

RECUPERACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL AU ADSORBIDO EN SÍLICES MESOPOROSAS AMINO FUNCIONALIZADAS Y MODIFICADAS CON MAGNETITA

GOLD RECOVERY BY ELECTRODEPOSIT FROM MESOPOROUS SILICA AMINE
MODIFIED

Jabnel Denisse Campos Olvera¹; Ximena Yamile Delgadillo Castañón¹; Leslie Palafox Rivas¹; Mercedes Salazar Hernández².

¹DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS; DEPARTAMENTO DE QUÍMICA; NORIA ALTA S/N; C.P. 36050; GUANAJUATO, GTO.
²DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGÍA. EX HACIENDA DE SAN MATÍAS S/N; C.P. 36020; GUANAJUATO, GTO.
merce@ugto.mx²

Resumen

Los procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de los valores metálicos a partir de sus minerales o desechos presentan como última etapa la recuperación del valor de la solución rica de lixiviación, en este paso los procesos de adsorción son comúnmente utilizados, en la última década los materiales magnéticos-adsorbentes se han postulado como una buena alternativa para dicha etapa, en este sentido la GMS-N₃-Fe₃O₄, se ha propuesto como un material magnético útil para la recuperación de Ag de las soluciones ricas de cianuración, el presente trabajo muestra el uso de este material para la recuperación de Au(III) de medios acuosos, así como la recuperación del metal del adsorbente mediante deposición electroquímica, se muestra el estudio mediante voltamperometría del [AuCl₄]⁻, del material con oro adsorbido y la caracterización por microscopía óptica del depósito generado.

Palabras clave: recuperación, oro, depósito.

INTRODUCCIÓN

Los procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de valores metálicos ya sea a partir de sus minerales o de residuos electrónicos, consisten en general en los siguientes pasos: 1) la reducción de tamaño o preparación de la muestra, 2) lixiviación, en este paso el ión metálico por recuperar es lixiviado al sistema acuoso mediante el uso de ácidos, bases, agentes oxidantes y/o complejantes y 3) la recuperación del valor metálico del sistema acuoso, este paso puede realizarse mediante procesos de adsorción, extracción líquido-líquido o electro-recuperación, cada uno de estos procesos presenta ventajas y desventajas [1,2].

Uno de los procesos más simples y utilizados en la industria para la recuperación del oro de sus soluciones de lixiviación (cianuración), es la adsorción en carbón activado, proceso mejor conocido por sus siglas en inglés como CIL (Carbon In Leach) entre las ventajas que ofrece este proceso se encuentra el costo moderado del adsorbente así como la simplicidad del proceso. En general este proceso consiste en dejar en contacto el adsorbente (carbón activado) con la solución de lixiviación, comúnmente, soluciones ricas de cianuración; dicho contacto puede realizarse en columnas o en tanques agitados, de los cuales el carbón es recuperado en cribas clasificadoras. La simplicidad de este proceso es lo que lo hace tan atractivo para la industria, sin embargo, la principal desventaja que este ofrece, es el desgaste del carbón en dichas cribas que producen partículas finas de carbón con valores metálicos adsorbidos, dichas partículas finas se pierden en la mayoría de los casos ocasionando una pérdida considerable de los valores en el proceso [3-5], por ejemplo la IAMGOLG's Essakane en Burkina Faso, ha reportado una formación de finos al mes de 23.5 ton que corresponden a una pérdida de 1938 g/ton de plata mensuales [4]. Para recuperar el metal de estos finos, en algunas plantas se emplean una serie de circuitos de decantación y filtros-prensa que frecuentemente son difíciles de operar por el tamaño del fino de los sólidos y que encarecen el costo final de recuperación del metal. En este sentido, la búsqueda de alternativas que permitan eliminar la generación de finos de estos procesos es de interés en la metalurgia.

Los materiales magnéticos-adsorbentes se han mostrado como una alternativa interesante para la recuperación de diversos iones metálicos, no metálicos y compuestos orgánicos de sistemas acuosos [6-19]. El uso de compósitos magnéticos funcionalizados de sílice-magnetita, o sílice- γ -Fe₂O₃, CoFe₂O₄, MnFe₂O₄, se han reportado como una alternativa de recuperación magnética de iones metálicos como: Ag, Au, Pd, Pt y otros contaminantes en sistemas acuosos [6, 17-22]. En general la síntesis de estos compósitos se realiza recubriendo las nano-partículas magnéticas de Fe, Co, Mn, V, etc. con sílice, la cual puede ser modificada con diversos grupos funcionales que permiten la remoción selectiva del contaminante (analito), esta extracción se lleva a cabo mediante una adsorción física o una inmovilización covalente del analito con los grupos funcionales que modifican al material [19].

