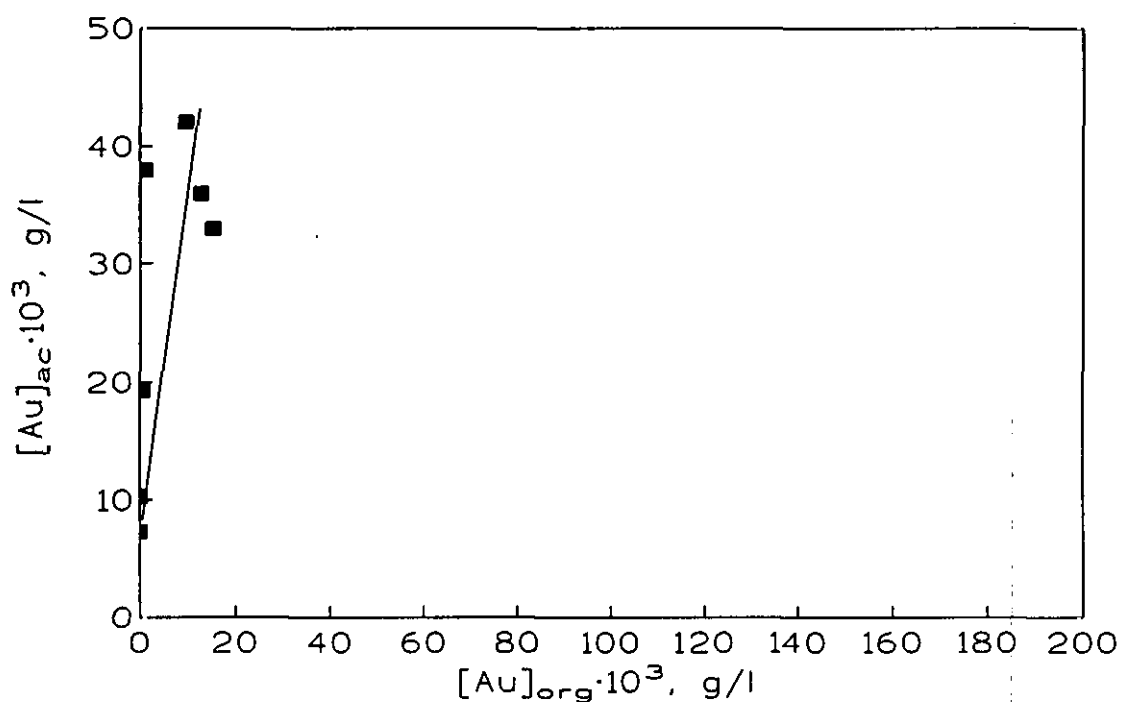


Figura 3.24. Isoterma de reextracción del sistema Amberlite LA-2 -oro (III).

Se observa como mediante este reactivo se puede aumentar aproximadamente la concentración de oro en la fase acuosa reextraída al doble de la concentración de la fase acuosa inicial.

La reextracción de oro (III) mediante la amina primaria Primene 81R se estudió utilizando una fase orgánica de Primene 81R del 5 % v/v en decano cargada con 0,017 g/l de oro (III). Esta fase se obtuvo poniendo en contacto una disolución acuosa de 0,020 g/l de oro y HCl 2M y una fase orgánica de Primene 81R del 5 % v/v en decano, durante

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

---

10 minutos a 20°C con una relación de fases O/A 1:1.

La reextracción se realizó empleando como agente de reextracción una disolución de tiosulfato sódico 0,5M y agitando distintas relaciones de fases durante 10 minutos a 20°C de temperatura. Ensayos previos mostraron que en este sistema el equilibrio de reextracción se alcanzaba con este tiempo de contacto.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.25. en la que se representa la concentración de oro de la fase acuosa reextraída frente a la concentración de oro de la fase orgánica.

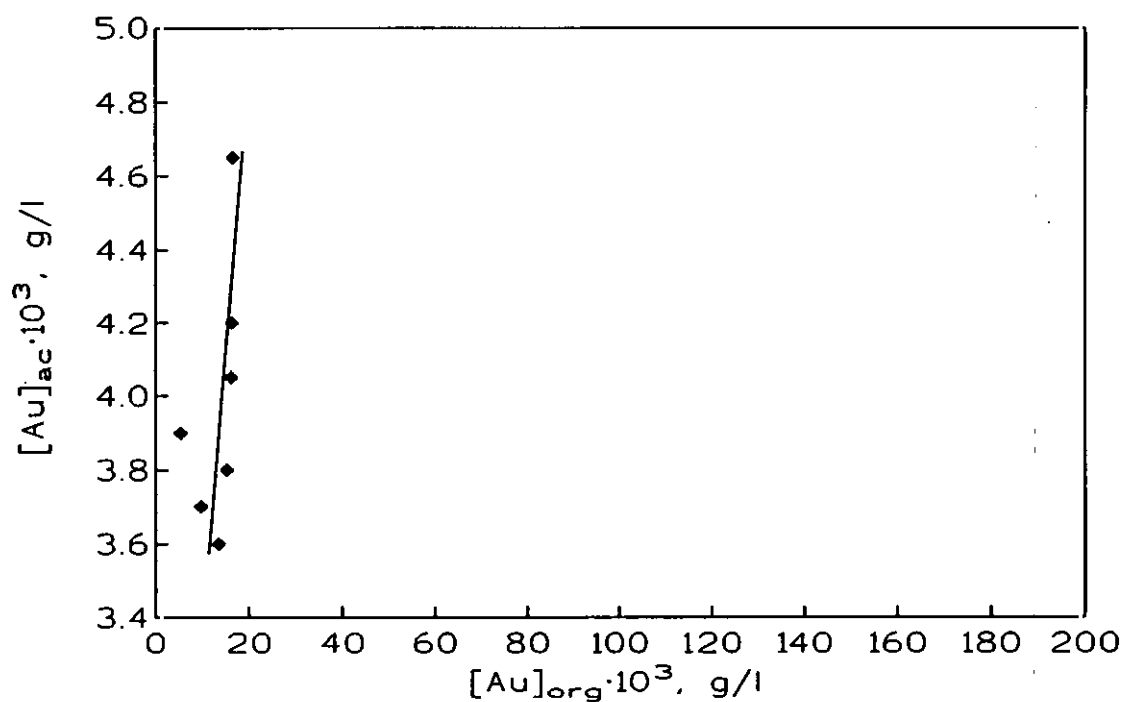


Figura 3.25. Isotherma de reextracción del sistema Primene 81R-oro (III).

Como puede observarse la reextracción de oro (III) del sistema amina primaria Primene 81R-oro no resulta efectiva.

### ***III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.***

---

De los resultados obtenidos se puede deducir que el mejor sistema para la recuperación de oro es el que emplea la amina terciaria Hostarex A-327 ya que permite realizar la extracción con concentraciones de agente bajas y realizar la reextracción utilizando agua como agente de reextracción. Con los otros dos sistemas estudiados, es decir, con la amina secundaria Amberlite LA-2 y la amina primaria Primene 81R además de ser necesarias concentraciones más elevadas de agente de extracción para que la extracción sea eficiente, la reacción de reextracción no es tan efectiva como con el Hostarex A-327, siendo necesario utilizar un reactivo distinto del agua y no obteniéndose a pesar de ello tan buenos rendimientos.

#### **3.2.9. Extracciones - Reextracciones sucesivas.**

Se ha llevado a cabo un estudio sobre la posible degradación del agente de extracción en estos sistemas. Para ello se han realizado una serie de nueve ciclos de extracción-reextracción para cada amina independientemente.

Todos los ensayos se realizaron con un tiempo de contacto de 10 minutos a 20°C y con una relación de fases O/A de 1.

La fase acuosa inicial contenía para todos los sistemas 0,020 g/l de oro y HCl 2M. La fase acuosa de reextracción empleada fue una disolución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,5M.

Se observó que el agente de extracción perdía su capacidad de carga del metal por lo que fue necesario introducir una etapa de lavado con  $\text{H}_2\text{O}$  después de cada reextracción y antes de la siguiente extracción.

Para el caso de la amina Hostarex A-327 la disolución orgánica contenía a dicha amina al 0,01 % v/v en decano. Los resultados se muestran en la Figura 3.26. en la que se representa el tanto por ciento de oro extraído o reextraído, según el caso, frente al número de ciclo.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

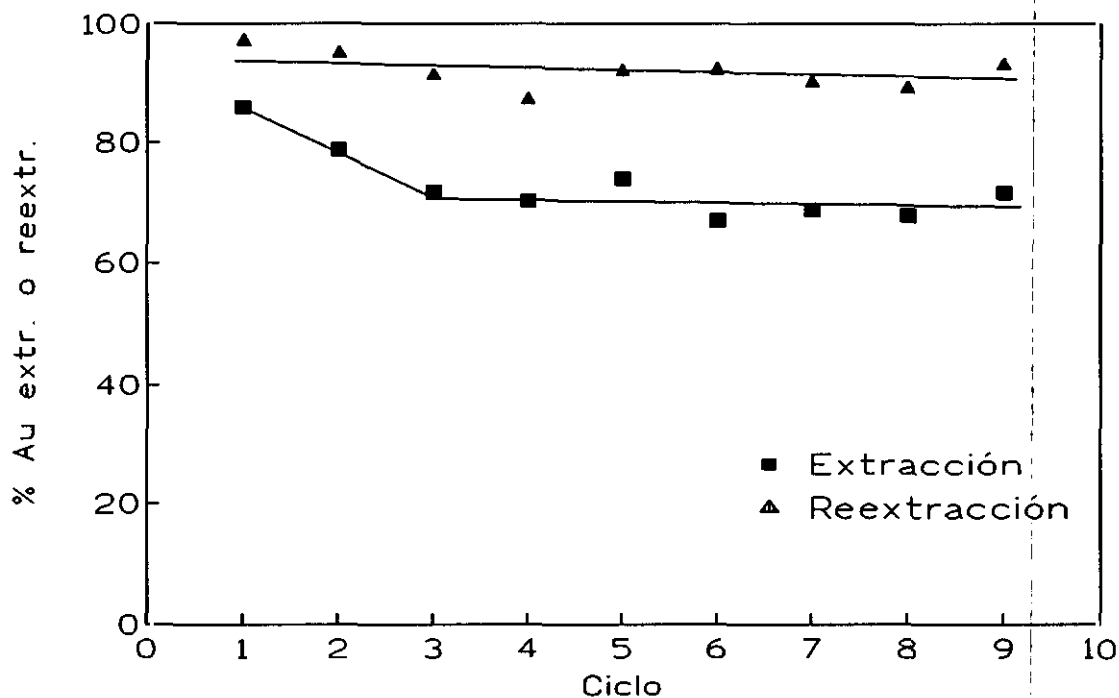


Figura 3.26. Extracciones-reextracciones sucesivas en el sistema Hostarex A-327-oro (III)-tiosulfato sódico.

Se observa como la extracción disminuye ligeramente al aumentar el número de ciclos, estabilizándose a partir de la tercera extracción.

En el caso de la amina Amberlite LA-2 la concentración de amina empleada en la fase orgánica fue del 0,1 % v/v en decano. Los resultados se muestran en la Figura 3.27. y en ella se observa como la extracción desciende ligeramente al realizar la segunda extracción, manteniéndose casi constante en los ciclos sucesivos. La etapa de reextracción se mantiene, relativamente, en el mismo orden de recuperación del metal.

### III. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-amina.

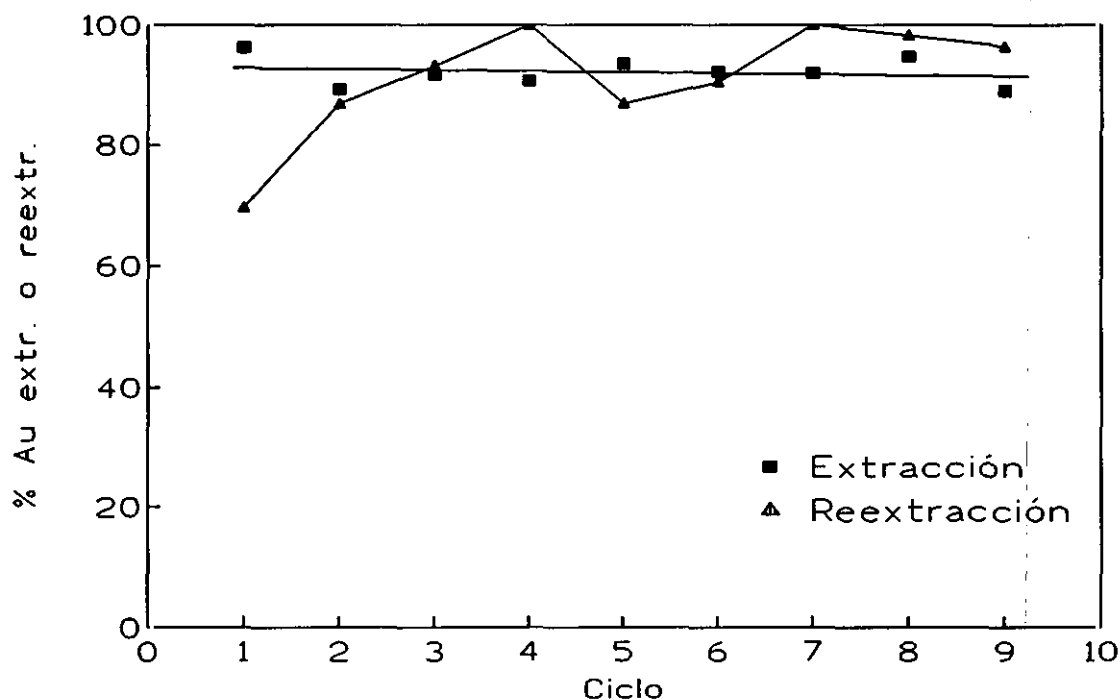


Figura 3.27. Extracciones-reextracciones sucesivas en el sistema Amberlite LA-2-oro (III)-tiosulfato sódico.

En el caso de la amina Primene 81R la disolución orgánica presentaba una concentración del 10 % v/v en decano. En este caso tras realizar el primer ciclo se formaban terceras fases al efectuar la segunda extracción con lo que se interrumpió el estudio.

Cuando los ciclos sucesivos se realizaron sin intercalar una etapa de lavado, se observó que la amina perdía totalmente su efectividad como agente de extracción después del primer ciclo de extracción.

**CAPÍTULO IV: ESTUDIO DEL  
SISTEMA DE EXTRACCIÓN Au (III)-  
HCl-ÓXIDO DE FOSFINA.**

## **IV. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN** **Au (III)-HCl-ÓXIDO DE FOSFINA.**

Se ha realizado el estudio de la extracción de oro (III) mediante óxidos de fosfina, empleando para ello dos óxidos de fosfina diferentes: el Cyanex 921, nombre comercial del óxido de trioctilfosfina, y el Cyanex 923, nombre comercial de una mezcla de cuatro óxidos de trialquilfosfina. Ensayos previos mostraron que el equilibrio de extracción del HCl por parte de estos dos óxidos de fosfina, se alcanzaba para tiempos de contacto comprendidos entre 1 y 5 minutos.

### **4.1. ESTUDIO DEL SISTEMA HCl-CYANEX 921.**

#### **4.1.1. Influencia de la concentración de ácido.**

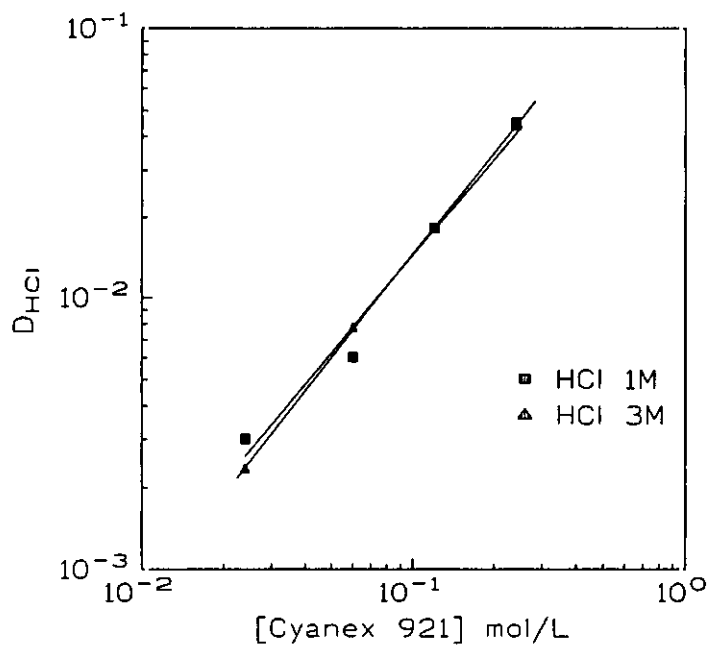
Los agentes de extracción del tipo del Cyanex 921, es decir, solvatantes son capaces de extraer a los ácidos minerales libres. Por este motivo se ha estudiado la reacción de extracción del ácido clorhídrico mediante el Cyanex 921, ya que este ácido acompaña al oro (III) en la disoluciones acuosas y su extracción puede influenciar de alguna manera a la del metal.

Se pusieron en contacto fases orgánicas de distintas concentraciones de C-921, en decano y en xileno, con disoluciones acuosas de ácido clorhídrico 1M y 3M, cuando el diluyente de la fase orgánica era decano, y concentraciones 1M y 6M cuando era xileno.

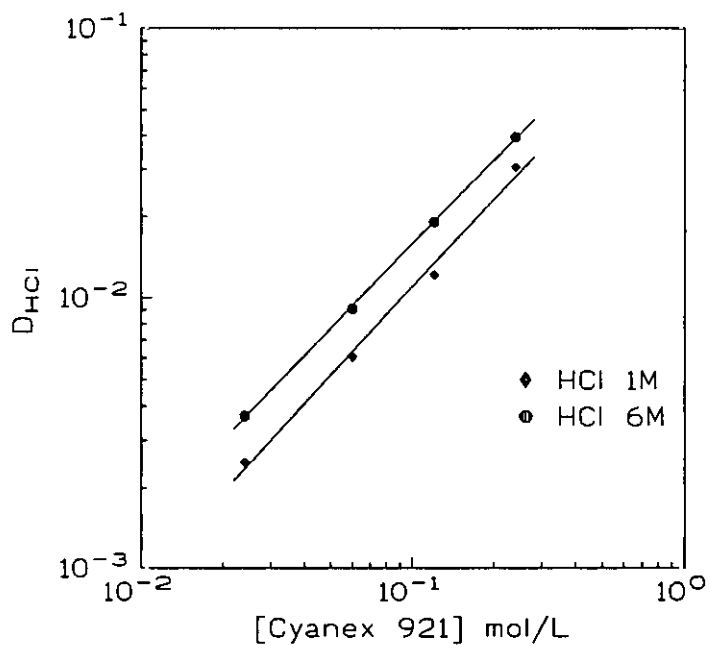
Los ensayos se realizaron poniendo en contacto ambas fases durante 10 minutos a 20°C, empleando una relación de fases O/A de 1.

Los resultados se muestran en la Figura 4.1. para el decano y en la Figura 4.2. para el xileno. En ellas se representa  $D_{HCl}$  frente a la concentración de C-921.

**IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.**



**Figura 4.1.** Influencia de la concentración de HCl en el sistema HCl-Cyanex 921. Fase acuosa: HCl. Fase orgánica: Cyanex 921 en decano.



**Figura 4.2.** Influencia de la concentración de HCl en el sistema HCl-Cyanex 921. Fase acuosa: HCl. Fase orgánica: Cyanex 921 en xileno.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

Se obtienen en todos los casos rectas de pendientes próximas a 1, como se muestra en los resultados de la Tabla 4.1..

**Tabla 4.1.** Valores de las pendientes para la extracción de HCl con Cyanex 921.

Diluyente	Concentración de HCl (M)	Pendiente	r <sup>2</sup>
Decano	1	1,20	0,9773
	3	1,27	0,9998
Xileno	1	1,07	0,9938
	6	1,03	0,9996

La extracción del HCl por este agente de extracción se puede escribir según la ecuación:



donde L representa al Cyanex 921.

Definiendo la constante de extracción  $\beta$  como:

$$\beta = \frac{[HCIL_{q_{org}}]_{org}}{[HCl]_{ac} [L]_{org}^q} \quad (4.2)$$

si se define el coeficiente de distribución del ácido como la relación de las concentraciones de este entre las fases orgánica y acuosa, la ecuación 4.2. se puede reescribir de la forma:

$$\log D_{HCl} = \log \beta + q \log [L]_{org} \quad (4.3)$$

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

siendo el valor de  $q$  el obtenido de las pendientes de las Figuras 4.1. y 4.2., es decir, de 1 por lo que la estequiometría de la especie extraída para ambos diluyentes se puede representar como  $\text{HCIL}$ , donde  $L$  representa como se mencionó anteriormente, al agente de extracción. Los valores de las constantes  $\beta$  obtenidos para cada equilibrio se muestran en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Valores de las constantes  $\beta$  de extracción del HCl mediante el óxido de fosfina Cyanex 921.

Diluyente	[HCl] (mol/L)	$\beta$
Decano	1	0,23
	3	0,27
Xileno	1	0,13
	6	0,17

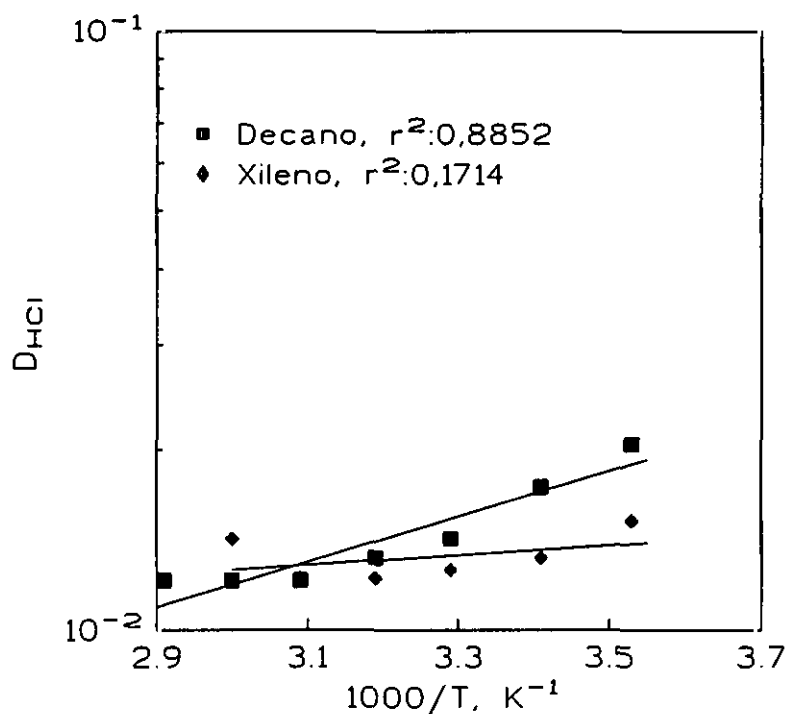
#### 4.1.2. Influencia de la temperatura sobre la extracción de HCl.

La influencia de esta variable en la extracción de ácido clorhídrico se ha estudiado utilizando disoluciones acuosas de HCl 1M y disoluciones orgánicas del 5 % p/v en decano y en xileno. Se agitó durante 10 minutos variando la temperatura y con una relación de fases O/A de 1.

Los resultados obtenidos indican que se produce una disminución en la extracción de HCl al aumentar la temperatura.

Aplicando la relación entre el coeficiente de distribución del ácido y la temperatura (ec. (3.10)), se puede obtener el valor de  $\Delta H^\circ$  a partir del valor de la pendiente de la recta obtenida en la representación gráfica de  $D_{\text{HCl}}$  frente a  $1000/T$ , tal y como se muestra en la Figura 4.3..

**IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.**



**Figura 4.3.** Influencia de la temperatura en el sistema HCl-Cyanex 921.

Los valores de  $\Delta H^\circ$  obtenidos se muestran en la Tabla 4.3.:

**Tabla 4.3.** Valores de  $\Delta H^\circ$  para la extracción de HCl mediante C-921.

Diluyente	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
Decano	- 7,21
Xileno	- 1,54

De los valores de las entalpías se puede deducir que para ambos sistemas la reacción tiene un carácter exotérmico.

## **4.2. ESTUDIO DEL SISTEMA Au (III)-CYANEX 921.**

### **4.2.1. Influencia del tiempo de equilibrado.**

Para el estudio de la influencia del tiempo de equilibrado en la extracción de oro (III), se pusieron en contacto volúmenes iguales de la fase acuosa, que contenía 0,05 g/l de oro (III) y HCl 6M, y de la fase orgánica que contenía Cyanex 921 al 0,025 % p/v en decano.

Los ensayos se realizaron a 20°C variando el tiempo de agitación desde 1 hasta 60 minutos.

Los resultados indican que el equilibrio se alcanza al minuto de contacto y que la extracción es independiente del tiempo de agitación.

### **4.2.2. Influencia de la temperatura.**

El estudio de la influencia de la temperatura se ha realizado utilizando dos diluyentes distintos para la fase orgánica. Esta contenía 0,025 % p/v de C-921 en decano o en xileno.

La fase acuosa contenía 0,05 g/l de oro (III) y HCl 3M para el caso de emplear decano y HCl 6M cuando se utilizó xileno. Los ensayos se realizaron con una relación de fases O/A de 1, agitando durante 10 minutos.

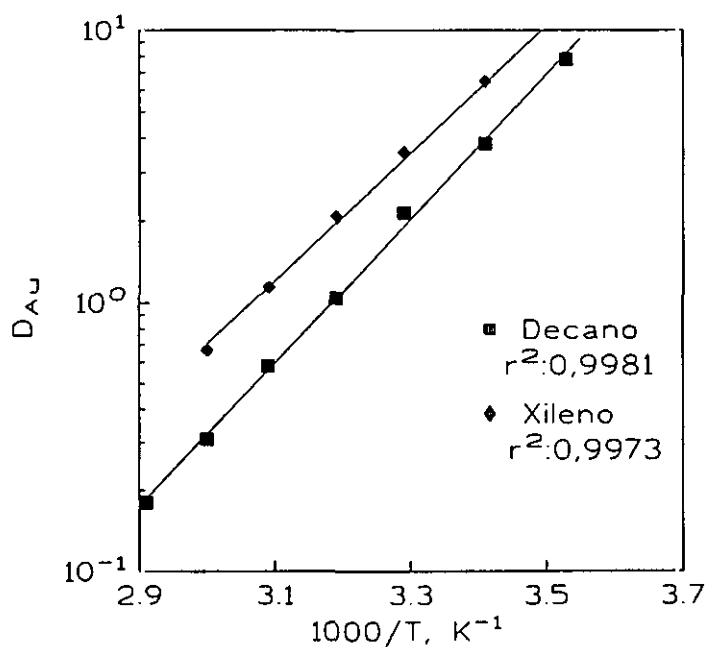
Los resultados se muestran en la Tabla 4.4., en la que puede verse como para ambos diluyentes la extracción de oro disminuye al aumentar la temperatura.

**IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.**

**Tabla 4.4.** Variación de la extracción de oro con la temperatura.

Temperatura (°C)	% Au extraído	
	Decano	Xileno
10	88,62	91,90
20	79,26	86,60
30	68,07	78,09
40	50,90	67,46
50	36,70	53,33
60	23,85	40,00
70	15,60	

En la Figura 4.4. se ha representado  $D_{Au}$  frente a  $1000/T$  para cada diluyente, pudiéndose deducir el valor de  $\Delta H^\circ$  para cada reacción de extracción, empleando la relación obtenida en la ecuación (3.11).



**Figura 4.4.** Influencia de la temperatura en la extracción de oro mediante el Cyanex 921.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

En la Tabla 4.5. se muestran los valores obtenidos de  $\Delta H^\circ$ :

Tabla 4.5. Valores de  $\Delta H^\circ$ .

Diluyente	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
Decano	- 50,75
Xileno	- 44,54

Los valores indican que la reacción de extracción de oro mediante el óxido de fosfina C-921 tiene carácter exotérmico.

#### 4.2.3. Influencia de la concentración de metal.

Se ha realizado el estudio de la influencia que tiene la concentración inicial de oro en la fase acuosa sobre la extracción del propio metal, y para ello se han puesto en contacto durante 10 minutos a 20°C, volúmenes iguales de la fase orgánica, que contenía C-921 0,025 % p/v en xileno, y de la fase acuosa que contenía oro (III) en distintas concentraciones y además diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.

Los resultados se muestran en la Figura 4.5., en la que se representa el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración inicial de HCl para las diferentes concentraciones de metal ensayadas.

Para cada concentración de HCl se observa que la extracción de oro disminuye a medida que aumenta la concentración de oro en la fase acuosa inicial.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

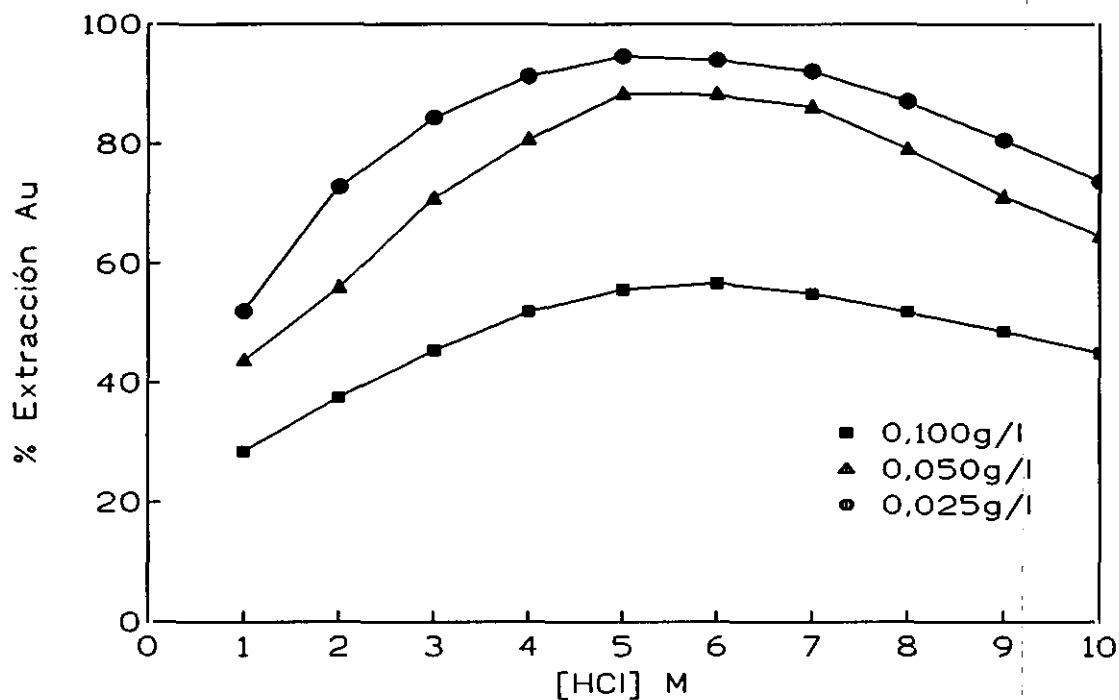


Figura 4.5. Influencia de la concentración de oro. Fase orgánica: Cyanex 921 0,025 % p/v en xileno.

Por otro lado puede observarse como para cada concentración de oro inicial, al ir aumentando la concentración de HCl, la extracción aumenta hasta llegar a un máximo, alrededor de HCl 6M, valor a partir del cual para mayores concentraciones de ácido la extracción de oro disminuye, posiblemente debido a una reacción de competencia entre la extracción del metal y del ácido mediante el C-921.

#### 4.2.4. Influencia de la concentración de Cyanex 921.

El estudio de la variación que experimenta la extracción de oro (III) al modificar la concentración del agente de extracción se ha realizado poniendo en contacto volúmenes iguales de la fase acuosa y la fase orgánica durante 10 minutos a 20°C de temperatura.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

La fase acuosa contenía 0,05 g/l de oro (III) y concentraciones variables de HCl. Las fases orgánicas contenían Cyanex 921 diluido a diferentes concentraciones en xileno.

La Figura 4.6., en la que se representa el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración inicial de HCl, muestra los resultados obtenidos.

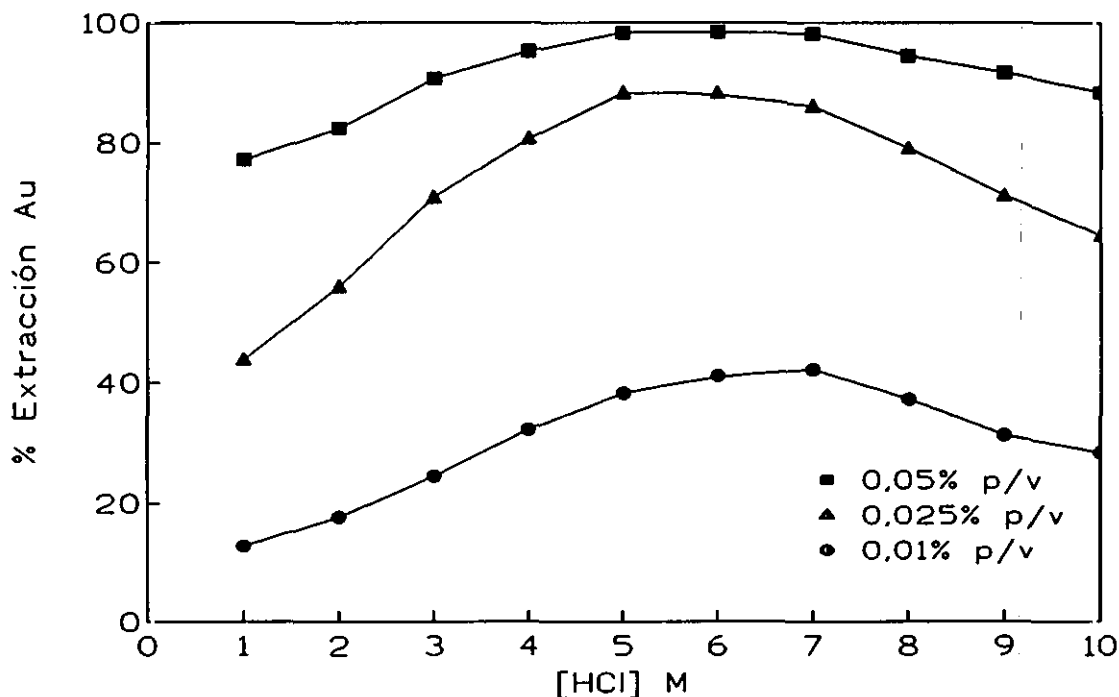


Figura 4.6. Influencia de la concentración de Cyanex 921 en la extracción de oro.

Se deduce que la extracción de oro aumenta al aumentar la concentración del Cyanex 921. También puede deducirse, al igual que en el apartado anterior, como la extracción se ve favorecida al aumentar la concentración inicial de ácido, se alcanza un valor máximo, entre HCl 5-7M, y para concentraciones mayores de ácido se produce una disminución en la extracción de metal, que puede ser debida a una competencia entre el oro y el HCl por ser extraídos mediante el C-921.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

##### 4.2.5. Influencia del tipo de diluyente.

Los ensayos para estudiar la influencia que puede tener en la extracción el utilizar distintos diluyentes de la fase orgánica, fueron realizados poniendo en contacto volúmenes iguales de las fases acuosas y orgánicas a 20°C y variando el tiempo de agitación desde 1 hasta 60 minutos.

La fase acuosa contenía 0,05 g/l de oro (III) y HCl 6M, la fase orgánica contenía 0,025 % p/v de C-921 en cada uno de los diluyentes ensayados.

Los resultados se muestran en la Figura 4.7., y en ella se observa como en todos los casos el equilibrio de extracción se alcanza rápidamente, no apreciándose una variación importante en la extracción de oro entre 1 y 60 minutos de tiempo de contacto.

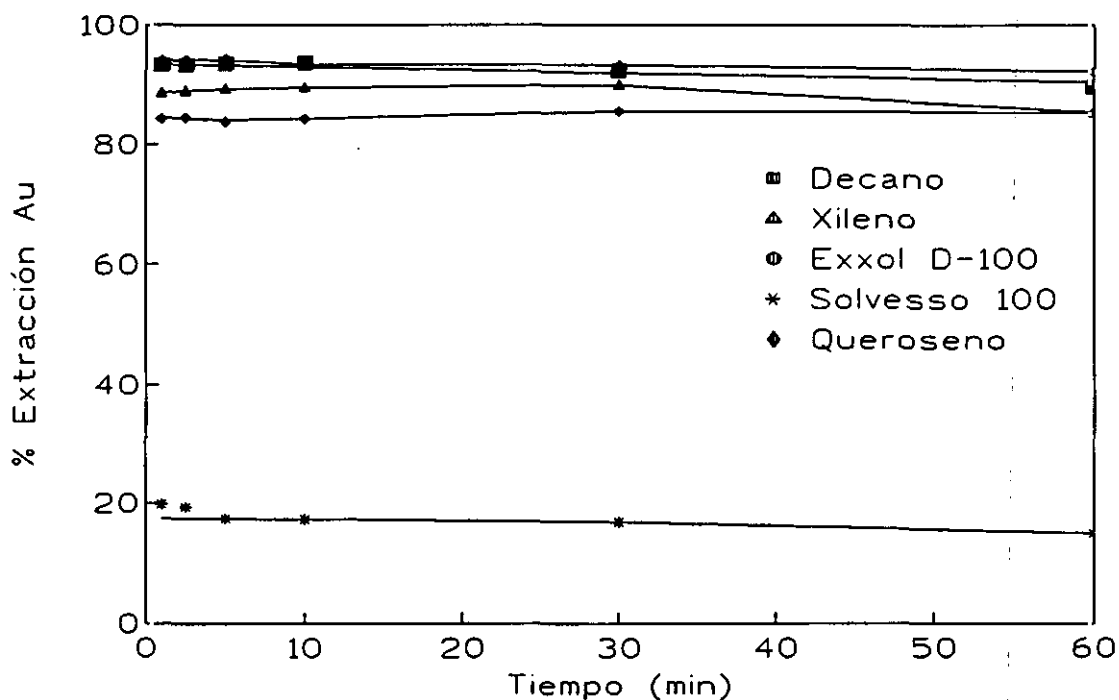


Figura 4.7. Influencia del diluyente en la extracción del oro mediante el óxido de fosfina Cyanex 921.

#### ***IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.***

---

Se observa también en esta Figura que el cambio de diluyente si puede influir en la extracción de oro por el C-921, aunque no existe una tendencia clara respecto al tipo de diluyente empleado y su influencia sobre la extracción del metal. Evidentemente con el Solvesso 100 (aromático) el tanto por ciento de oro extraído es notoriamente inferior respecto a cuando se utilizaron los otros diluyentes, con los que no existe una gran diferencia en la extracción del metal a pesar de las distintas características que presentan unos y otros (componentes aromáticos, alifáticos, etc.).

La influencia del diluyente sobre la extracción del oro en este sistema no se puede referir al efecto de una sola de sus propiedades sino al conjunto de las mismas.

##### **4.2.6. Isotermas de equilibrio de extracción de oro.**

Las isotermas de extracción de oro se han obtenido poniendo en contacto, durante 10 minutos a 20°C de temperatura, disoluciones acuosas que contenían distintas concentraciones de oro y HCl 6M, que es la concentración de ácido con la que se obtiene un máximo en la extracción del metal, con fases orgánicas de Cyanex 921 en xileno.

Los resultados se muestran en la Figura 4.8., en la que se representa la concentración de oro en la fase orgánica frente a la concentración de oro en la fase acuosa.

En la zona de saturación de la fase orgánica, la relación molar [óxido de fosfina]/[Au (III)] alcanza valores cercanos a 2.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

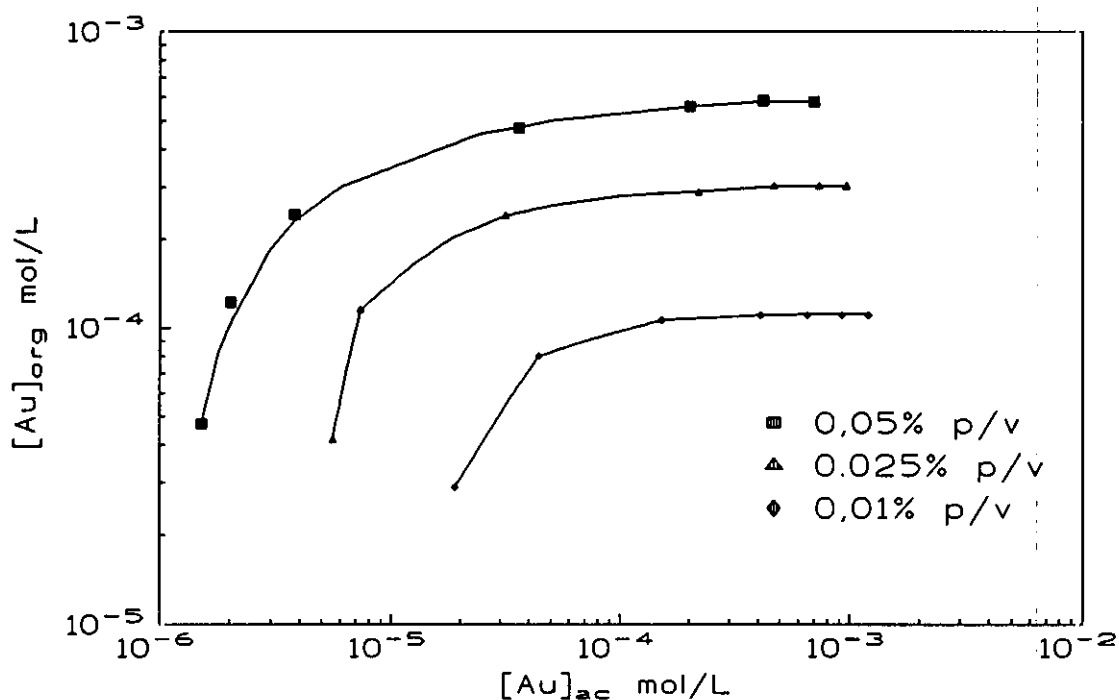
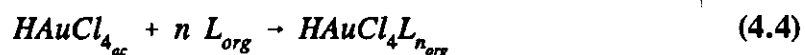


Figura 4.8. Isothermas de extracción del oro mediante el óxido de fosfina Cyanex 921.

Se puede proponer, según los resultados obtenidos, y las condiciones experimentales el siguiente mecanismo para la extracción de oro:



donde L representa al agente de extracción Cyanex 921 y  $n$  es igual a 2.

#### 4.2.7. Influencia de la presencia de sales inorgánicas.

La presencia de sales inorgánicas en la disolución acuosa puede influir en la extracción de los metales, por lo que en la presente Memoria se ha estudiado esta posible influencia sobre la extracción de oro.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

Se han realizado ensayos con disoluciones orgánicas que contenían 0,025 % p/v de C-921 en xileno y fases acuosas que contenían 0,05 g/l de oro (III), HCl 3M y varias concentraciones de NaCl o LiCl. El tiempo de agitación fue de 10 minutos y la temperatura de 20°C.

Los resultados que se obtienen se muestran en la Figura 4.9., en esta se representa el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración de la sal correspondiente en la fase acuosa inicial.

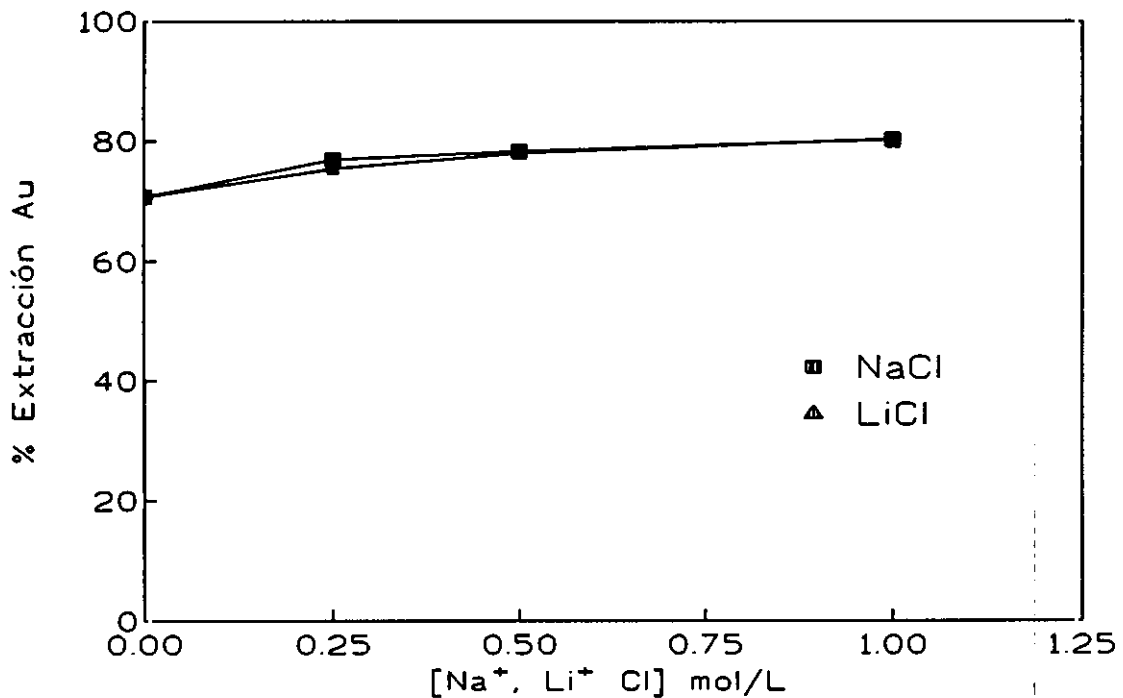


Figura 4.9. Influencia de la presencia de ión cloruro en la extracción de oro(III) mediante el óxido de fosfina Cyanex 921.