Específicamente la extracción de oro en medio ácido con materiales funcionalizados se ha mostrado como una de las aplicación de este tipo de materiales; el uso de distintos grupos funcionales como el amino, mercapto, y urea entre otros se ha propuesto para la recuperación selectiva del oro de sus lixiviados de desechos electrónicos [16-22], estos trabajos muestran la viabilidad de la recuperación del oro en medios acuosos con materiales mesoporosos funcionalizados. Recientemente, Salazar y col., han reportado el uso de sílice-magnetita amino funcionalizada (GMS-N₃-Fe₃O₄) en la recuperación de Ag(I) de sistemas acuosos, este material ha mostrado una buena capacidad de recuperación magnética a 2000 Gauss de intensidad, lo que sugiere la factible recuperación de estos materiales en concentradores magnéticos para una posible aplicación industrial [6].

El presente trabajo, se muestra el estudio de la recuperación de Au(III) de sistemas acuosos con la GMS-N₃-Fe₃O₄, así como el estudio de la recuperación del Au del material mediante electro-depósito.

EXPERIMENTACIÓN

SÍTESIS DE LA GMS-N₃

En un matraz de 250 mL son suspendidos 166.66 mmol de la GMS (sílice mesoporosa) en 100 mL de etanol y se mantiene en agitación por 5 minutos, al término de este tiempo, son adicionados bajo agitación constante 33.33 mmoles del precursor orgánico (N¹-(3-trimetoxisililpropil) dietilentiamina) y 0.5 mL de NH₄OH, el sistema es colocado bajo reflujo por 12 h y el sólido resultante es recuperado por filtración y lavado con 2 porciones de etanol de 5 mL y secado en la estufa por 12 h a 75°C [6]

SÍTESIS DE LA GMS-N₃-Fe₃O₄

La síntesis de la GMS-N₃-Fe₃O₄, fue realizad de acuerdo a la metodología reportada por Salazar y col. La obtención de la sílices modificadas con magnetita, se realizó suspendiendo 10 g de la sílica modificada GMS-N₃ en 100 mL de agua en un matraz de 250 mL y se adicionan 1.5 g de Fe₃O₄, el sistema es colocado a reflujo por 24 h y el sólido cafe es recuperado por filtración y lavado con 2 porciones de 5 mL de etanol y secado a 75°C por 12 h.

ADSORCIÓN DE Au(III)

Se colocan 40 mL de una solución de [Au(Cl)₄]⁻ a 500mgL⁻¹ en un tubo cónico de 50 mL y se le adicionan 0.4g de la GMS-N₃-Fe₃O₄, el sistema se coloca bajo agitación constante a 24rpm en un agitador horizontal por 30 min, al término de dicho tiempo el sólido es filtrado y lavado con 5 mL de H₂O destilada y secado por 24 h a 75°C.

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA RECUPERACIÓN DEL Au(III) ADSORBIDO EN LA GMS-N₃-Fe₃O₄.

La caracterización electroquímica de la recuperación del Au adsorbido en la GMS-N₃-Fe₃O₄, se realizó mediante estudios de voltamperometría cíclica, los estudios se realizaron utilizando un sistema de 3 electrodos (Ag/AgCl como electrodo de referencia, Pt como contra-electrodo y grafito o Cu como electrodo de trabajo en un Potenciostato-Galvanosto GAMRY INSTRUMENTS; se utilizó NaCl como electrolito soporte.

CARACTERIZACIÓN DEL DEPÓSITO DE Au

El depósito obtenido fue caracterizado por microscopia óptica utilizando un microscopio metalográfico Mark-V. La muestra fue observada directamente al microscopio sin previa encapsulación.

CARACTERIZACIÓN DE LA GMS-N₃-Fe₃O₄

La GMS-N₃-Fe₃O₄-Au, fue caracterizada por FTIR antes y después de la recuperación del Au mediante deposición electroquímica. Se utilizó un espectrómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100 analyzer, las mediciones se realizaron en un rango de 4000-400 cm⁻¹ en pastillas de KBR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1, muestra la capacidad de adsorción de la $GMS-N_3-Fe_3O_4$ en un rango de concentración inicial de oro de $50-500\text{mgL}^{-1}$, mostrándose una recuperación cuantitativa del metal de la disolución (99.7-97%). El ajuste de los datos experimentales al modelo de adsorción de Langmuir indico una capacidad de carga a la mono-capa de 15.9mgg^{-1} , con una constante de Langmuir (K_L) de 1.08Lmg^{-1} ; el análisis del coeficiente de reparto del sistema se observó con valores inferiores a 1 de 0.018-0.0018 en el rango de concentración evaluadas lo que sugiere una adsorción favorable tendiente a la quimio-adsorción.