Se observa que la presencia de estas sales cloruradas da lugar a un aumento de hasta un 10 % en la extracción de oro, no habiendo diferencia en los resultados obtenidos cuando se emplean sales diferentes.

#### **4.2.8. Selectividad frente a otros metales.**

Se ha estudiado la selectividad que presenta el C-921 con respecto a la extracción de otros metales que puedan encontrarse junto al oro, y por lo tanto evaluar sus posibilidades para separar de una forma selectiva a este metal precioso.

Los metales estudiados han sido, el níquel (II), hierro (III), cobre (II), cobalto (II) y cinc (II). Para ello se han realizado ensayos poniendo en contacto durante 10 minutos a 20°C, fases acuosas que contenían cada una 1 g/l de cada metal y HCl 6M, que es una de las concentraciones de ácido con la que se obtienen mejores resultados en la extracción de oro, con fases orgánicas que contenían Cyanex 921 con una concentración de 0,025 % p/v en xileno. La relación de fases O/A empleada fue de 1.

Los resultados que se obtienen muestran que ninguno de los metales mencionados son extraídos en estas condiciones experimentales. Se deduce que el C-921 es un agente de extracción selectivo para el oro (III).

#### **4.2.9. Estudio de la reextracción de oro.**

Para el estudio de la reextracción del oro (III) de las disoluciones orgánicas de C-921 en xileno, se ha empleado agua destilada como agente de reextracción. Ensayos previos mostraron que con 10 minutos de contacto de ambas fases se alcanzaba el equilibrio de reextracción en este sistema.

##### ***4.2.9.1. Influencia de la temperatura.***

Estos ensayos de reextracción se realizaron con una fase orgánica de Cyanex 921 al 0,05 % p/v en xileno cargada con 0,052 g/l de oro (III). Esta fase orgánica se obtuvo

#### ***IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.***

---

poniendo en contacto una fase acuosa que contenía 0,053 g/l de oro (III) y HCl 6M con una fase orgánica de C-921 al 0,05 % p/v en xileno, durante un tiempo de 10 minutos a 20°C de temperatura y con una relación de fases O/A de 1.

Una vez cargada la fase orgánica se puso en contacto con la fase acuosa durante 10 minutos a distintas temperaturas.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.6.:

**Tabla 4.6.** Influencia de la temperatura en la reextracción del oro (III).

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% Au reextraído</b>
10	75,00
20	80,33
30	84,61
40	87,50
50	88,94
60	89,50

Puede observarse como la eficiencia de la reextracción, tanto por ciento de oro reextraído, aumenta al aumentar la temperatura. Como se muestra en la Figura 4.10. si se representa  $\log K_d$  frente a  $1000/T$  se obtiene que el valor de  $\Delta H^\circ$  es 16,94 kJ/mol, valor que indica que la reacción de reextracción es endotérmica.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

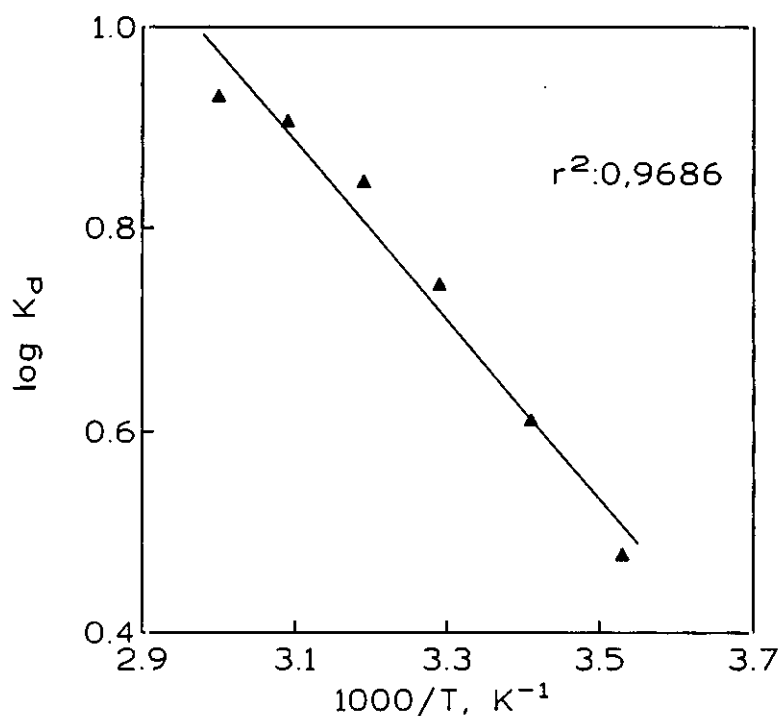


Figura 4.10. Influencia de la temperatura de reextracción en el sistema C-921-Au (III).

##### 4.2.9.2. Isoterma de reextracción de oro.

Se ha obtenido una isoterma de reextracción de oro, poniendo en contacto diferentes relaciones de fases O/A a 20°C durante 10 minutos. Las fases empleadas han sido las descritas en el apartado anterior.

La isoterma se muestra en la Figura 4.11., observándose que el agua es un agente de reextracción eficiente para este sistema, ya que se consigue aumentar más de cinco veces en la fase acuosa reextraída la concentración inicial de oro.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

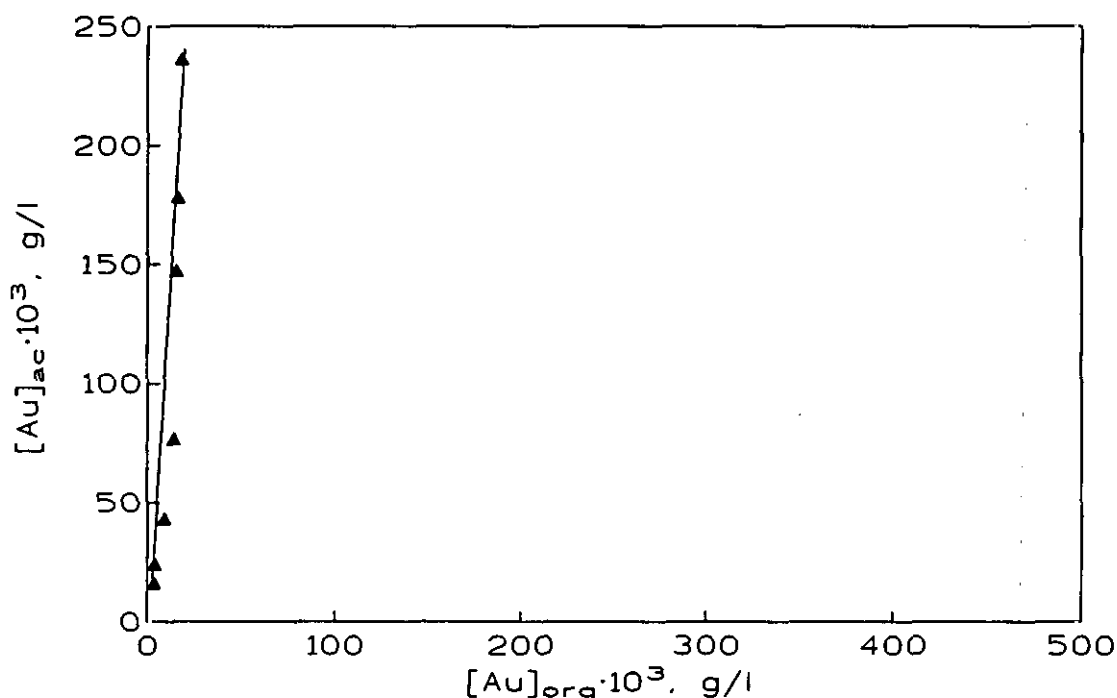


Figura 4.11. Isoterma de reextracción del sistema Cyanex 921-oro (III).

### 4.3. ESTUDIO DEL SISTEMA HCl-CYANEX 923.

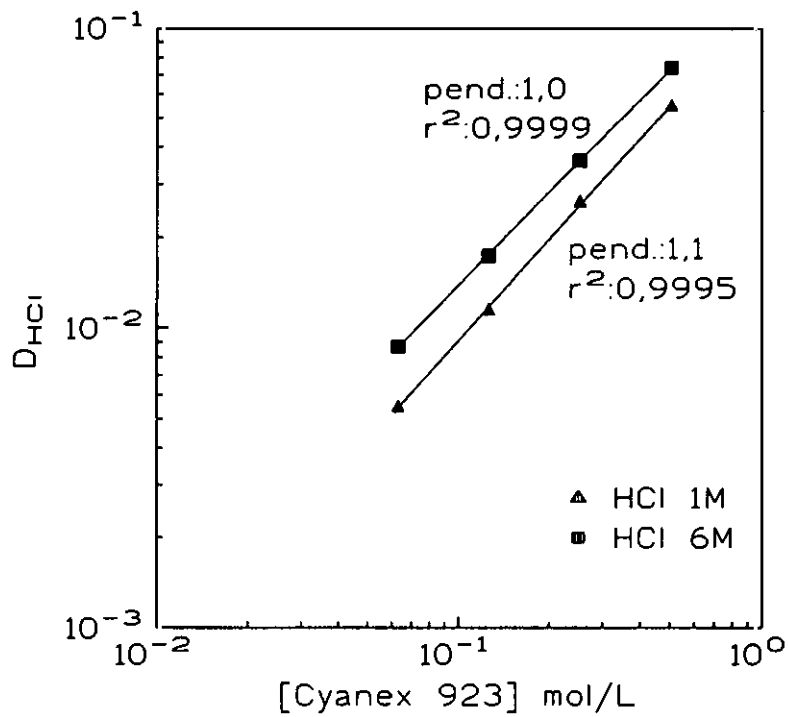
#### 4.3.1. Influencia de la concentración de ácido.

De forma análoga a lo mencionado en el apartado 4.1.1., se ha estudiado la extracción de HCl por el óxido de fosfina Cyanex 923.

La extracción de este ácido se ha estudiado mediante disoluciones de C-923 en decano. Los ensayos se llevaron a cabo con fases orgánicas que presentaban distintas concentraciones del agente de extracción en este diluyente, mientras que las fases acuosas contenían HCl 1M ó 6M. La temperatura fue de 20°C y el tiempo de agitación de 10 minutos, empleando una relación de fases O/A de 1.

**IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.**

La Figura 4.12. muestra los resultados obtenidos, representando  $D_{HCl}$  frente a la concentración de C-923. Las pendientes que se obtienen para cada caso presentan valores próximos a 1.



**Figura 4.12.** Influencia de la concentración de C-923 en la extracción de HCl.

Siguiendo el desarrollo descrito para el sistema C-921-HCl, la extracción de HCl por el C-923 se puede escribir como:



donde  $\beta$  es la constante de extracción definida como:

$$\beta = \frac{[HCIL_{q,org}]}{[HCl]_{ac} [L]_{org}^q} \quad (4.6)$$

#### ***IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.***

---

y L representa al agente de extracción, teniendo en cuenta la definición del coeficiente de distribución del HCl, se obtiene la relación:

$$\log D_{HCl} = \log \beta + q \log [L]_{org} \quad (4.7)$$

Por lo tanto la pendiente 1 obtenida de la Figura 4.12., indica que el valor de  $q$  es 1 y la estequiometría de la especie extraída puede ser representada por la fórmula  $HCIL$ , donde L representa al agente de extracción.

Los valores de  $\log \beta$ , que se obtienen gráficamente, son de -0,93 y -0,83 para las concentraciones de ácido clorhídrico de 1M y 6M respectivamente.

#### **4.3.2. Influencia de la temperatura sobre la extracción de HCl.**

El estudio de la influencia de la temperatura en la extracción de HCl mediante el C-923 se realizó poniendo en contacto volúmenes iguales de las fases acuosa y orgánica durante 10 minutos y variando la temperatura.

La fase acuosa contenía una disolución de HCl 1M y la fase orgánica estaba formada por una disolución de Cyanex 923 al 5 % v/v en decano.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.13., en la que se representa  $D_{HCl}$  frente a  $1000/T$ .

A partir del valor de la pendiente obtenido de la Figura 4.13. y mediante la relación obtenida con la ecuación (3.10), se obtiene el valor de  $\Delta H^\circ$  que es de - 11,68 kJ/mol. La reacción tiene carácter exotérmico.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

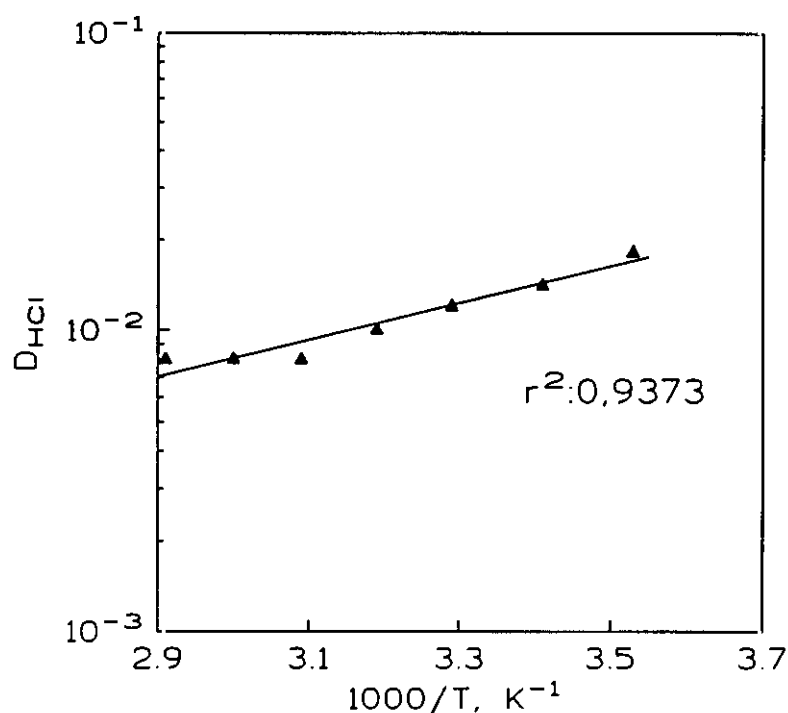


Figura 4.13. Influencia de la temperatura en la extracción de HCl por el óxido de fosfina Cyanex 923.

#### 4.4. ESTUDIO DEL SISTEMA Au (III)-CYANEX 923.

##### 4.4.1. Influencia del tiempo de equilibrado.

La influencia del tiempo de agitación en la extracción de oro (III) mediante el óxido de fosfina C-923 se ha estudiado, poniendo en contacto volúmenes iguales de la fase acuosa que contenía 0,050 g/l de oro (III) y HCl 1,2M y de la fase orgánica que contenía C-923 al 2,5 % v/v en decano. La temperatura a la que se realizó el ensayo fue de 20°C, variando el tiempo de agitación desde 1 hasta 60 minutos.

Los resultados muestran que la extracción es independiente del tiempo de agitación y el equilibrio se alcanza al minuto de contacto. No se observa un aumento en la

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

extracción del metal para los tiempos de contacto más prolongados, lo que parece indicar que no cambia la estequiometría de la especie extraída en estas condiciones experimentales.

##### **4.4.2. Influencia de la temperatura.**

El estudio de la influencia de esta variable sobre este sistema de extracción, se ha realizado empleando volúmenes iguales de ambas fases, acuosa y orgánica, durante 10 minutos.

La fase orgánica contenía C-923 al 0,025 % v/v en decano, mientras que la fase acuosa contenía 0,050 g/l de oro y HCl 6M.

Los resultados obtenidos de esta serie de ensayos se muestran en la Tabla 4.7., se puede deducir que la extracción de oro disminuye al aumentar la temperatura.

**Tabla 4.7.** Influencia de la temperatura de extracción.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% Au extraído</b>
10	94,0
20	89,4
30	86,2
40	77,0
50	68,4
60	50,0
70	35,8

De la Figura 4.14., en la que se representa  $D_{Au}$  frente a  $1000/T$ , se puede obtener,

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

mediante la ecuación (3.11), que para la reacción de extracción de oro mediante C-923 en decano el valor de la entalpía de la reacción,  $\Delta H^\circ$ , es  $-43,7$  kJ/mol, lo que indica una reacción de tipo exotérmico.

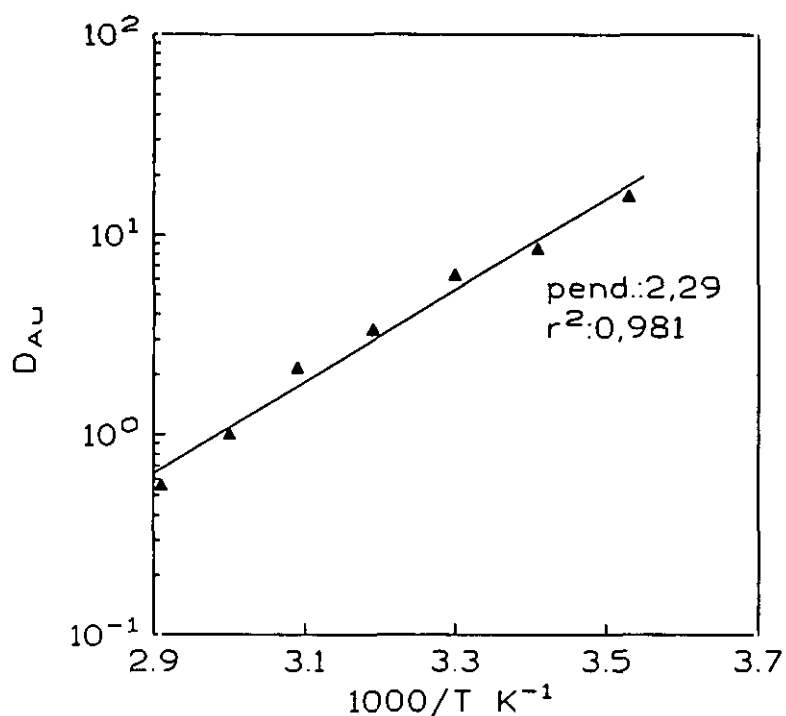


Figura 4.14. Representación de  $D_{Au}$  frente a  $1000/T$  para la extracción de oro(III) mediante Cyanex 923.

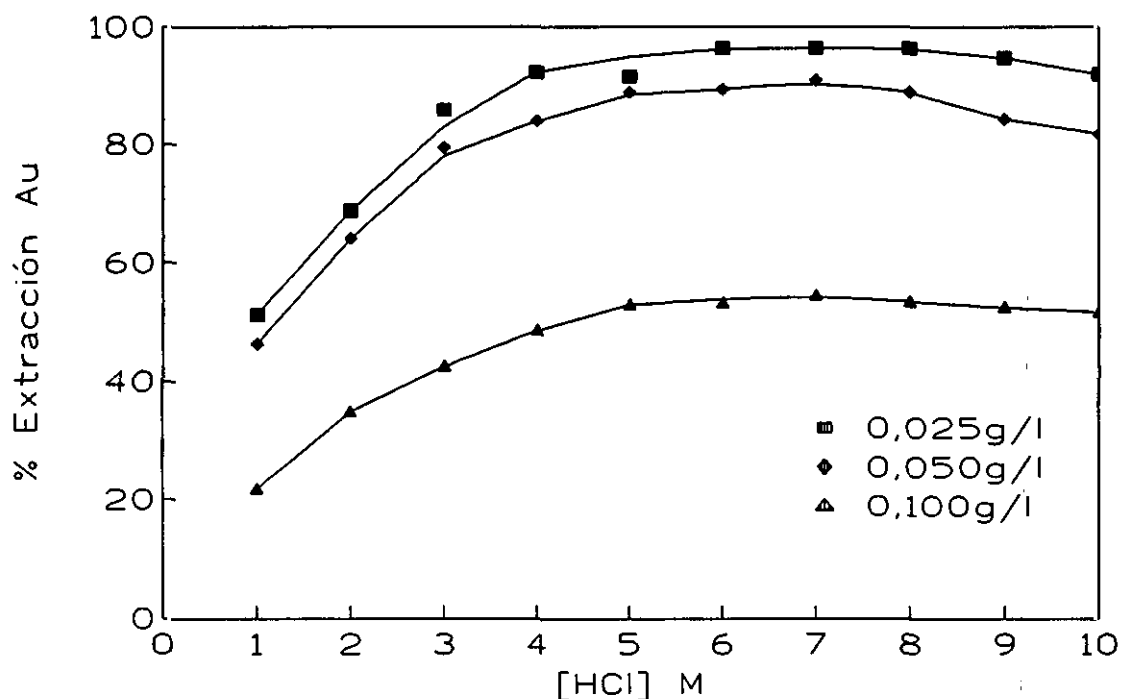
#### 4.4.3. Influencia de la concentración de metal.

Los ensayos fueron realizados a  $20^\circ C$  y un tiempo de agitación de 10 minutos, se varió la concentración de oro (III) en la fase acuosa desde 0,025 g/l hasta 0,100 g/l usando diferentes concentraciones de ácido clorhídrico, la fase orgánica contenía C-923 al 0,025 % v/v en decano. La relación de fases O/A utilizada fue de 1.

La Figura 4.15. representa el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración de HCl para la serie de ensayos mencionados. Se alcanza un máximo para concentraciones de ácido cercanas a 6-7M, siendo este máximo independiente de las

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

concentraciones de oro iniciales.



**Figura 4.15.** Influencia de la concentración inicial de oro en la extracción de este metal mediante el óxido de fosfina Cyanex 923.

El descenso en la extracción de oro para concentraciones altas de ácido, puede estar causado por la competencia entre el oro y el ácido clorhídrico por asociarse con el óxido de fosfina.

Asimismo, se observa que el tanto por ciento de la extracción de oro aumenta al disminuir la concentración inicial de este metal en la disolución acuosa. Este resultado se obtiene independientemente de la concentración inicial de HCl en esta misma disolución.

#### 4.4.4. Influencia de la concentración de Cyanex 923.

Los ensayos para estudiar la influencia de la concentración del agente de extracción sobre la extracción de oro, fueron realizados con volúmenes iguales de ambas fases,

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

empleando 10 minutos de tiempo de agitación y 20°C de temperatura.

Las fases acuosas contenían 0,050 g/l de oro y distintas concentraciones de HCl, mientras que las fases orgánicas contenían C-923 desde 0,01 % hasta 0,05 % v/v en decano.

Los resultados que se obtienen se muestran en la Figura 4.16., representando el tanto por ciento de metal extraído frente a la concentración de HCl. En esta Figura se observa que hay un incremento de la extracción de oro al aumentar la concentración inicial del óxido de fosfina y también al aumentar la concentración de ácido hasta obtener un máximo alrededor de 6-8M, siendo sin embargo este comportamiento más evidente sólo cuando se emplean las concentraciones más bajas de C-923. Para estas y para concentraciones más altas de ácido, el tanto por ciento de oro extraído disminuye, pudiendo ser explicada esta disminución en términos de una competencia entre la extracción del oro y del ácido, como se ha mencionado con anterioridad.

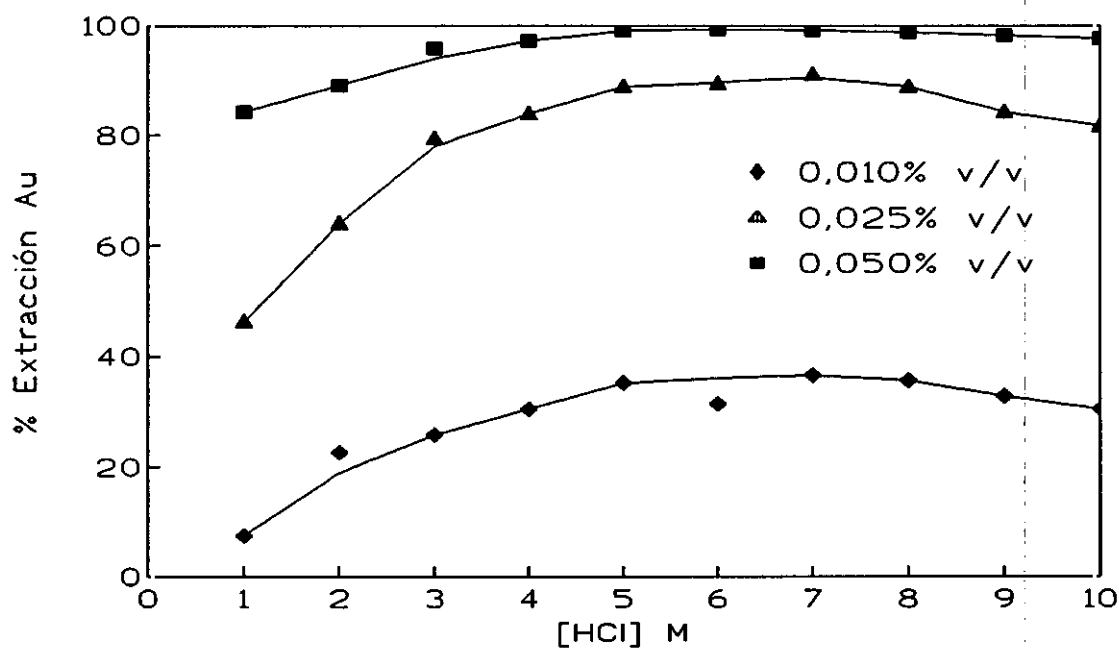


Figura 4.16. Influencia de la concentración de Cyanex 923 en la extracción de oro.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

##### 4.4.5. Influencia del tipo de diluyente.

Estos ensayos se han realizado con volúmenes iguales de fases acuosa y orgánica a una temperatura de 20°C y variando el tiempo de equilibrado entre 1 y 60 minutos. Las fases orgánicas estaban compuestas por C-923 al 0,025 % v/v en cada uno de los diluyentes ensayados. Las fases acuosas contenían 0,050 g/l de oro y HCl 6M.

Los resultados se muestran en la Figura 4.17. en la que se observa que en todos los casos el equilibrio se alcanzó muy rápidamente, y que la variación en el tanto por ciento de la extracción del oro no cambia apreciablemente entre 1 y 60 minutos.

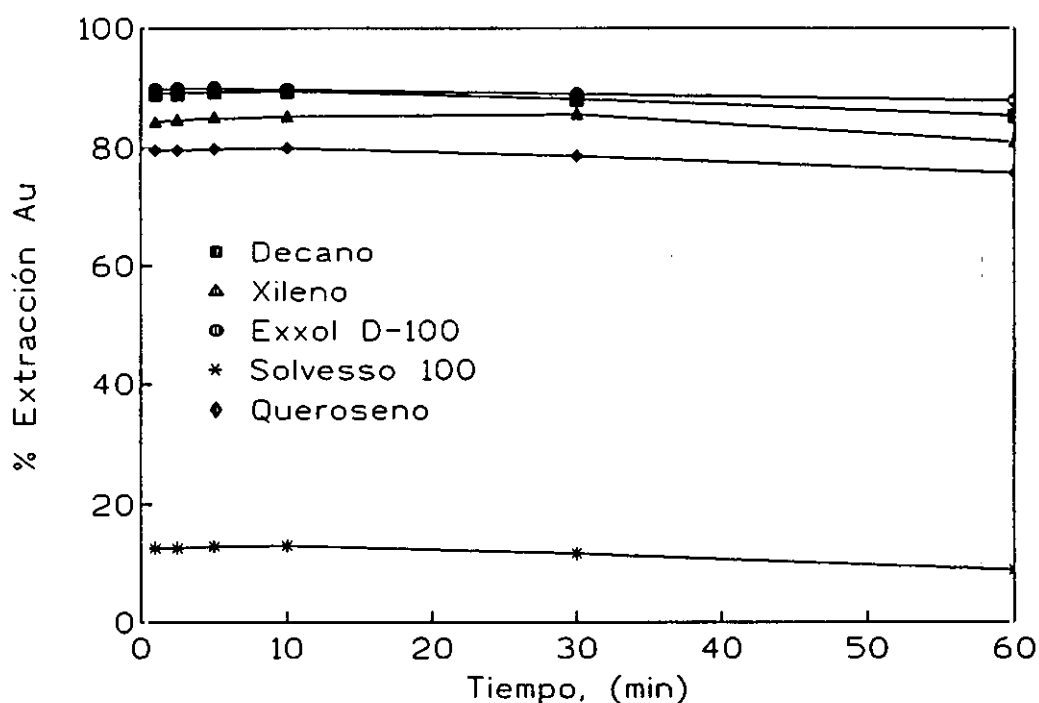


Figura 4.17. Influencia del diluyente en la extracción del oro mediante el óxido de fosfina Cyanex 923.

Se observa también en esta Figura que el cambio de diluyente si puede influir en la extracción de oro mediante el C-923, de forma similar a como pasaba con el C-921, no

#### ***IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.***

---

existiendo una relación clara entre el tipo de diluyente empleado y su influencia sobre la extracción de metal.

Puede verse que la extracción con el Solvesso 100 (aromático) es bastante inferior a la observada cuando se emplea cualquiera de los otros diluyentes, a pesar de las distintas características que estos presentan entre ellos (componentes aromáticos, alifáticos, etc.).

Se puede concluir por tanto, que la influencia del diluyente sobre la extracción del oro (III) en este sistema no puede referirse al efecto de una sola de las propiedades de dicho diluyente sino al conjunto de todas ellas.

##### **4.4.6. Isotermas de equilibrio de extracción de oro.**

Para la obtención de las isotermas de extracción de este metal, se han realizado una serie de ensayos con disoluciones acuosas que contenían diferentes concentraciones de oro y HCl 6M que es la concentración de ácido con la que se obtenían mejores resultados respecto a la extracción, y disoluciones orgánicas de Cyanex 923 en decano.

Los ensayos se realizaron a 20°C, agitando durante 10 minutos con una relación de fase O/A de 1.

La Figura 4.18. muestra los resultados obtenidos, representando la concentración de oro de la fase orgánica frente a la concentración de oro de la fase acuosa.

Para las concentraciones en equilibrio más bajas de oro, se observa una cierta linealidad en las isotermas, la pendiente en estos casos es próxima a 1, lo que indica que el complejo extraído podría ser monomérico con respecto al metal. Para la zona de saturación de las isotermas, la relación molar [óxido de fosfina]/[Au (III)] en la fase orgánica alcanza valores muy cercanos a 2.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

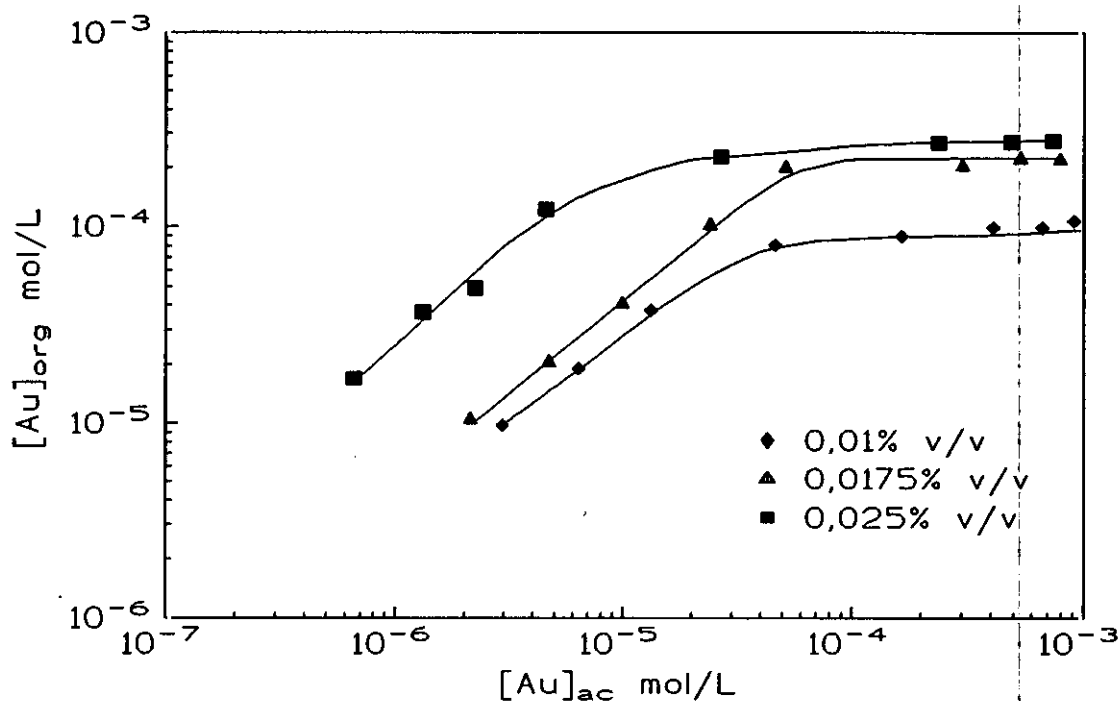


Figura 4.18. Isothermas de extracción del sistema Cyanex 923-oro (III) para concentraciones de HCl 6M.

#### 4.4.7. Influencia de la presencia de sales inorgánicas.

Se han utilizado disoluciones orgánicas de C-923 al 0,025 % v/v en decano y disoluciones acuosas que contenían 0,050 g/l de oro (III) y varias concentraciones de NaCl o LiCl. El tiempo de equilibrado fue de 10 minutos a 20°C, la relación de fases empleada fue de 1.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.8..

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

Tabla 4.8. Influencia de la presencia de ión cloruro.

Sal	Concentración de sal (mol/L)	Oro extraído %
-	-	89,4
NaCl	0,25	88,8
	0,50	88,9
LiCl	0,25	91,0
	0,50	90,6

Se puede deducir que en las presentes condiciones experimentales hay una pequeña influencia, menor de  $\pm 2$  %, en la extracción de oro por el Cyanex 923 en presencia de estas sales inorgánicas.

#### 4.4.8. Estudio de la reextracción de oro.

Los ensayos de reextracción de oro fueron realizados a partir de fases orgánicas de C-923 al 0,025 % v/v en decano cargadas con 0,050 g/l de oro (III). Para la obtención de dichas fases orgánicas se pusieron en contacto, durante 10 minutos y 20°C, fases acuosas que contenían 0,050 g/l de oro y HCl 6M con fases orgánicas de C-923 al 0,025 % v/v en decano con una relación de fases O/A de 1.

Una vez obtenida la fase orgánica cargada se procedió a la reextracción empleando agua como agente de reextracción.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

##### 4.4.8.1. Influencia de la temperatura.

Para el estudio de la influencia de esta variable se pusieron en contacto las fases acuosa y orgánica descritas anteriormente durante un tiempo de 10 minutos, variando la temperatura y con una relación de fases O/A de 1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.9..

**Tabla 4.9.** Influencia de la temperatura en la reextracción de oro.

Temperatura (°C)	Oro reextraído %
20	88,7
30	89,7
40	90,7
50	92,8
60	95,9
70	98,0

Se puede observar que la eficiencia en la recuperación de oro aumenta al aumentar la temperatura. A partir de la Figura 4.19., en la que se representa  $\log K_d$  frente a  $1000/T$ , se puede obtener que  $\Delta H^\circ$  es de 28,4 kJ/mol, indicando una reacción endotérmica para la reextracción del oro.

#### IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.

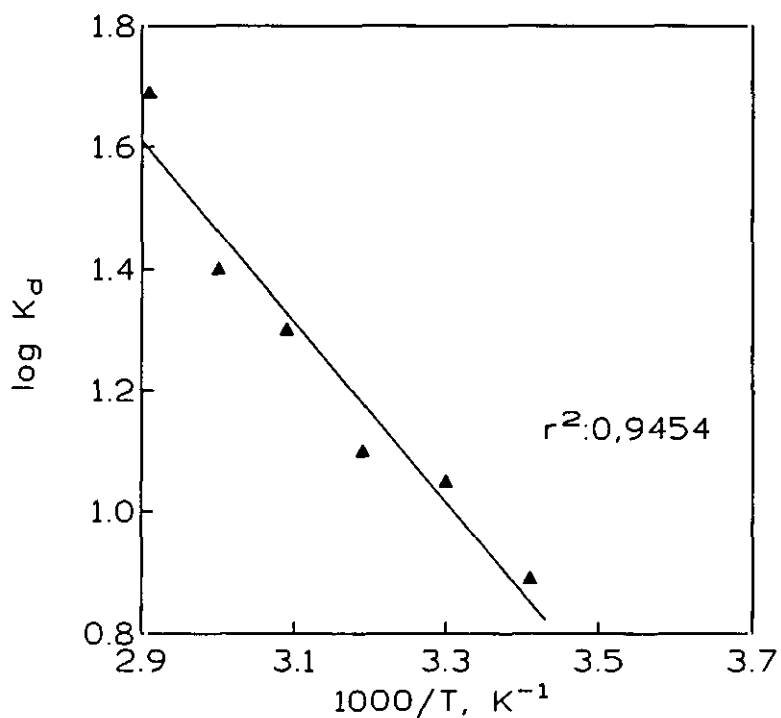


Figura 4.19. Representación de  $\log K_d$  frente a  $1000/T$  para la reacción de reextracción de oro (III).

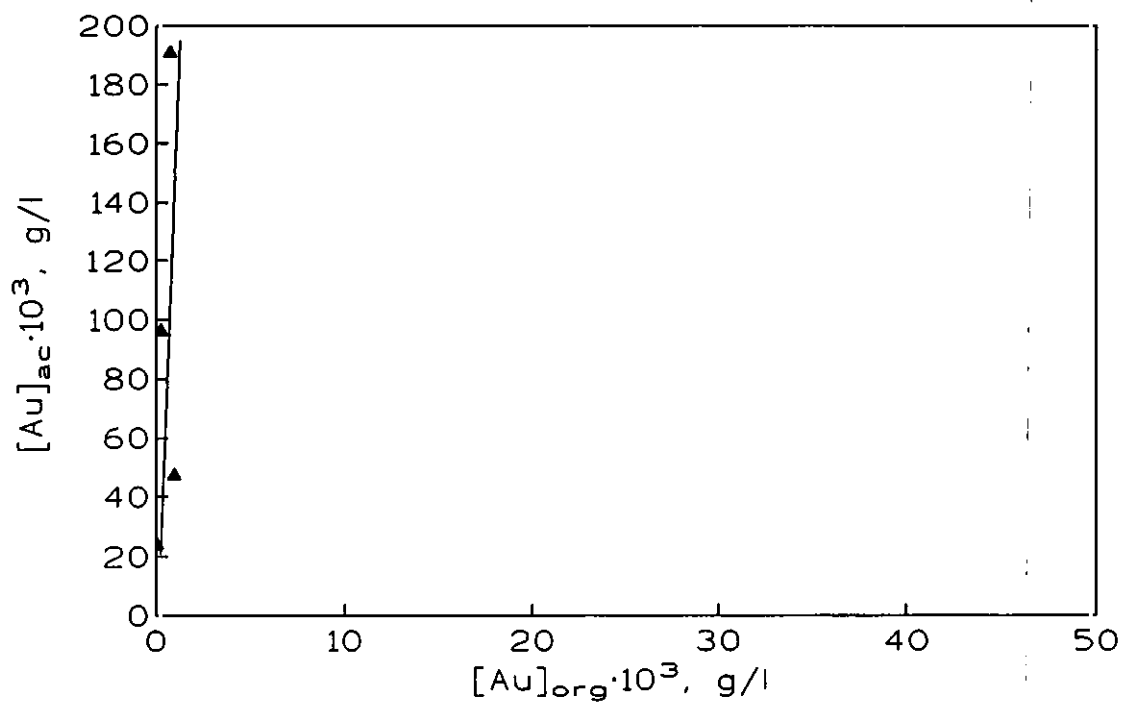
##### 4.4.8.2. Isoterma de reextracción de oro.

La Figura 4.20. muestra la isoterma de reextracción, obtenida con las dos fases anteriormente descritas a  $70^\circ\text{C}$  de temperatura y 10 minutos de agitación. Se han usado diferentes relaciones de fases O/A.

Se observa que el agua es un agente de reextracción eficiente para el sistema en cuestión, aumentando la concentración de oro en la fase acuosa reextraída unas cinco veces respecto a la concentración inicial de oro.

*IV. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-óxido de fosfina.*

---



**Figura 4.20.** Isoterma de reextracción del oro.

**CAPÍTULO V: ESTUDIO DEL  
SISTEMA DE EXTRACCIÓN Au (III)-  
HCl-SULFURO DE FOSFINA.**

## **V. ESTUDIO DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN** **Au (III)-HCl-SULFURO DE FOSFINA.**

El sulfuro de fosfina empleado tiene el nombre comercial de Cyanex 471X que como se describió en el apartado 2.1.2.6. corresponde al sulfuro de triisobutilfosfina.

### **5.1. ESTUDIO DEL SISTEMA HCl-CYANEX 471X.**

#### **5.1.1. Influencia de la concentración de ácido.**

Al igual que en los sistemas descritos anteriormente se ha realizado un estudio de la extracción, por parte del C-471X, del ácido clorhídrico en disoluciones acuosas, con el fin de determinar posibles reacciones de competencia entre la extracción del oro y la del ácido por el Cyanex 471X.

Se han puesto en contacto volúmenes iguales de las fases orgánicas y acuosas, las primeras contenían C-471X al 2,5 %, 5 %, 10 % y 20 % p/v en decano o tolueno, y las fases acuosas contenían HCl en concentraciones 1-10M. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura entre 20-70°C durante 10 minutos.

Los resultados obtenidos demuestran que en las condiciones experimentales descritas, no existe extracción de ácido clorhídrico por parte del C-471X, siendo este comportamiento diferente del observado con otros derivados fosforados (apartados 4.1.1. y 4.3.1.), (74)(87), lo que podría ser atribuido a la diferencia en el poder de solvatación que muestran, frente a moléculas inorgánicas, los agentes de extracción con enlaces P=S o P=O.

## 5.2. ESTUDIO DEL SISTEMA Au (III)-CYANEX 471X.

### 5.2.1. Influencia del tiempo de equilibrado.

La influencia del tiempo de equilibrado en la extracción de oro (III) se ha estudiado empleando como fases orgánicas disoluciones de C-471X al 5 % p/v y usando como diluyentes orgánicos decano y tolueno. Como fases acuosas se han empleado disoluciones de 0,050 g/l de oro (III) y HCl 3M, 7M y 9M para el caso del decano y HCl 2M, 6M y 10M en el caso de la extracción con tolueno como diluyente orgánico.

En estos ensayos se han puesto en contacto volúmenes iguales de ambas fases a 20°C, variando el tiempo de agitación entre 1 y 30 minutos.

Los resultados se muestran en las Figuras 5.1. y 5.2. para el decano y el tolueno respectivamente, en ellas se representa el tanto por ciento de oro extraído frente al tiempo de contacto.

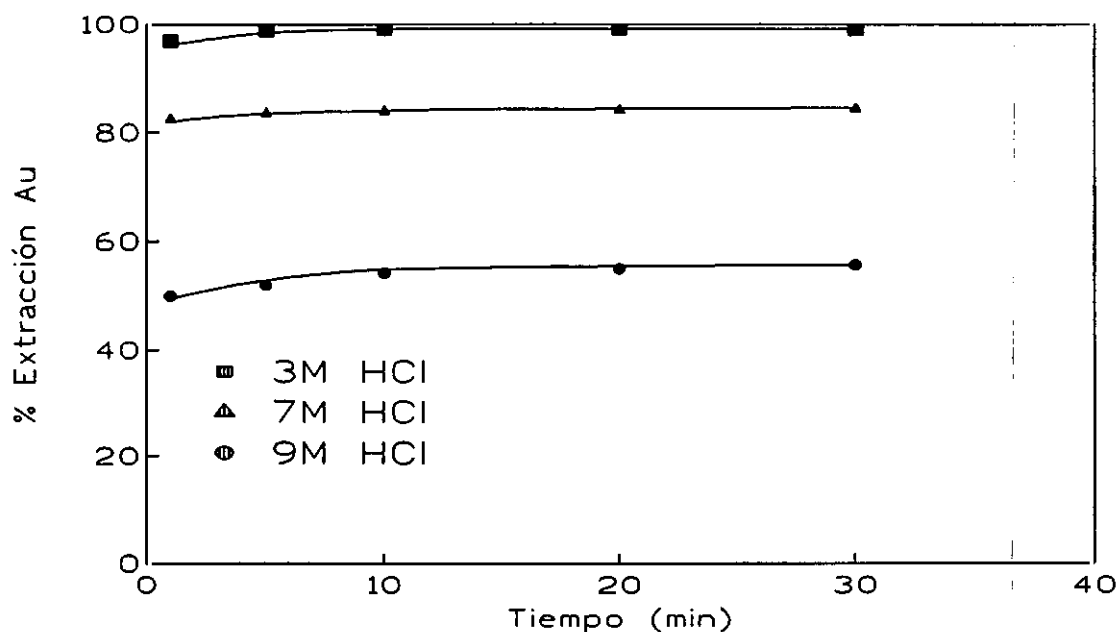
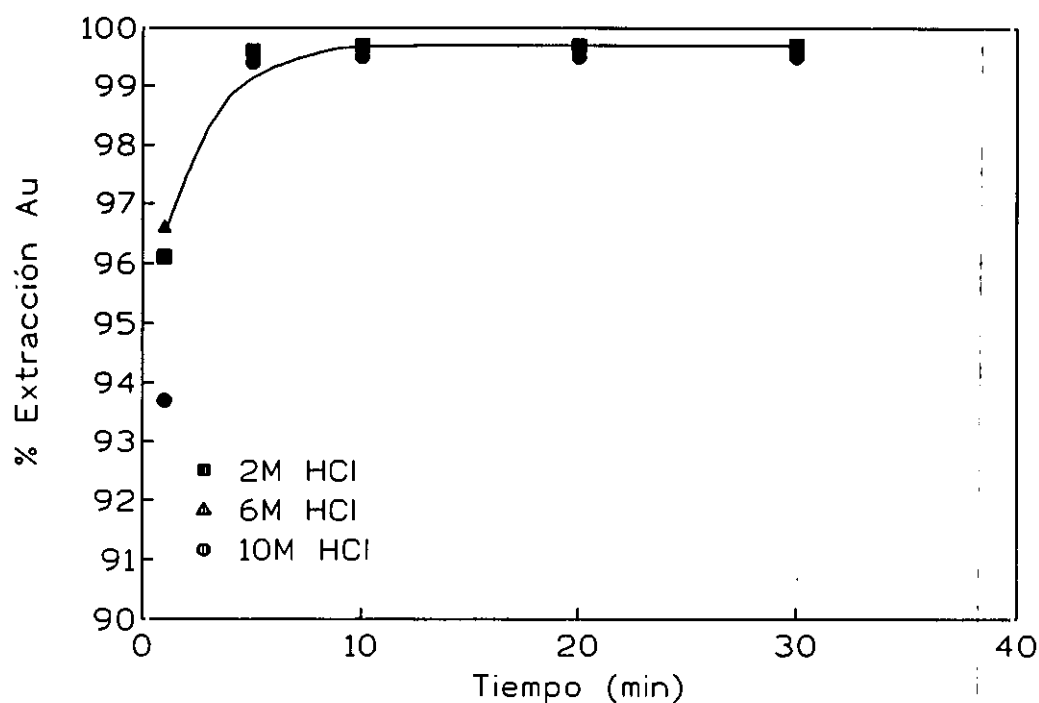


Figura 5.1. Influencia del tiempo de equilibrado en la extracción de oro (III) por el sulfuro de fosfina Cyanex 471X.



**Figura 5.2.** Influencia del tiempo de equilibrado en la extracción de oro (III) por el sulfuro de fosfina Cyanex 471X.

Puede observarse que en todos los casos el equilibrio de extracción se alcanza casi a los cinco minutos de contacto, estando las diferencias en el tanto por ciento de oro extraído comprendidas entre 3-7%, considerando el decano o el tolueno como diluyentes orgánicos y las diferentes concentraciones de HCl iniciales.

Estas Figuras también permiten observar una diferencia entre el empleo de estos dos diluyentes, en el caso del tolueno no existe ninguna diferencia en el tanto por ciento de oro extraído con las distintas concentraciones de ácido iniciales, sin embargo en el caso del decano el tanto por ciento de oro extraído disminuye al aumentar la concentración inicial de HCl.

## V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.

### 5.2.2. Influencia de la temperatura.

El estudio en la posible variación de la extracción de oro (III) por el sulfuro de fosfina C-471X con la temperatura, se ha llevado a cabo poniendo en contacto durante 10 minutos volúmenes iguales de las fases acuosa y orgánica. Los ensayos se han realizado con fases acuosas que contenían distintas concentraciones iniciales de HCl, estando compuestas por 0,010 g/l de oro y HCl 2M, 4M y 8M. Las fases orgánicas contenían C-471X al 5 % p/v en decano.

Los resultados se muestran en la Tabla 5.1. en la que se indica el tanto por ciento de oro extraído para cada concentración de ácido al variar la temperatura.

Tabla 5.1. Influencia de la temperatura en la extracción del oro.

Temperatura (°C)	% oro extraído		
	HCl 2M	HCl 4M	HCl 8M
10	98,6	97,4	58,9
20	98,4	97,8	74,5
30	98,6	98,2	83,0
40	98,9	98,5	88,4
50	99,3	99,1	91,5
60	99,6	99,4	94,6
70	99,7	99,6	95,5

Puede observarse como para una concentración inicial de HCl 2M y 4M no existe casi influencia de esta variable en la extracción del metal, sólo aumenta ligeramente la extracción al elevar la temperatura. En la Figura 5.3. se representa  $D_{Au}$  frente a  $1000/T$ , obteniéndose, según se ha mencionado en capítulos anteriores, los valores de  $\Delta H^\circ$ , estos se muestran en la Tabla 5.2., e indican que la reacción es endotérmica.

V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.

Tabla 5.2. Valores de  $\Delta H^\circ$  para la extracción de Au (III) mediante Cyanex 471X.

Concentración de HCl (mol/L)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
2	26,23
4	26,41
8	35,97

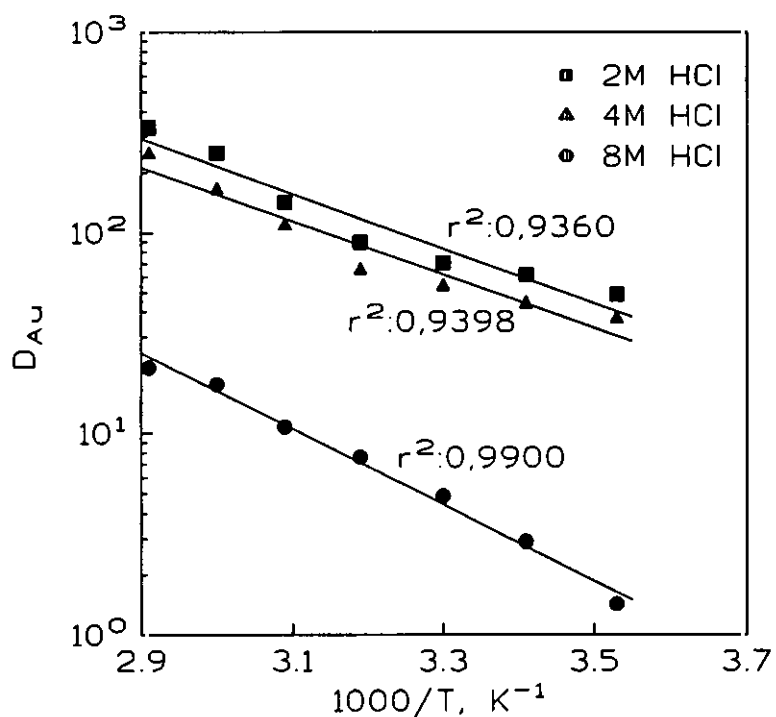


Figura 5.3. Influencia de la temperatura en la extracción de oro del sistema HCl-Cyanex 471X-Au (III).

Si se emplea una concentración inicial de HCl 8M en la disolución acuosa, se observa en la Tabla 5.1. que se produce un aumento de la extracción de oro al aumentar la temperatura; la representación de  $D_{Au}$  frente a  $1000/T$ , Figura 5.3., permite obtener el valor de  $\Delta H^\circ$  que también se muestra en la Tabla 5.2..

### 5.2.3. Influencia de la concentración de metal.

Los ensayos realizados para el estudio de esta variable sobre la extracción de oro (III), han empleado dos diluyentes orgánicos distintos para la fase orgánica. Dicha fase contenía C-471X al 5 % p/v en decano y en tolueno. Las fases acuosas contenían oro (III) en concentraciones que variaban desde 0,010 g/l hasta 0,100 g/l, usando diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.

Los ensayos se llevaron a cabo poniendo en contacto volúmenes iguales de ambas fases a 20°C durante un tiempo de contacto de 10 minutos.

La Figura 5.4. muestra el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración inicial de HCl, cuando el diluyente de la fase orgánica es el decano.

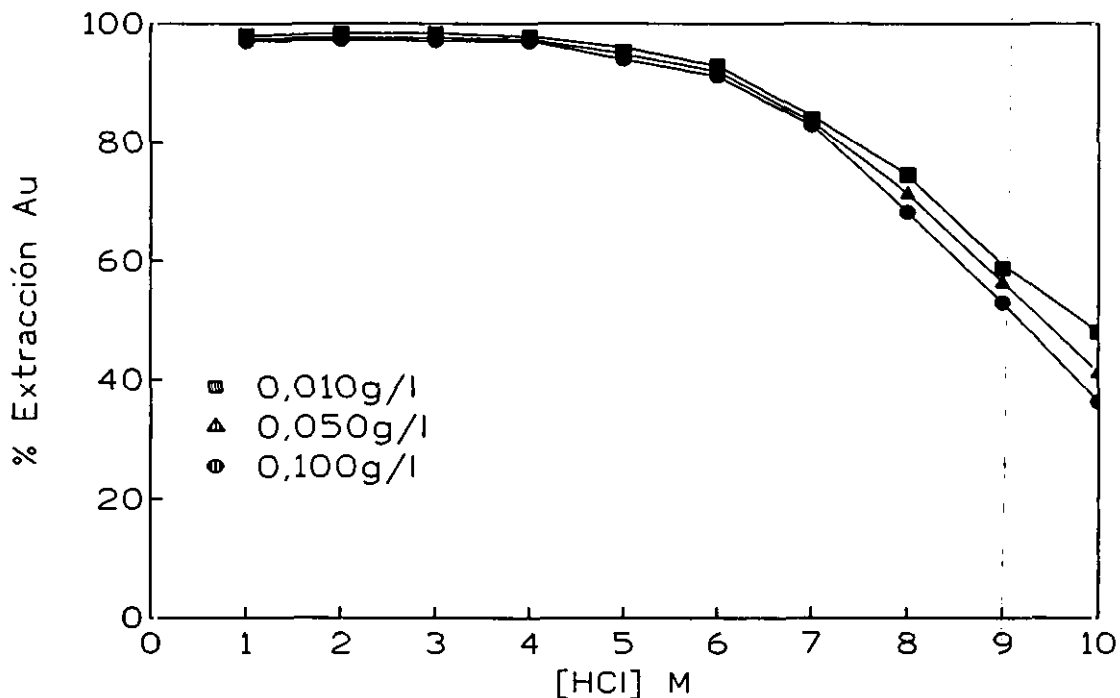
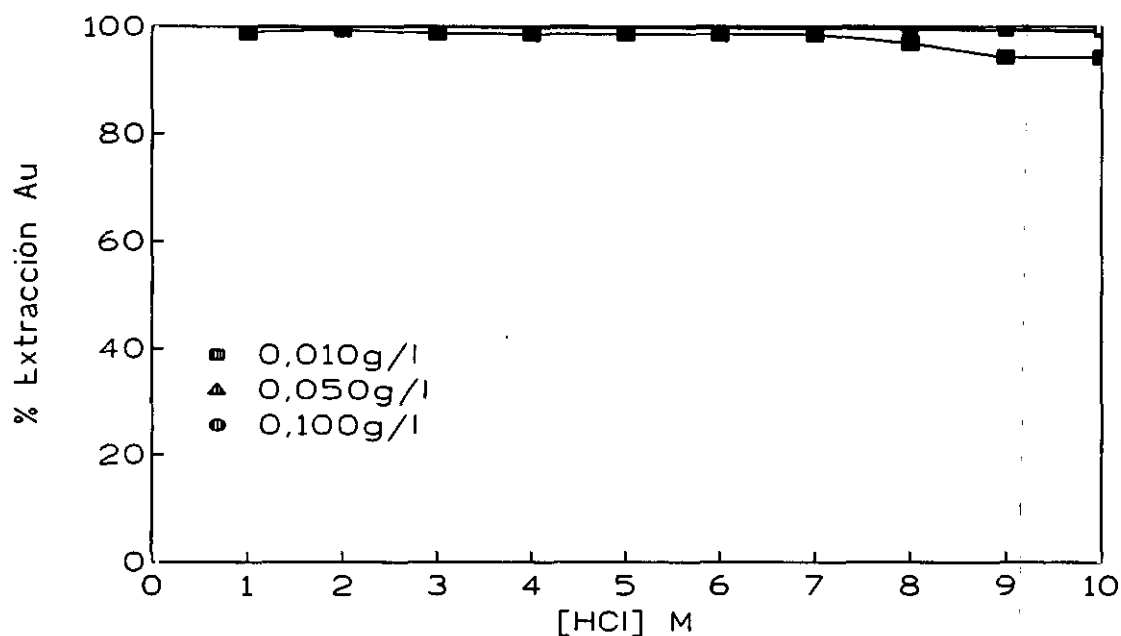


Figura 5.4. Influencia de la concentración de oro en la extracción del metal por el Cyanex 471X.

## V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.

Puede observarse como la extracción de oro disminuye al aumentar la concentración de oro en la fase acuosa inicial. Por otro lado se observa que el tanto por ciento de oro extraído muestra un máximo para concentraciones de HCl comprendidas entre 1-3M, disminuyendo ligeramente la extracción a partir de HCl 4M y siendo esta disminución más pronunciada para concentraciones de ácido mayores de 8M. Puesto que el C-471X no extrae ácido, esta disminución no se puede atribuir a una competencia entre la extracción de HCl y oro, sino a que probablemente el equilibrio de extracción no está tan favorecido en este margen de concentraciones como en las de ácido más bajas.

En la Figura 5.5. se representa el tanto por ciento de extracción de oro frente a la concentración inicial de ácido clorhídrico, cuando se emplea tolueno como diluyente de la fase orgánica.



**Figura 5.5.** Influencia de la concentración de oro en la extracción del metal por el Cyanex 471X.

En este sistema apenas existe variación en la extracción del metal al variar la concentración inicial de oro de la fase acuosa. También se deduce que a diferencia con el caso anterior no se observa una disminución tan apreciable de la extracción de oro para concentraciones de HCl altas.

#### 5.2.4. Influencia de la concentración de Cyanex 471X.

El estudio de la influencia de la concentración de C-471X sobre la extracción de oro, se ha llevado a cabo poniendo en contacto volúmenes iguales de las fases acuosa y orgánica a 20°C y durante 10 minutos de contacto.

La fase acuosa contenía 0,010 g/l de oro y distintas concentraciones de HCl, la fase orgánica contenía C-471X en distintas concentraciones usando decano como diluyente.

Los resultados se muestran en la Figura 5.6. en la que se representa el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración inicial de HCl en la fase acuosa.

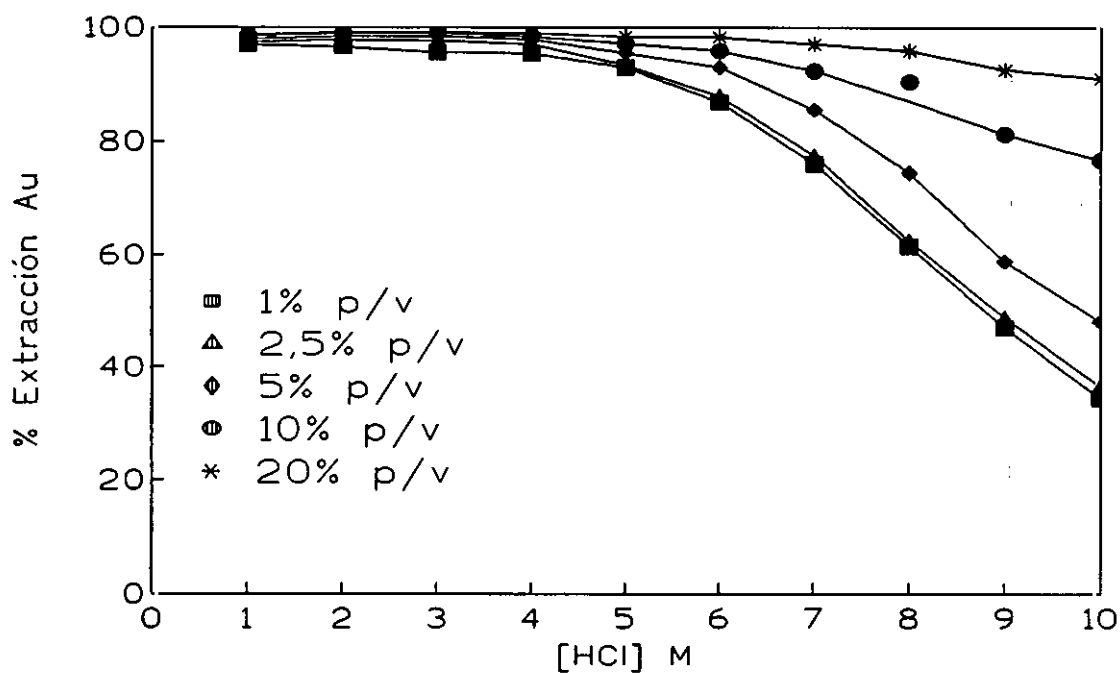


Figura 5.6. Influencia de la concentración de Cyanex 471X en la extracción de oro.

Esta Figura muestra que cuando se emplean concentraciones de HCl bajas aparece un máximo, alrededor de HCl 3M, en el tanto por ciento de oro extraído, sin embargo

## ***V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.***

---

para concentraciones de ácido mayores, a partir de 4M, tiene lugar una disminución de la extracción de oro al aumentar la concentración de HCl, siendo este efecto más evidente cuanto menor es la concentración de C-471X.

En este margen de concentraciones altas de HCl la variación del agente de extracción influye en mayor medida en la extracción de oro. Así para concentraciones de HCl comprendidas entre 1-4M, la diferencia en el tanto por ciento de extracción es de alrededor de un 5 % entre las concentraciones más altas y más bajas de Cyanex 471X, mientras que para una concentración de HCl 10M, esta diferencia es de más de un 50 %.

### **5.2.5. Influencia del tipo de diluyente.**

Los ensayos se han llevado a cabo poniendo en contacto durante 10 minutos a 20°C, volúmenes iguales de fases acuosas y orgánicas. La fase acuosa contenía 0,010 g/l de oro (III) y distintas concentraciones de HCl, mientras que la fase orgánica estaba compuesta por C-471X 5 % p/v en el diluyente usado en cada caso.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.7., en la que se representa el tanto por ciento de oro extraído frente a la concentración inicial de HCl. En dicha Figura pueden observarse dos tendencias muy claras. Para todo el margen de concentraciones de HCl, se obtienen mejores resultados cuando se utilizan diluyentes aromáticos en vez de alifáticos, se deduce que el comportamiento de este sistema de extracción presenta una gran dependencia con el tipo de diluyente empleado. No existe sin embargo diferencia en el comportamiento cuando se utilizan diluyentes del mismo tipo, así el tanto por ciento de metal extraído no varía apreciablemente en el par decano/Exxol D-100 (alifáticos) o tolueno/Solvesso 100 (aromáticos).

Por otro lado, en el caso de los sistemas alifáticos la extracción de oro disminuye desde aproximadamente el 98% con HCl 2M hasta el 40-50% con HCl 10M (cerca de 50% menos), sin embargo en el caso de sistemas de extracción con diluyentes aromáticos,

## V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.

este descenso es mucho menos evidente y más suave, ya que la extracción de oro se mantiene siempre cerca del 90% aún cuando se usen disoluciones acuosas fuertemente ácidas.

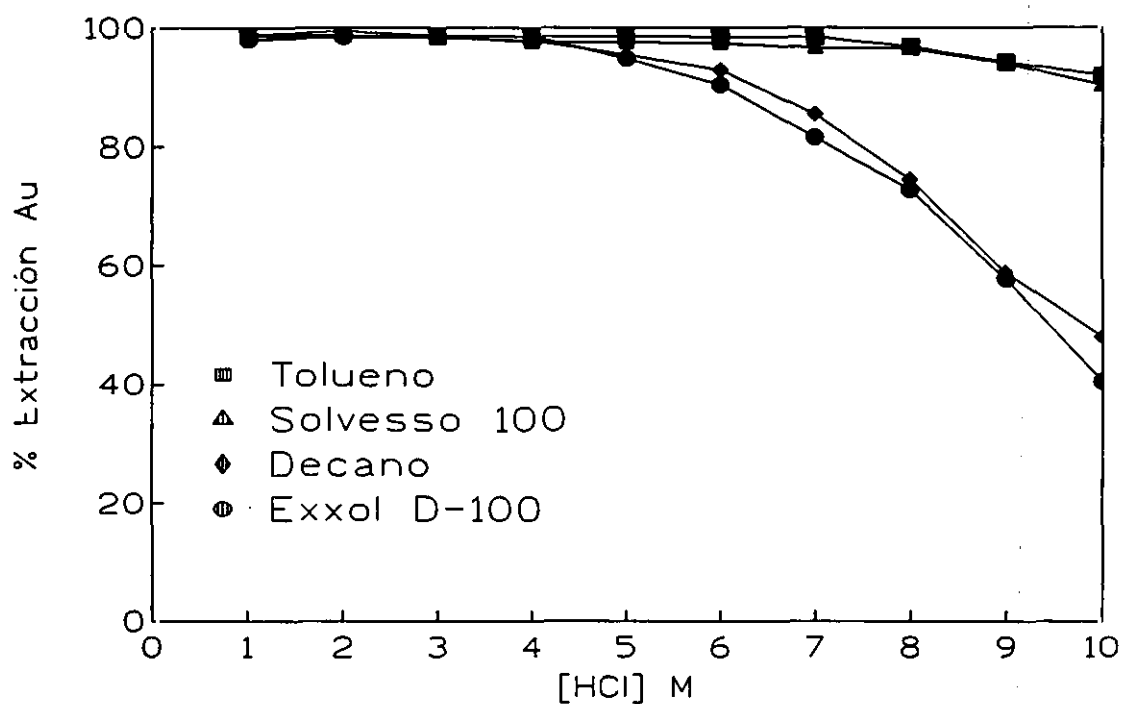


Figura 5.7. Influencia del diluyente en la extracción de oro por el Cyanex 471X.

### 5.2.6. Isotermas de equilibrio de extracción de oro.

Los ensayos para la obtención de las isotermas de extracción de oro mediante el C-471X, se han realizado a 20°C, poniendo en contacto durante 10 minutos disoluciones acuosas con distintas concentraciones de oro (III) y HCl 2M, que es una de las concentraciones de ácido comprendidas dentro del margen de concentraciones de este en las que se obtiene un máximo en la extracción del metal, y distintas disoluciones orgánicas de C-471X en decano y en tolueno. Se emplearon en todos los casos una relación de fases O/A igual a 1.

La Figura 5.8. muestra los resultados obtenidos, representando la concentración

## V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.

de oro en la fase orgánica frente a la concentración de oro en la fase acuosa.

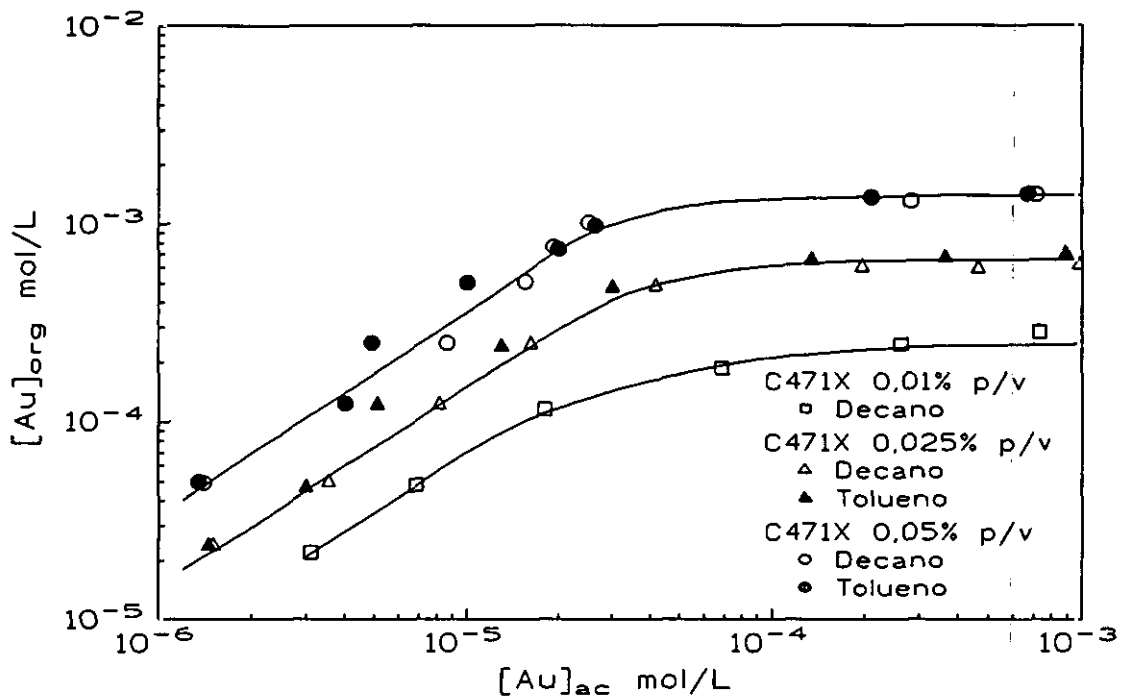


Figura 5.8. Isotherma de extracción de oro.

Puede observarse que para ambos diluyentes, en las condiciones de saturación de la fase orgánica, la relación molar [C-471X]/[oro (III)] en la misma se aproxima al valor de 1,5, lo que puede ser debido a la formación de dos tipos de complejos entre el sulfuro de fosfina y el oro.

### 5.2.7. Selectividad frente a otros metales.

Para comprobar la selectividad del sistema C-471X-oro(III) frente a otros metales que pudieran estar presentes en la fase acuosa, se han realizado una serie de ensayos a 20°C con un tiempo de contacto de 10 minutos.

Como fase orgánica se ha utilizado C-471X al 10 % p/v en decano. Las fases

## ***V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.***

---

acuosas contenían separadamente cada una 1 g/l de cobalto (II), cobre (II) y hierro (III) y HCl 2M o 3M. La relación de fases ensayada fue de 1.

Los resultados obtenidos muestran que ninguno de los tres cationes es extraído por el C-471X, mostrando las excelentes cualidades en cuanto a la selectividad respecto al oro que este agente de extracción presenta en relación a la presencia de ciertos metales base en la disolución acuosa.

### **5.2.8. Estudio de la reextracción de oro.**

Se estudió la reextracción de oro usando disoluciones orgánicas de C-471X al 10 % p/v en decano cargadas con 0,0206 g/l de oro. Para la obtención de estas fases orgánicas se pusieron en contacto una fase acuosa que contenía 0,0207 g/l de oro y HCl 2M con una fase orgánica de C-471X al 10 % p/v en decano, durante 10 minutos de contacto y 20°C de temperatura, con una relación de fases de 1.

Se ensayaron diferentes agentes de reextracción, siendo con el tiosulfato sódico con el que se obtuvieron los resultados más favorables para la reextracción de este metal precioso tal y como se muestra en la Tabla 5.3.. En esta aparecen los resultados obtenidos para los diferentes agentes de reextracción ensayados así como las condiciones experimentales. En todos los casos la relación de fases O/A empleada fue de 1.

*V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.*

---

**Tabla 5.3.** Resultados obtenidos en la reextracción de fases orgánicas de C-471X-oro(III)-decano mediante distintos agentes.

Agente de reextracción	Temperatura (°C)	Tiempo de Equilibrado (min)	Oro reextraído %
Agua	20	10	2,0
Agua	20	60	2,1
Agua	60	10	2,0
NaOH 0,1M	20	10	1,0
HCl 0,1M	20	10	1,5
NaSCN 0,5M	30	10	5,0
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0,5M	20	10	75,0

*5.2.8.1. Influencia de la temperatura.*

El estudio de la influencia de la temperatura en la reextracción de oro, se llevo a cabo utilizando como fase orgánica la descrita anteriormente y como fase acuosa una disolución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 0,5M, el tiempo de contacto fue de 10 minutos y la relación de fases O/A de 1.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4., en la que se aprecia como al aumentar la temperatura la reextracción de oro aumenta.

**V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.**

---

**Tabla 5.4.** Influencia de la temperatura de reextracción de oro.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Oro reextraído %</b>
20	75,0
30	77,5
40	79,1
50	80,0
60	81,6
70	84,0

A partir de la expresión:

$$\log K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{2,3 RT} + C \quad (5.1)$$

se puede obtener el valor de la entalpía,  $\Delta H^\circ$ , de la reacción mediante la representación gráfica de  $\log K_d$  frente a  $1000/T$ , esta aparece en la Figura 5.9., obteniéndose de esta Figura que el valor de  $\Delta H^\circ$  es de 8,51 kJ/mol, valor que indica que la reacción es endotérmica.

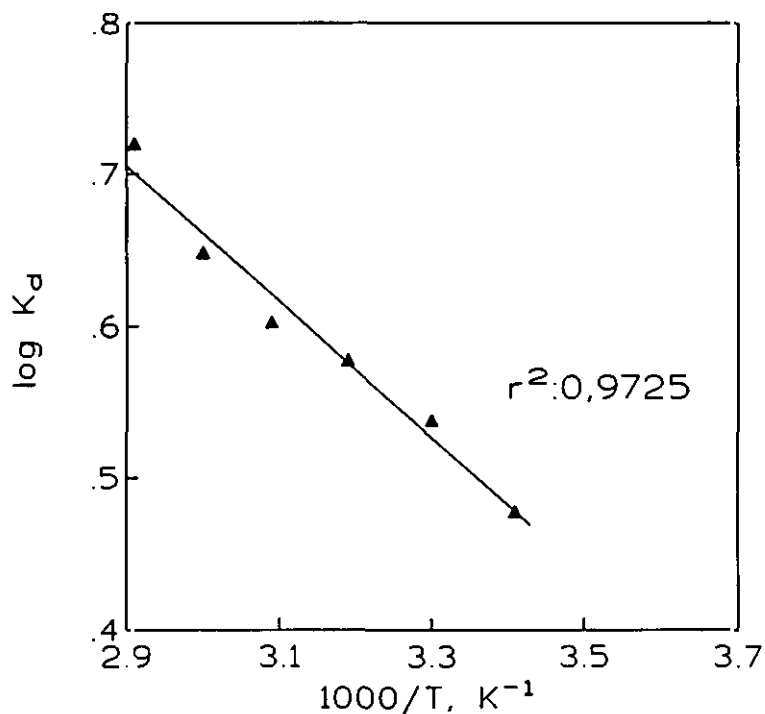


Figura 5.9. Influencia de la temperatura de reextracción en el sistema Cyanex 471X-oro(III).

#### 5.2.8.2. Influencia del tiempo de contacto.

Los ensayos para observar la influencia de esta variable en la reextracción de oro del sistema oro (III)-Cyanex 471X se realizaron poniendo en contacto las fases acuosa y orgánica descritas anteriormente a 70°C y con una relación de fases O/A de 1. El tiempo de contacto se varió desde 1 hasta 60 minutos.

Los resultados muestran que el equilibrio de reextracción se alcanzó rápidamente, al minuto de contacto, siendo la variación en la reextracción de oro entre 1 y 60 minutos inapreciable y encontrándose alrededor del 84%.

5.2.8.3. Isotermas de reextracción de oro.

Las isotermas de reextracción se han obtenido poniendo en contacto durante 10 minutos a 20°C, disoluciones acuosas de tiosulfato sódico de diferentes concentraciones y la disolución orgánica descrita anteriormente, con distintas relaciones de fases O/A.

Las isotermas obtenidas están representadas en la Figura 5.10., se puede observar que en las presentes condiciones experimentales no hay una variación apreciable en las mismas cuando se usan disoluciones de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de distintas concentraciones.

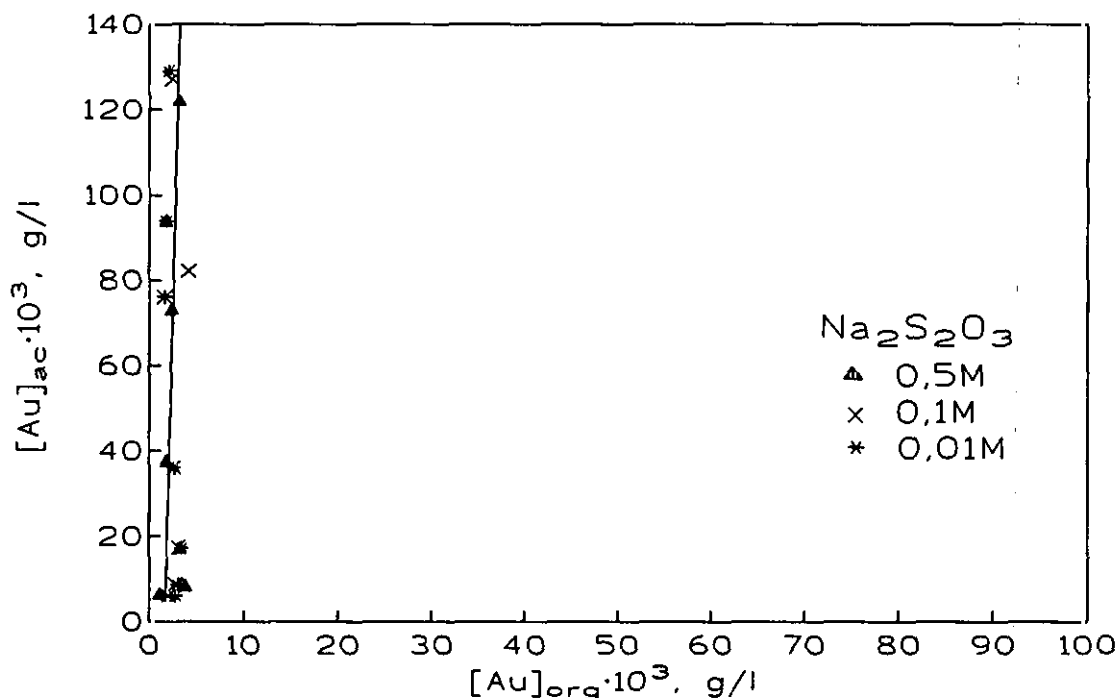


Figura 5.10. Isoterma de reextracción del sistema Cyanex 471X-oro (III).

Es posible aumentar al menos cinco veces la concentración inicial de oro en la fase acuosa usando una relación de fases O/A adecuada.

## V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.

Puesto que el oro (III) no forma ningún complejo con el anión tiosulfato (88), parece que la reacción de reextracción implica un mecanismo de reducción del oro al estado de oxidación (I) y formación del correspondiente complejo en la fase acuosa.

### 5.2.9. Extracciones-Reextracciones sucesivas.

Se han realizado diez ciclos de extracción-reextracción para comprobar si el agente de extracción perdía eficacia, para ello se ha utilizado como fase acuosa para la etapa de extracción una disolución que contenía 0,020 g/l de oro y HCl 2M, la fase orgánica empleada contenía C-471X al 10 % p/v en decano y la fase acuosa empleada en la reextracción fue una disolución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,5M.

Las distintas etapas se realizaron poniendo en contacto durante 10 minutos y con una relación de fases O/A de 1, la fase orgánica con la fase acuosa necesaria en cada caso, a una temperatura de 20°C para las etapas de extracción y de 70°C para las etapas de reextracción.

Tal y como se muestra en la Tabla 5.5., el agente de extracción perdía capacidad de carga de oro a partir del segundo ciclo, por lo que fue necesario introducir una etapa de acondicionamiento de la fase orgánica antes de comenzar un nuevo ciclo.

**Tabla 5.5.** Extracción-reextracción de oro por ciclos mediante disoluciones de Cyanex 471X.

Ciclo	Oro extraído %	Oro reextraído <sup>a</sup> %
1	99,0	84,1
2	-	15,4

a: basado en la carga de oro inicial de la fase orgánica.

## V. Estudio del sistema de extracción Au (III)-HCl-sulfuro de fosfina.

Dicha etapa de acondicionamiento consistió en poner en contacto la fase orgánica, descargada del metal, con agua destilada en una relación de fases O/A de 1 a una temperatura de 20°C y durante 10 minutos de contacto.

Con este nuevo esquema se estudió de nuevo el comportamiento del C-471X usando las condiciones experimentales descritas anteriormente e introduciendo esta etapa de acondicionamiento después de cada una de las etapas reextracción.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.11., en la que se representa el tanto por ciento de oro extraído o reextraído frente al ciclo de que se trata. Puede observarse que apenas existe variación en los resultados obtenidos para las distintas etapas por lo que se puede deducir que no existe degradación del agente de extracción a lo largo de las etapas sucesivas de extracción-reextracción.

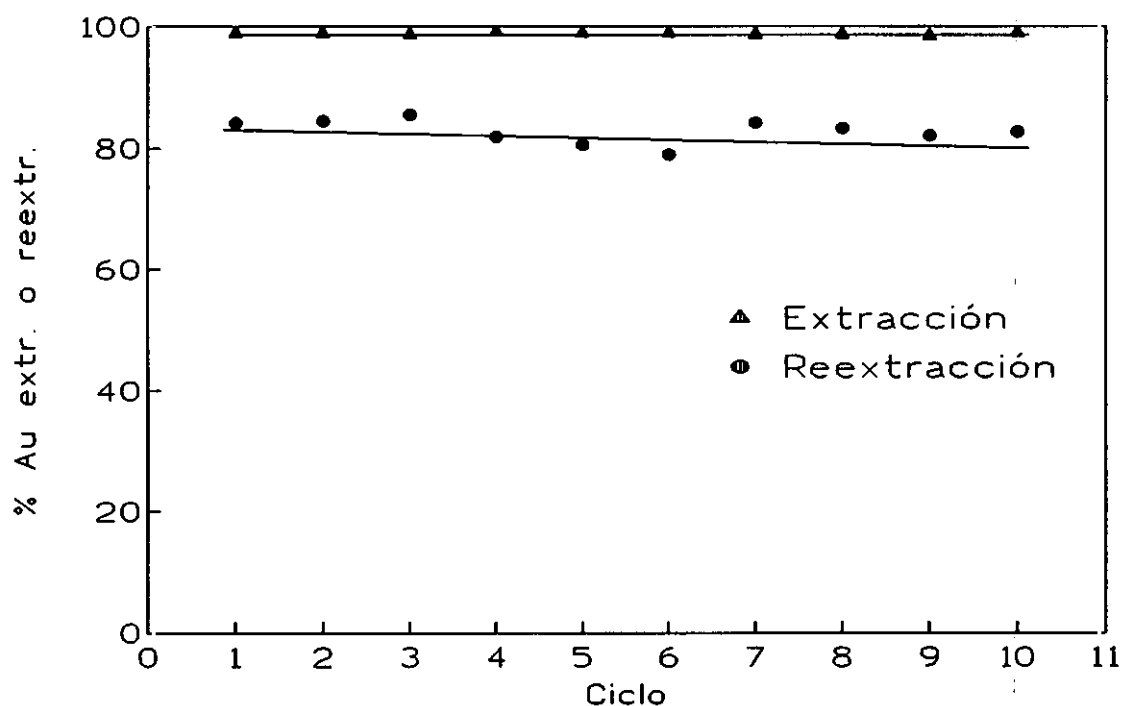


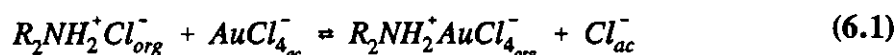
Figura 5.11. Extracciones-Reextracciones sucesivas para el sistema Au (III)-HCl 2M-C-471X (extracción)-Au(III).C-471X-tiosulfato sódico (reextracción).

**CAPÍTULO VI: DEPENDENCIA  
ENTRE LA CONSTANTE DE  
EXTRACCIÓN Y LA FUERZA  
IÓNICA.**

## VI. DEPENDENCIA ENTRE LA CONSTANTE DE EXTRACCIÓN Y LA FUERZA IÓNICA.

### 6.1. SISTEMA Au(III)-HCl-AMINAS.

En las condiciones experimentales utilizadas en la realización de la presente Memoria de Tesis Doctoral, la extracción de oro (III) mediante las aminas estudiadas, y en presencia de ácido clorhídrico, puede ser expresada por la ecuación siguiente, suponiendo el caso de la amina secundaria y generalizando para las aminas primaria y terciaria:



La dependencia de la constante de extracción con la fuerza iónica  $I(m)$  se define mediante:

$$K_{ext}^{\circ} = K_{ext(m)} \frac{\gamma_{[R_2NH_2^+AuCl_4^-]} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{[R_2NH_2^+Cl^-]} \cdot \gamma_{AuCl_4^-}} \quad (6.2)$$

suponiendo comportamiento ideal de la fase orgánica:

$$\frac{\gamma_{R_2NH_2^+AuCl_4^-}}{\gamma_{R_2NH_2^+Cl^-}} = 1 \quad (6.3)$$

por lo que la expresión (6.2) se puede reescribir tomando logaritmos como:

$$\log K_{ext}^{\circ} = \log K_{ext(m)} + \log \gamma_{Cl^-} - \log \gamma_{AuCl_4^-} \quad (6.4)$$

Los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  de las especies acuosas se pueden expresar usando la teoría de la interacción específica desarrollada por Guggenheim y Scatchard como (89,90):

## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

---

$$\log \gamma_{Cl^-} = - Z_{Cl^-}^2 \cdot D(I) + \epsilon_{(Cl^-, H^+)} m_{H^+} \quad (6.5)$$

$$\log \gamma_{AuCl_4^-} = - Z_{AuCl_4^-}^2 \cdot D(I) + \epsilon_{(AuCl_4^-, H^+)} m_{H^+} \quad (6.6)$$

donde  $m_k$  representa la molalidad del ión  $H^+$  y  $D(I)$  es el término de Debye-Hückel expresado en molalidad.

Sustituyendo en la expresión (6.4) se obtiene, después de operar, la ecuación:

$$\log K_{ext(m)} = \log K_{ext}^{\circ} + (\epsilon_{(AuCl_4^-, H^+)} - \epsilon_{(Cl^-, H^+)}) \cdot m_{HCl} \quad (6.7)$$

Para determinar la composición de las especies extraídas y sus constantes de equilibrio, los datos han sido tratados con el programa LETAGROP-DISTRIB (91), separadamente para cada fuerza iónica.

En este programa se busca el mejor conjunto de constantes de formación que minimice el sumatorio del cuadrado de los errores, definido por:

$$U = \sum (\log D_{exp} - \log D_{calc})^2 \quad (6.8)$$

donde  $D_{exp}$  es el coeficiente de distribución determinado experimentalmente y  $D_{calc}$  es el valor calculado obtenido al hacer el balance de masas para el agente de extracción, el metal y el cloruro. El programa también calcula la desviación standard  $\sigma \log D$ , definida por  $\sigma(\log D) = (U/N_p)^{1/2}$ , donde  $N_p$  es la diferencia entre el número total de puntos experimentales y el número total de constantes de equilibrio calculadas.

A partir de las constantes obtenidas mediante la aplicación de dicho programa se calculan las constantes en escala molal para su sustitución en la ecuación (6.7). Para ello se puede definir la constante de extracción de la reacción representada mediante la

## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

ecuación (6.1) como:

$$K_{ext (M)} = \frac{[R_2NH_2^+AuCl_4^-] \cdot [Cl^-]}{[R_2NH_2^+Cl^-] \cdot [AuCl_4^-]} = K_{ext (m)} \cdot f_a^{\Delta_a} \cdot f_o^{\Delta_o} \quad (6.9)$$

siendo  $f$  los factores de conversión de molaridad a molalidad. Tomando logaritmos y operando se obtiene la expresión:

$$\log K_{(m)} = \log K_{(M)} - \Delta_a \log f_a - \Delta_o \log f_o \quad (6.10)$$

como:

$$\Delta_a = \sum_{coef} (prodc) - (react) = 1 - 1 = 0 \quad (6.11)$$

$$\Delta_o = \sum_{coef} (prodc) - (react) = 1 - 1 = 0 \quad (6.12)$$

sustituyendo en la expresión (6.10) se obtiene que:

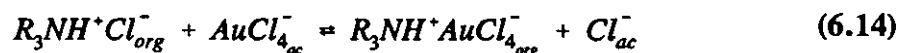
$$\log K_{(m)} = \log K_{(M)} \quad (6.13)$$

Representando  $\log K_{ext (m)}$  frente a  $I$  se obtendrá una línea recta que cortará al eje de ordenadas en el valor de  $\log K_{ext}^{\circ}$  y tiene una pendiente de  $\epsilon(AuCl_4^-, H^+) - \epsilon(Cl^-, H^+)$ .

### 6.1.1. Sistema oro (III)-HCl-Hostarex A-327.

En el sistema  $HAuCl_4$ -HCl-Hostarex A-327, la reacción que mejor explica los resultados experimentales es:

**VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.**



La Tabla 6.1. muestra los resultados obtenidos de las constantes de extracción del oro mediante la amina terciaria Hostarex A-327 cuando los datos experimentales se trataron con el programa LETAGROP-DISTRIB.

**Tabla 6.1.** Constantes de extracción y datos estadísticos para el sistema de extracción oro (III)-HCl-Hostarex A-327.

[HCl] (mol/L)	log K <sub>ext.</sub>	U	σ(log K <sub>ext.</sub> )
1	4,76	0,1185	0,11
2	5,13	0,1312	0,11
3	5,36	0,1492	0,12
4	5,52	0,1519	0,12
5	5,65	0,1607	0,12
6	5,73	0,1618	0,12
7	5,81	0,1643	0,12

La Tabla 6.2. muestra las constantes molales obtenidas para este sistema, para su posterior sustitución en la ecuación (6.7):

**VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.**

**Tabla 6.2.** Constantes de extracción del oro por la amina terciaria Hostarex A-327.

[HCl] (mol/L)	I	log $K_{ext (M)}^{(1)}$	log $K_{ext (m)}^{(2)}$
1	1,022	4,76	4,76
2	2,086	5,13	5,13
3	3,196	5,36	5,36
4	4,357	5,52	5,52
5	5,573	5,65	5,65
6	6,851	5,73	5,73
7	8,195	5,81	5,81
8	9,614	6,14	6,14
9	11,112	6,34	6,34
10	12,699	6,55	6,55

(1) Valores de las constantes calculados por el programa LETAGROP-DISTRIB.

(2) Valores de la constante en escala de molalidad.

En la Figura 6.1. se ha representado  $\log K_{ext (m)}$  frente a  $I_{(m)}$ .

El valor de la pendiente que se obtiene es de 0,14, valor muy similar al obtenido teóricamente de la ecuación (6.7), considerando los valores de los coeficientes de interacción  $\epsilon(\text{AuCl}_4^-, \text{H}^+) = 0,24$  y  $\epsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = 0,12$  (65)(92,93).

Se obtiene también, un valor de  $\log K_{ext}^\circ$  de 4,81.

## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

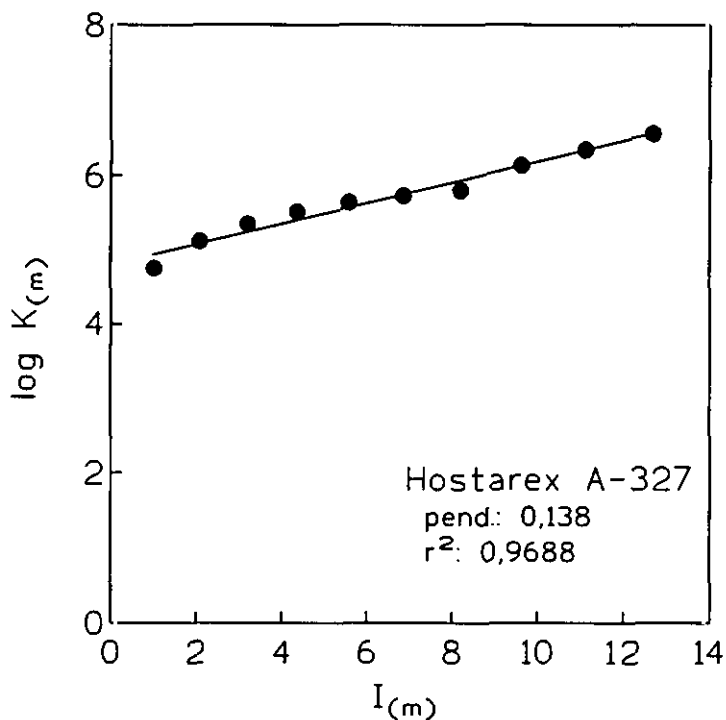
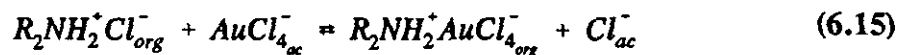


Figura 6.1. Representación de  $\log K_{(m)}$  como una función de la fuerza iónica.

### 6.1.2. Sistema oro (III)-HCl-Amberlite LA-2.

En este sistema de extracción la reacción que mejor se ajusta a los resultados experimentales es:



Cuando los datos obtenidos se trataron con el programa LETAGROP-DISTRB se obtuvieron los valores de las constantes de extracción que se muestran en la Tabla 6.3..

**VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.**

**Tabla 6.3.** Constantes de extracción y datos estadísticos para el sistema de extracción oro (III)-HCl-Amberlite LA-2.

[HCl] (mol/L)	log $K_{ext.}$	U	$\sigma(\log K_{ext.})$
1	3,84	0,1951	0,09
2	4,12	0,2113	0,09
3	4,28	0,2023	0,09
4	4,42	0,1978	0,09
5	4,53	0,1785	0,09
6	4,66	0,4423	0,14
7	4,68	0,1745	0,08

La Tabla 6.4. muestra las constantes de extracción en escala molal.

**Tabla 6.4.** Constantes de extracción del oro por la amina secundaria Amberlite La-2.

[HCl] (mol/L)	I	log $K_{ext (M)}^{(1)}$	log $K_{ext (m)}^{(2)}$
1	1,022	3,84	3,84
2	2,086	4,12	4,12
3	3,196	4,28	4,28
4	4,357	4,42	4,42
5	5,573	4,53	4,53
6	6,851	4,66	4,66
7	8,195	4,68	4,68
8	9,614	4,94	4,94
9	11,112	5,10	5,10
10	12,699	5,30	5,30

(1) Valores de las constantes calculados por el programa LETAGROP-DISTRIB.

(2) Valores de la constante en escala de molalidad.

## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

Cuando se representa  $\log K_{\text{ext}(m)}$  frente a  $I_{(m)}$ , Figura 6.2., se obtiene un valor de  $\log K^{\circ}_{\text{ext}} = 3,85$ . El valor obtenido de la pendiente, 0,14, concuerda con el valor teórico obtenido de la ecuación (6.7) y considerando los valores de los coeficientes de interacción  $\epsilon(\text{AuCl}_4^-, \text{H}^+)$  y  $\epsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$  de 0,24 y 0,12 respectivamente.

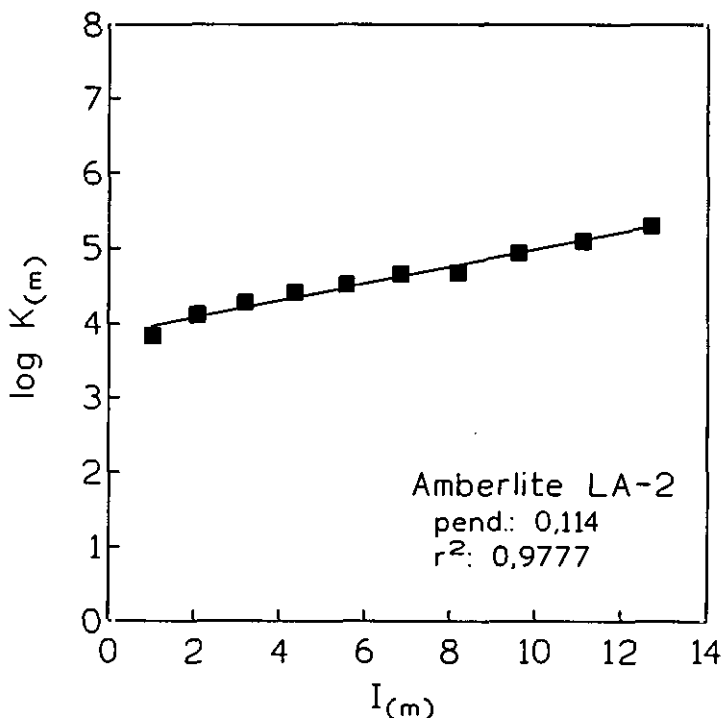


Figura 6.2. Representación de  $\log K_{(m)}$  como una función de la fuerza iónica.

### 6.1.3. Sistema oro (III)-HCl-Primene 81R.

La extracción de oro (III) mediante la amina primaria Primene 81R se puede expresar como:



## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

En la Tabla 6.5. se muestran los valores obtenidos para las constantes de extracción, a partir de los datos experimentales tratados mediante el programa LETAGROP-DISTRIB, suponiendo la ecuación (6.11).

**Tabla 6.5.** Constantes de extracción y datos estadísticos para el sistema de extracción oro (III)-HCl-Primene 81R.

[HCl] (mol/L)	log $K_{ext.}$	U	$\sigma(\log K_{ext.})$
1	1,18	0,2071	0,10
2	1,46	$0,2853 \cdot 10^1$	0,26
3	1,88	$0,3192 \cdot 10^1$	0,28
4	2,13	$0,3426 \cdot 10^1$	0,29
5	2,35	$0,3647 \cdot 10^1$	0,30
6	2,53	$0,3643 \cdot 10^1$	0,30
7	2,67	$0,3722 \cdot 10^1$	0,30

Las constantes de extracción, en escala molal, que se representaran gráficamente según la expresión (6.7), son las que se aparecen en la Tabla 6.6..

**VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.**

**Tabla 6.6.** Constantes de extracción del oro por la amina primaria Primene 81R.

[HCl] (mol/L)	I	log $K_{ext (M)}^{(1)}$	log $K_{ext (m)}^{(2)}$
1	1,022	1,18	1,18
2	2,086	1,46	1,46
3	3,196	1,88	1,88
4	4,357	2,13	2,13
5	5,573	2,35	2,35
6	6,851	2,53	2,53
7	8,195	2,67	2,67
8	9,614	3,00	3,00
9	11,112	3,25	3,25
10	12,699	3,55	3,55

(1) Valores de las constantes calculados por el programa LETAGROP-DISTRIB.

(2) Valores de la constante en escala de molalidad.

En la Figura 6.3. se representa  $\log K_{ext (m)}$  frente a  $I_{(m)}$  y de ella se obtiene un valor de  $\log K_{ext}^{\circ}$  de 1,15.

Como en los casos anteriores el valor de la pendiente de 0,195 obtenido gráficamente, concuerda con el valor teórico obtenido por la aplicación de la ecuación (6.7) a los valores de los coeficientes de interacción  $\epsilon(\text{AuCl}_4^-, \text{H}^+) = 0,24$  y  $\epsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = 0,12$ .

## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

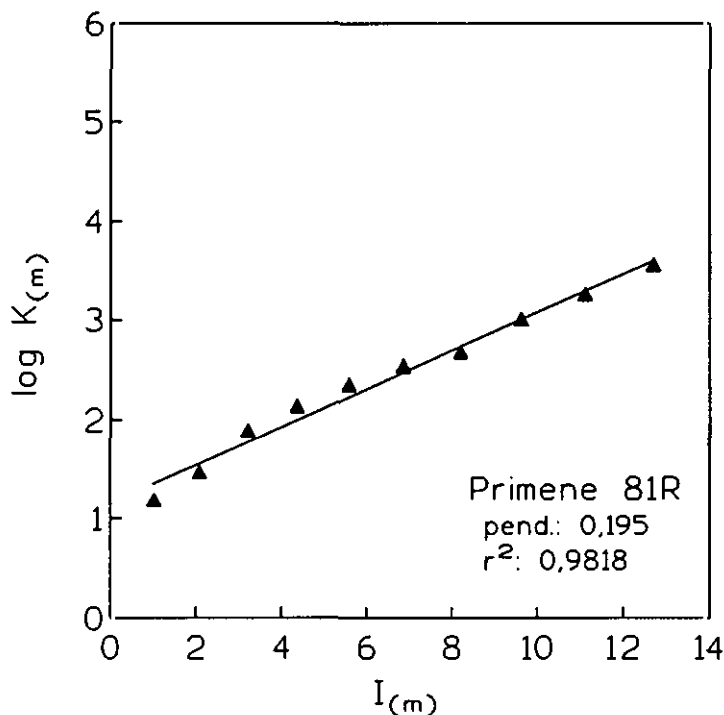


Figura 6.3. Representación de  $\log K_{(m)}$  como una función de la fuerza iónica.

### 6.2. SISTEMA Au(III)-HCl-AGENTES DE EXTRACCIÓN NEUTROS.

La extracción de oro (III) por un agente solvatante neutro L, en las condiciones experimentales utilizadas en la presente Memoria de Tesis Doctoral, puede ser expresada por la ecuación:



donde L representa al agente de extracción empleado en cada caso, y  $n=1$  ó  $2$  según el agente.

## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

---

La dependencia de la constante de extracción con la fuerza iónica  $I(m)$  quedaría definida a partir de la ecuación (6.17) como:

$$K_{ext}^{\circ} = K_{ext(m)} \frac{\gamma_{HAuCl_4L_n}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{AuCl_4^-} \cdot \gamma_L^n} \quad (6.18)$$

suponiendo comportamiento ideal de la fase orgánica:

$$\frac{\gamma_{HAuCl_4L_n}}{\gamma_L^n} = 1 \quad (6.19)$$

por lo que sustituyendo y tomando logaritmos en la expresión (6.18), ésta se puede reescribir de la forma:

$$\log K_{ext}^{\circ} = \log K_{ext(m)} - \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{AuCl_4^-} \quad (6.20)$$

sustituyendo las expresiones (6.5) y (6.6) de los coeficientes de actividad se obtiene después de operar la ecuación:

$$\log K_{ext(m)} + 2 D(I) = \log K_{ext}^{\circ} + (e_{(AuCl_4^-, H^+)} + e_{(H^+, Cl^-)}) \cdot m_{HCl} \quad (6.21)$$

Para el cálculo de las constantes de equilibrio así como la composición de las especies extraídas, los datos se tratan con el programa LETAGROP-DISTRIB (91), de forma similar a las aminas.

A partir de las constantes obtenidas mediante la aplicación de dicho programa, se calculan las constantes en escala molal para su sustitución en la ecuación (6.21). Para el cálculo de dichas constantes en escala molal y suponiendo la ecuación (6.17), se puede definir la constante de la reacción como:

## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

---

$$K_{ext(M)} = \frac{[HAuCl_4L_n]}{[H^+] \cdot [AuCl_4^-] \cdot [L]^n} = K_{(M)} \cdot f_a^{\Delta_a} \cdot f_o^{\Delta_o} \quad (6.22)$$

donde  $f$  es el factor de conversión de molaridad a molalidad. Tomando logaritmos y operando:

$$\log K_{(m)} = \log K_{(M)} - \Delta_a \log f_a - \Delta_o \log f_o \quad (6.23)$$

cuando  $n = 1$  se tiene:

$$\Delta_a = \sum_{coef} (prod) - (react) = 0 - 2 = -2 \quad (6.24)$$

$$\Delta_o = \sum_{coef} (prod) - (react) = 1 - 1 = 0 \quad (6.25)$$

por lo que la ecuación (6.23) quedara:

$$\log K_{(m)} = \log K_{(M)} + 2 \log f_a \quad (6.26)$$

si  $n = 2$  se tendrá:

$$\Delta_a = \sum_{coef} (prod) - (react) = 0 - 2 = -2 \quad (6.27)$$

$$\Delta_o = \sum_{coef} (prod) - (react) = 1 - 2 = -1 \quad (6.28)$$

sustituyendo en la ecuación (6.23) se tendrá:

$$\log K_{(m)} = \log K_{(M)} + 2 \log f_a + \log f_o \quad (6.29)$$

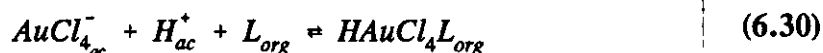
siendo  $f_o$  la densidad del diluyente empleado.

## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

Representando  $\log K_{\text{ext (m)}} + 2D(I)$  frente a  $I_{(m)}$  se obtendrá una línea recta que cortará al eje de ordenadas en el valor de  $\log K_{\text{ext}}^{\circ}$  y tiene una pendiente de  $\epsilon(\text{AuCl}_4^-, \text{H}^+) + \epsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ .

### 6.2.1. Sistema oro (III)-HCl-Cyanex 921.

En el sistema de extracción  $\text{HAuCl}_4\text{-HCl-Cyanex 921}$ , los resultados experimentales indican que se obtienen dos especies de estequiometrías  $\text{HAuCl}_4\text{L}$  y  $\text{HAuCl}_4\text{L}_2$  pudiéndose representar los mecanismos mediante las expresiones:



donde L representa al Cyanex 921.

Los valores de las constantes de extracción obtenidas para estas especies al ser tratados los datos experimentales mediante el programa LETAGROP-DISTRB se muestran en la Tabla 6.7..

**VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.**

**Tabla 6.7.** Constantes de extracción y datos estadísticos para el sistema de extracción oro (III)-HCl-Cyanex 921.

[HCl] (mol/L)	log K <sub>11</sub> (M)	σ (log K <sub>11</sub> )	log K <sub>12</sub> (M)	σ (log K <sub>12</sub> )	U
1	-	-	6,78	0,02	0,0036
2	-	-	7,02	0,09	0,0358
3	2,67	1,14	7,46	0,21	0,0782
4	3,12	0,45	7,94	0,12	0,0473
5	3,41	0,33	8,68	0,07	0,0230
6	4,04	0,20	8,83	0,06	0,0145

$$\log K_{11} = \log K_{\text{HAuCl}_4}, \log K_{12} = \log K_{\text{HAuCl}_4\text{L}_2}$$

Utilizando las expresiones (6.26) y (6.29) se obtienen los valores de la Tabla 6.8.:

**Tabla 6.8.** Constantes de extracción del oro por el óxido de fosfina Cyanex 921.

[HCl] (mol/L)	I	log K <sub>11</sub> (M) <sup>(1)</sup>	log K <sub>11</sub> (m) <sup>(2)</sup>	log K <sub>12</sub> (M) <sup>(1)</sup>	log K <sub>12</sub> (m) <sup>(2)</sup>
1	1,022	-	-	6,78	6,69
2	2,086	-	-	7,02	6,91
3	3,196	2,67	2,61	7,46	7,34
4	4,357	3,12	3,04	7,94	7,80
5	5,573	3,41	3,32	8,68	8,52
6	6,851	4,04	3,92	8,83	8,65
7	8,195	4,43	4,30	9,34	9,14
8	9,614	4,99	4,83	9,88	9,66
9	11,112	5,53	5,34	10,43	10,18
10	12,698	6,12	5,92	11,05	10,78

(1) Valores de las constantes calculados por el programa LETAGROP-DISTRIB.

(2) Valores de la constante en escala de molalidad.

## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

Representando  $\log K_{\text{ext}(m)} + 2D(I)$  frente a  $I_{(m)}$ , Figura 6.4., se obtienen los valores de  $\log K^{\circ}_{\text{ext}}$  de 1,98 y 6,68 para las especies  $\text{HAuCl}_4\text{L}$  y  $\text{HAuCl}_4\text{L}_2$  respectivamente.

Los valores de las pendientes para estos sistemas son respectivamente 0,352 y 0,368, que están de acuerdo con el valor teórico de 0,36 obtenido de la sustitución de  $\epsilon(\text{AuCl}_4^-, \text{H}^+) = 0,24$  y  $\epsilon(\text{Cl}^-, \text{H}^+) = 0,12$  en la ecuación (6.21).

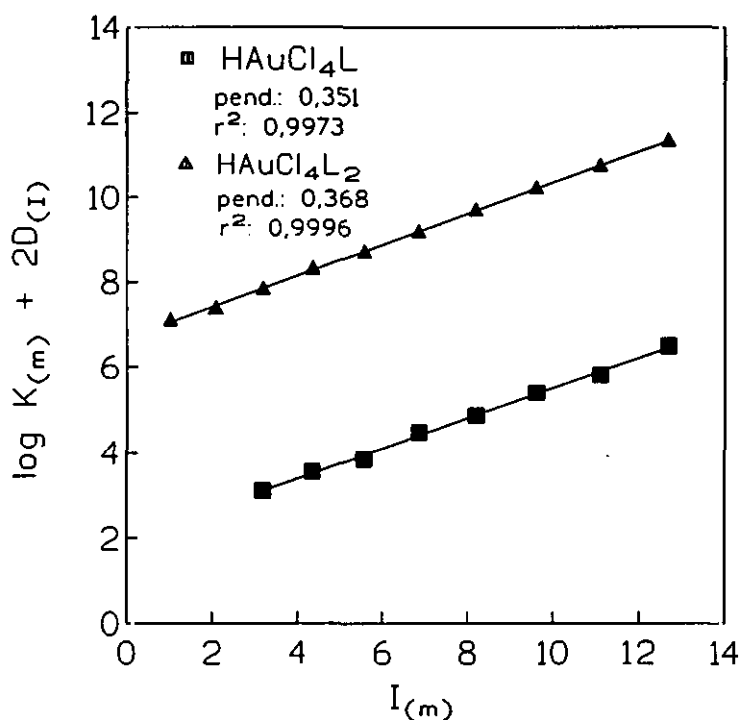


Figura 6.4. Representación de  $\log K_{(m)} + 2D(I)$  como una función de la fuerza iónica.

### 6.2.2. Sistema oro (III)-HCl-Cyanex 923.

En el sistema de extracción  $\text{HAuCl}_4\text{-HCl-Cyanex 923}$ , la especie que más se ajusta a los resultados experimentales se podría representar como  $\text{HAuCl}_4\text{L}_2$ , donde L es el Cyanex 923, y pudiéndose representar el mecanismo según la ecuación (6.31).

## VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

En la Tabla 6.9. se muestran los resultados obtenidos de las constantes de extracción de dichas especies calculados mediante el programa LETAGROP-DISTRB.

**Tabla 6.9.** Constantes de extracción y datos estadísticos para el sistema de extracción oro(III)-HCl-Cyanex 923.

[HCl] (mol/L)	$\log K_{12}$ (M)	$\sigma$ ( $\log K_{12}$ )	U
1	$6,71 \pm 0,20$	-	-
2	$7,11 \pm 0,20$	0,09	0,023
3	$7,71 \pm 0,20$	0,12	0,041
4	$8,14 \pm 0,20$	0,10	0,030
5	$8,50 \pm 0,20$	0,19	0,111
6	$8,97 \pm 0,18$	0,09	0,023
7	$9,10 \pm 0,22$	0,09	0,026
8	$10,6 \pm 0,20$	0,07	0,019
9	$11,0 \pm 0,20$	0,05	0,009
10	$11,60 \pm 0,20$	0,05	0,009

Utilizando la expresión (6.29) se obtienen los valores de la Tabla 6.10.:

**VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.**

**Tabla 6.10.** Constantes de extracción del oro por el óxido de fosfina Cyanex 923 a partir de soluciones de ácido clorhídrico.

[HCl] (mol/L)	I	$\log K_{2,M}^{(1)}$	$\log K_{2,m}^{(2)}$	$\log K_{(HCl)_2L}$
1	1,022	$6,71 \pm 0,20$	6,55	
2	2,086	$7,11 \pm 0,20$	6,93	
3	3,196	$7,71 \pm 0,20$	7,52	
4	4,357	$8,14 \pm 0,20$	7,93	
5	5,573	$8,50 \pm 0,20$	8,27	
6	6,851	$8,97 \pm 0,18$	8,71	
7	8,195	$9,10 \pm 0,22$	8,80	
8	9,614	$10,6 \pm 0,20$	9,94	$-0,20 \pm 0,07$
9	11,112	$11,0 \pm 0,20$	10,21	$0,35 \pm 0,04$
10	12,698	$11,60 \pm 0,20$	10,70	$0,38 \pm 0,04$

(1) Valores de las constantes calculados por el programa LETAGROP-DISTRIB.

(2) Valores de la constante en escala de molalidad.

Representando  $\log K_{ext(m)} + 2D(I)$  frente a I, Figura 6.5., se obtiene un valor de  $\log K_{ext}^{\circ}$  de  $6,7 \pm 0,2$  y un valor de la pendiente de 0,35 que está de acuerdo con el esperado de 0,36 obtenido de  $\epsilon(H^+, AuCl_4^-) = 0,24$  y  $\epsilon(H^+, Cl^-) = 0,12$ .

Para concentraciones mayores que 6M de ácido clorhídrico, el descenso en la extracción de oro puede ser interpretado como una competición entre el oro y el HCl por el agente de extracción, lo cual conduce a la formación de especies  $(HCl)_2L$  en la fase orgánica. Los valores de las constantes de extracción pueden verse en la Tabla 6.10.

VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

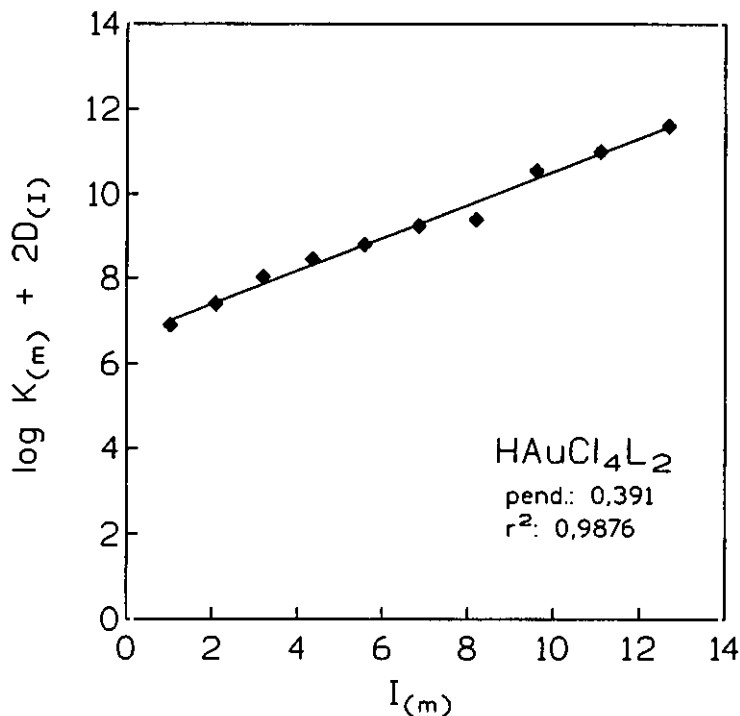


Figura 6.5. Representación de  $\log K_{(m)} + 2D_{(I)}$  como una función de la fuerza iónica.

6.2.3. Sistema oro (III)-HCl-Cyanex 471X.

En el sistema de extracción  $H_2AuCl_4$ -HCl-Cyanex 471X las especies que más se ajustan a los resultados experimentales son  $H_2AuCl_4L$  y  $H_2AuCl_4L_2$ , pudiéndose representar los mecanismos según las expresiones (6.30) y (6.31) respectivamente.

La Tabla 6.11. muestra los valores de las constantes de extracción obtenidas mediante el programa LETAGROP-DISTRB.

**VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.**

**Tabla 6.11.** Constantes de extracción y datos estadísticos para el sistema de extracción oro (III)-HCl-Cyanex 471X.

[HCl] (mol/L)	log K <sub>11 (M)</sub>	σ (log K <sub>11</sub> )	log K <sub>12 (M)</sub>	σ (log K <sub>12</sub> )	U
1	3,71	0,34	6,11	0,84	0,443
1,5	3,86	0,24	6,24	0,81	0,443
2	4,00	0,22	6,76	0,74	0,443

log K<sub>11</sub> = log K<sub>HAuCl<sub>4</sub>L</sub>, log K<sub>12</sub> = log K<sub>HAuCl<sub>4</sub>L<sub>2</sub></sub>. Especies desestimadas: AuCl<sub>3</sub>L, AuCl<sub>3</sub>L<sub>2</sub>, (HAuCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>L (K<sub>ext</sub> = 0).

Utilizando las expresiones (6.26) y (6.29) se obtienen los valores de la Tabla 6.12.:

**Tabla 6.12.** Constantes de extracción del oro por el sulfuro de fosfina Cyanex 471X a partir de soluciones de ácido clorhídrico.

[HCl] (mol/L)	I	log K <sub>11 (M)</sub> <sup>(1)</sup>	log K <sub>11 (m)</sub> <sup>(2)</sup>	log K <sub>12 (M)</sub> <sup>(1)</sup>	log K <sub>11 (m)</sub> <sup>(2)</sup>
1	1,022	3,71	3,69	6,11	6,28
1,5	1,554	3,86	3,84	6,24	6,42
2	2,086	4,00	3,96	6,76	6,59

(1) Valores de las constantes calculados por el programa LETAGROP-DISTRB.

(2) Valores de la constante en escala de molalidad.

Al representar log K<sub>ext (m)</sub> + 2D(I) frente a I para estas especies, Figura 6.6., se obtienen unos valores de las pendientes de 0,34 y 0,31 para las especies HAuCl<sub>4</sub>L<sub>2</sub> y HAuCl<sub>4</sub>L respectivamente, que están de acuerdo con el que aparece en la bibliografía (92,93).

VI. Dependencia entre la constante de extracción y la fuerza iónica.

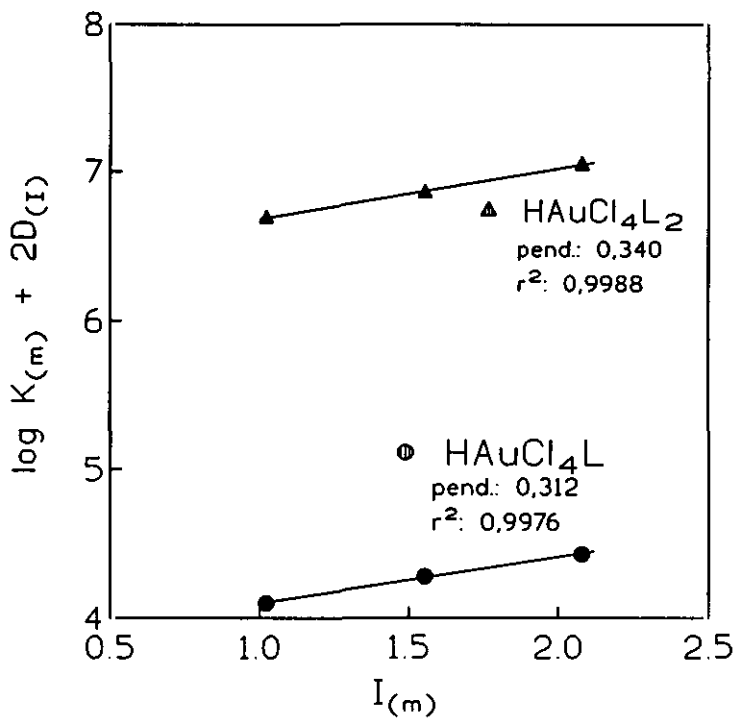


Figura 6.6. Representación de  $\log K_{(m)} + 2D_{(I)}$  como una función de la fuerza iónica.

Los valores de  $\log K_{\text{ext}}^\circ$  son 6,34 y 3,79, para cada especie respectivamente.

## **CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES.**

## VII. CONCLUSIONES.

Del estudio experimental expuesto en la presente Memoria de Tesis Doctoral se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- 1.- Se ha estudiado la extracción de oro en medio cloruro-clorhídrico mediante aminas, empleando para ello una amina terciaria, Hostarex A-327; una amina secundaria, Amberlite LA-2; y una amina primaria, Primene 81R, dicha extracción aunque es independiente del tiempo de equilibrado, se encuentra influenciada por otras variables como son la temperatura, la concentración inicial de metal y de ácido y la concentración de amina.
- 2.- Existe una competencia entre la extracción de oro y la extracción de ácido por parte de la amina, lo que da lugar a que a partir de ciertas concentraciones de ácido clorhídrico, 6-7M, tenga lugar una disminución en la extracción del metal.
- 3.- El orden de extracción, que se encuentra en este medio clorhídrico, es amina terciaria > amina secundaria > amina primaria. La reacción de extracción del oro responde en todos los casos a una reacción de intercambio aniónico con formación de la especie de estequiometría  $R_2NH_2^+AuCl_4^-$  en el caso de la amina secundaria y generalizando para las aminas terciaria y primaria. La reacción tiene carácter exotérmico.
- 4.- La reextracción del oro, en el caso de la amina terciaria Hostarex A-327, puede realizarse empleando agua como agente de reextracción, sin embargo en el caso de la amina secundaria Amberlite LA-2 y de la amina primaria Primene 81R, el agua resulta inefectiva, siendo necesario emplear como agente de reextracción disoluciones de tiosulfato sódico.
- 5.- De los resultados obtenidos se puede deducir que el sistema más óptimo para la recuperación de oro de disoluciones clorhídricas es el que emplea la amina terciaria Hostarex A-327, ya que permite realizar la extracción

## VII. Conclusiones.

---

con concentraciones bajas del agente de extracción, y llevar a cabo la reextracción utilizando agua como agente de reextracción. Con los otros dos sistemas estudiados, es decir los que emplean la amina secundaria Amberlite LA-2 y la amina primaria Primene 81R, además de ser necesarias concentraciones más elevadas de agente de extracción para que la extracción del oro sea eficiente, la reacción de reextracción no es tan efectiva como con la amina Hostarex A-327, siendo necesario utilizar un reactivo distinto del agua y no obteniéndose a pesar de ello tan buenos rendimientos en la recuperación de este metal precioso.

- 6.- De forma similar al caso de las aminas se ha estudiado la extracción de oro (III) mediante agentes de extracción neutros, en este caso derivados organofosforados. Se han empleado los óxidos de fosfina de nombres comerciales Cyanex 921 y Cyanex 923, y el sulfuro de fosfina de nombre comercial Cyanex 471X. En todos ellos la extracción de metal esta influenciada por la temperatura, la concentración inicial de oro y de ácido y la concentración de agente de extracción.
- 7.- En el caso de los óxidos de fosfina tiene lugar una competencia entre la extracción del ácido y la del metal por parte del agente de extracción, lo que se traduce en una disminución en la extracción del oro a partir de concentraciones de ácido 6-8M.
- 8.- La reacción de extracción que tiene lugar tiene carácter exotérmico para los óxidos de fosfina, con formación en la fase orgánica de las especies de estequiometría  $\text{HAuCl}_4\text{L}$  y  $\text{HAuCl}_4\text{L}_2$  para el Cyanex 921, y la especie  $\text{HAuCl}_4\text{L}_2$  en el caso del Cyanex 923. Para el sulfuro de fosfina la reacción de extracción tiene carácter endotérmico con formación en la correspondiente fase orgánica de las especies  $\text{HAuCl}_4\text{L}$  y  $\text{HAuCl}_4\text{L}_2$ . En todos los casos L representa al ligando orgánico.
- 9.- En el caso de los óxidos de fosfina la reextracción del oro se puede realizar

## ***VII. Conclusiones.***

---

con agua teniendo la reacción carácter endotérmico. Con el sulfuro de fosfina Cyanex 471X se hace necesario emplear disoluciones de tiosulfato sódico como agente de reextracción del metal, en este caso la reacción tiene también un carácter endotérmico.

- 10.- En todos los sistemas de extracción estudiados en la presente Memoria se ha observado una dependencia de la constante de extracción con la fuerza iónica del medio acuoso. Para cada uno de estos sistemas se han obtenido unos valores de los coeficientes de interacción del par  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{H}^+$  que apoyan las reacciones de extracción y estequiometrías definidas para cada especie.
- 11.- La comparación de los distintos sistemas permite afirmar que los óxidos de fosfina Cyanex 921 y Cyanex 923 para la extracción del oro en este medio clorhídrico, son casi tan efectivos como la amina terciaria Hostarex A-327.

## **CAPÍTULO VIII: BIBLIOGRAFÍA.**

## **VIII. BIBLIOGRAFIA.**

- 1.- C. Schnabel; Handbook of Metallurgy, Vol. 1, 3rd edn, Macmillan, London, 936-1134, (1921).
- 2.- Anon.; Min J., Feb., (1891).
- 3.- L. Elsner; J. Prac. Chem., (1846).
- 4.- R.S. Shoemaker; Precious Metals: Mining, Extraction and Processing", Ed. Kudry, V., Corrigan, D.A., and Liang, W.W., SME-AIME 4-10, (1984).
- 5.- T. McNulty; Am. Min. Cong., San Francisco, Sept. 20th, (1989).
- 6.- J.C. Yannopoulos; The Extractive Metallurgy of Gold, Ed. Van Nostrand Reinhold. New York, (1991).
- 7.- M.S. Prasad, R. Mensah-Biney, R.S. Pizarro; Minerals Engineering, Vol. 4 n°12, 1257-1277, (1991).
- 8.- C. Casparini; C.I.M. Bull., 145-153, Marzo, (1983).
- 9.- K.E. Haque; Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2, 235-253, (1987).
- 10.- A.R. Udupa, S.K. Kawatra, M.S. Prasad; Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 7, 115-135, (1990).
- 11.- W.J. Guay et al.; Transactions of SME-AIME, 254, 102-104, (1973).
- 12.- N.C. Wall, J.C. Hornby, K.J. Sethi; Mining Magazine, 393-401, Mayo (1987).

### **VIII. Bibliografía.**

---

- 13.- R.M.G.S. Berezowsky, D.R. Weir; Minerals and Metallurgical Processing, Vol. 1, 1-4, Mayo, (1984).
- 14.- D.R. Weir, J.A. King, P.C. Robinson; Minerals and Metallurgical Processing, Vol. 3(4), 201-208, Noviembre, (1986).
- 15.- F.J. Alguacil, A. Hernández, A. Luis; 2<sup>nd</sup> International Conference on Separations Science and Technology, Trabajo S9-2e, Hamilton, (1989).
- 16.- F.J. Alguacil, A. Cobo, C. Caravaca; Rev. Metal. 29(1), 37-46, (1993).
- 17.- A. Ballester, F. Gonzalez, M. Blázquez; Rev. Metal, 24(2), 91-102, (1988).
- 18.- A. Bruymesteyn; 14<sup>th</sup> Annual Hidrological Meeting, Timmins, Ontario, (1984).
- 19.- H.J. Heinen, D.G. Paterson, R.E. Lindstron; U.S. Bureau of Mines IC8770, (1984).
- 20.- J. Marsden, I. House; The Chemistry of Gold Extraction, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 295-299, (1992).
- 21.- J.C. Yannopoulos; The Extractive Metallurgy of Gold, Ed. Van Nostrand Reinhold, 182-183, New York, (1991).
- 22.- G.L. Putman; Eng. and Min. J., 145(3), 70-75, (1944).
- 23.- V.P. Kazakov, A.I. Lapshin et al.; Russian Journal of Inorganic Chemistry, 9, 708-709, (1964).

### **VIII. Bibliografía.**

---

- 24.- L.Piga, C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda, S. Ubaldini; Proceeding of the XIX International Mineral Processing Congress, Pub. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Vol. 4, 43-46, San Francisco, Octubre, (1995).
- 25.- R.G. Sergent; Proc. Randol Int. Gold Conf. Peth, Australia, Randol Int. Ltd., Golden, Co, USA, 167-169, (1988).
- 26.- A. Dadgar; JOM., 37-41, Diciembre, (1989).
- 27.- A. Dadgar, C.C. Shin, M.D. Galey, R.H. Sergent; Proc. 12<sup>th</sup> IPHI Annual Meeting, 5-9-, Boston, Junio, (1989).
- 28.- R. Jacobson, J. Murphy; SME-AIME Conference, Denver, Feb., (1987).
- 29.- D,M, Liddell; Handbook of Non-ferrous Metallurgy, Vol. 2, Recovery of Metals, McGraw-Hill, New York, (1945).
- 30.- J. Li, J.D. Miller, R.Y. Wan, M. Le Vier; Proceeding of the XIX International Mineral Processing Congress, Pub. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Vol. 4, 37-42, San Francisco, Octubre, (1995).
- 31.- A.J. Monhemius; Research for the South African Institute of Mining and Metallurgy, 67-76, Noviembre, (1974).
- 32.- O.Barbosa-Filho, A.J. Monhemius; Precious Metals '89, Eds. M.C. Jha, D.S. Hill, TMS-AIME, USA, 307-357, (1989).
- 33.- A.J. Monhemius; Proc. of Research for the Minerals Industry, trabajo 29, Coventry, (1992).

### VIII. Bibliografía.

---

- 34.- G.J. MacDougall, R.D. Hancock; *Gold Bull.*, 14(4), (1981).
- 35.- G.J. MacDougall; *Proc. Randol Int. Gold Conf. Peth, Australia, Randol Int. Ltd., Golden, Co, USA, 249-252, (1988).*
- 36.- M. Adams; *Hydrometallurgy*, 25, 171-184, (1990).
- 37.- P. Navarro, P. Villanueva, F.J. Alguacil; *VI Congreso Nacional e Internacional de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Julio-Agosto, Tacna, (1995).*
- 38.- J. Avraamides, G. Hefte, C. Budiselic; *Aus. Inst. Min. Metall.*, 7, 59-62, (1985).
- 39.- A.J. Gilmore; *Canadian Mining Journal*, 63-65, Mayo, (1967).
- 40.- M. Streat; *Hydrometallurgical Process Fundamentals*, Ed. R.G. Bautista, Plenum Press, 539-553, New York, (1984).
- 41.- B.R. Gren, A.H. Schwellnus, M.H. Kotze; *Gold 100 Proc.Int. Conf. on Gold, Vol. 2, S. Afr. Inst. Min. and Metall.*, 321-334, (1986).
- 42.- M.O. González, L.R. Navea, R.E. Vega; *I Congreso Iberoamericano de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales (Iberomet), Vol. II, 399-412, Noviembre, Santiago de Chile, (1990).*
- 43.- C.K. Gupta, T.K. Mukherjee; *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, Ed. Boca Raton, Vol. II, 174-181, (1990).
- 44.- J. Barnes, J.D. Edwards; *Chem. and Ind.*, 151-155, (1982).

### **VIII. Bibliografía.**

---

- 45.- M.B. Mooiman, J.D. Miller; *Hydrometallurgy*, 27, 29-46, (1991).
- 46.- A.A. Yadav, S.M. Khopkan; *Sep. Sci.*, 5, 637, (1970).
- 47.- J.J. Buckner, M. Zirin et al.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 3869-3883, (1971).
- 48.- F.J. Alguacil, A. Hernández, A.Luis; *Hydrometallurgy*, 24, 157-166, (1990).
- 49.- S. Amer; *Rev. Metal.*, Vol. 19, nº 2, 96-112, (1983).
- 50.- F.G. Seeley, D.J. Crouse; *J. Chem. Eng. Data*, 16, 393-397, (1971).
- 51.- F. Baroncelli, D. Carlini, G.M. Gasparini, E. Simonetti; *Proceedings ISEC '88*, Vol. IV, 236-239, Moscú, (1988).
- 52.- M.B. Mooiman, J.D. Miller, M.M. Mena; *Proceedings ISEC '83*, 530-531, Denver, (1983).
- 53.- S. Facon, M. Avila-Rodríguez, G. Cote, D. Bauer; *Solvent Extraction in the Process Industries*, Ed. D.H. Logsdail and M.J. Slater, Pub. Elsevier Applied Science, Vol. I, 557-564, Londres, (1993).
- 54.- Z.B. Maksimovic; *Proceedings ISEC '74*, 1937-1947, Lyon, (1974).
- 55.- G.N. Shivrín, B.N. Laskorin, E.M. Shivrína, G.V. Kuzmichev; *Tsvet. Met.*, 39(11), (1966).
- 56.- V.A. Mikhailov; *Proceedings ISEC '77*, Vol. 1, 52-60, Toronto, (1977).

### VIII. Bibliografía.

---

- 57.- V.A. Draka, R.A. Grant; Proceedings on Innovations in Precious Metals Recovery and Refining Symposium, Londres, (1991).
- 58.- B.F. Rimmer; Chem. Ind., 63-66, Enero, (1974).
- 59.- V.A. Mikhailov, V.G. Torgov et al.; Proceedings ISEC '71, Vol. 2, La Haya, 1112-1119, (1971).
- 60.- V. Salvadó, M. Hidalgo, A. Masana, M. Muñoz, M. Valiente, M. Muhammed; Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 8(3), 491-502, (1990).
- 61.- F.J. Alguacil, A. Hernández; Proceedings del IV Simposium-Congreso de Ingeniería Metalúrgica, Trabajo n° 4, Arequipa, (1987).
- 62.- F.G. Seeley, D.J. Crouse; J. Chem. Eng. Data, Vol. 11(3), 424-429, (1966).
- 63.- M. Cox; Principles and Practices of Solvent Extraction, Ed. J. Rydberg, C. Musikan, G.P. Chopin; Marcel Dekker Inc., New York, Cap. 10, (1992).
- 64.- F.J. Alguacil, C. Caravaca; Hydrometallurgy, Vol. 34, 91-98, (1993).
- 65.- J. Villaescusa, N. Miralles, J. de Pablo, V. Salvadó, A.M. Sastre; Solvent Extraction and Ion Exchange, 11(4), 613-626, (1993).
- 66.- J.D. Miller, R.Y. Wan, M.B. Mooiman, P.L. Sibrell; Separation Science and Technology; 22(2 & 3), 487-502, (1987).

### **VIII. Bibliografía.**

---

- 67.- F.J. Alguacil, C. Caravaca, A. Cobo, S. Martínez; *Hydrometallurgy*, Vol. 35, 41-52, (1994).
- 68.- F.J. Alguacil, C. Caravaca, S. Martínez, A. Cobo; *Hydrometallurgy*, 36, 369-384, (1994).
- 69.- N.R. Das, S.N. Bhattachryya; *Talanta*, Vol. 23, 535-540, (1976).
- 70.- C. Caravaca, F.J. Alguacil; *Memories et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, 183-189, Marzo, (1992).
- 71.- C. Caravaca; Tesis Doctoral, Fac. C.C. Químicas, Univ. Complutense de Madrid, Marzo, Madrid, (1993).
- 72.- C. Caravaca, F.J. Alguacil; *Hydrometallurgy*, 35, 67-78, (1994).
- 73.- C. Caravaca, F.J. Alguacil, A. Sastre, M. Martínez; *Hydrometallurgy*, en prensa, (1995).
- 74.- G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook; *Solvent Extraction, Part I*, Elsevier, Amsterdam, 87-171, (1984).
- 75.- M.B. Mooiman, J.D. Miller; *Hydrometallurgy*, 16, 245-261, (1986).
- 76.- F.J. Alguacil, A. Hernández, A. Luis; *Rev. Metal.*, Vol. 25(3), 176-183, (1989).
- 77.- Tipos de Hostarex A, Hoechst, Frankfurt am Main, (1990).
- 78.- Amberlite LA-2, Technical Bulletin, Rohm and Haas Co., Filadelfia.

### VIII. Bibliografía.

---

- 79.- Primene 81R, Technical Bulletin, Rohm and Haas Co., Filadelfia.
- 80.- Cyanex 921. Extractant Technical Bulletin, American Cyanamid, Wayne.
- 81.- Cyanex 923. Extractant Technical Bulletin, American Cyanamid, Wayne.
- 82.- Cyanex 471X. Extractant Technical Bulletin, American Cyanamid, Wayne.
- 83.- F.J. Alguacil; Tesis Doctoral, Fac. C.C. Químicas, Univ. Complutense de Madrid, (1985).
- 84.- C. Caravaca; Hydrometallurgy, 35, 53-66, (1994).
- 85.- F.J. Alguacil, A. Hernández, A. Luis; 7º Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Metalúrgicas, Ed. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC) ICAM, Vol. 1, 299-307, Madrid, (1990).
- 86.- K.S. Rao, P.K. Sahoo, P.K. Jena; Hydrometallurgy, 31, 91-100, (1992).
- 87.- F.J. Alguacil, F. López; Hydrometallurgy, en prensa, (1995).
- 88.- J. Marsden, I. House; The chemistry of Gold Extraction, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 136-175, (1992).
- 89.- J. de Pablo, M. Aguilar, M. Valiente; Chemica Scripta, 24, 147-150, (1984).
- 90.- M. Aguilar, J. de Pablo, M. Valiente, E. Högfeltdt; Chemica Scripta, 26, 635-637, (1986).
- 91.- D.H. Liem, Acta Chem.Scand., 25, 1521-1534, (1971).

***VIII. Bibliografia.***

---

- 92.- L. Ciavatta; *Annali di Chimica*, 70, 551-567, (1980).
- 93.- L.Ciavatta; *Annali di Chimica*, 80, 255-263, (1990).