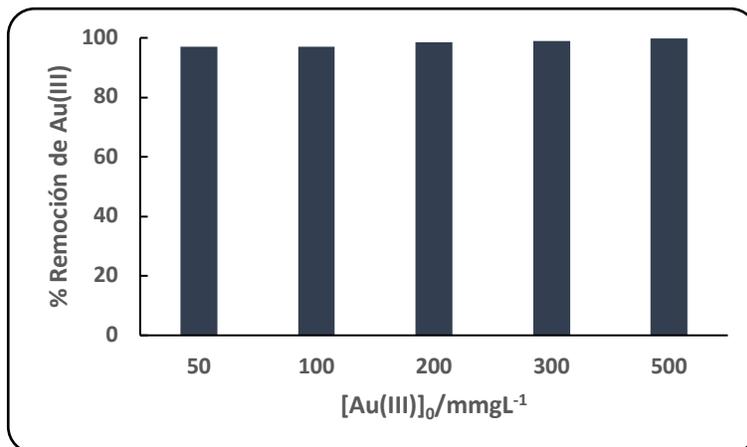


Figura 1. Capacidad de adsorción de Au(III) con la $GMS-N_3-Fe_3O_4$.

La caracterización electroquímica de la recuperación por electro-deposito del oro adsorbido se realizó mediante voltamperometría cíclica, inicialmente se evaluó la voltamperometría cíclica de la magnetita (Fe_3O_4), que se muestra en la Figura 2, en donde no se observa ninguna corriente de depósito, solo se observa la transferencia de electrones reversible del Fe^{3+}/Fe^{2+} , lo que podría garantizar la nula intervención de este componente del material en el proceso de recuperación del Au(III) adsorbido en la $GMS-N_3-Fe_3O_4$.

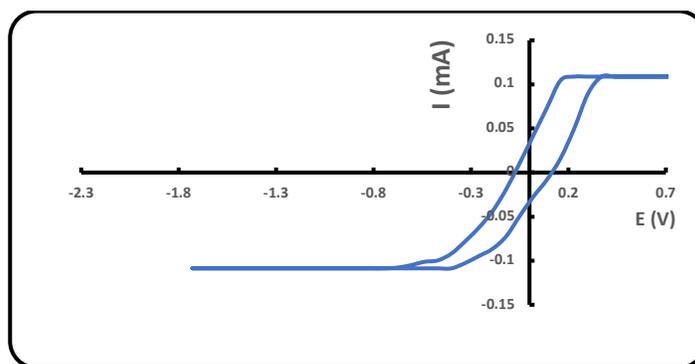


Figura 2. Voltamperometría cíclica de la Fe_3O_4 en una solución de NaCl 1 M.

La Figura 3, muestra la caracterización electroquímica del $[AuCl_4]^-$ en una solución electrolítica de NaCl 1 M, en donde se observa 6 procesos, Pico 1 a 300 mV que corresponde a la adsorción de la especie en el electrodo (grafito), posteriormente a -440 mV se muestra la corriente de depósito (Pico 2) para posteriormente observar el cruce de depósito a -580mV (3), a -400 mV se observa un pico de desorción (Pcico 4) observándose a -402 y 560 mV los pasos de oxidación del Au(I) y A(III) en el sistema (Pico 5 y 6). Elias y col. reportaron el depósito de oro en sistemas de $K[Au(CN)_2]/KH_2PO_4$ en un intervalo de -300 a -600 mV [23], reportando picos similares a los observados en el voltarograma obtenido en el sistema $[AuCl_4]^-/NaCl$. Debe mencionarse que el intervalo de estudio reportado por diversos autores para la recuperación electroquímica por depósito de diversos procesos hidrometalúrgicos para el Au está comprendido dentro de los 300 a -600 mV [23-27].

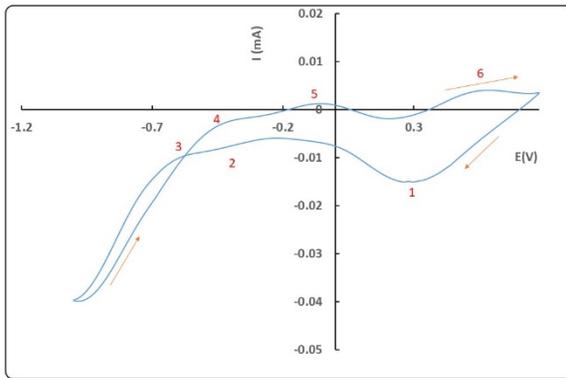


Figura 3. Voltamperometría cíclica de la $[AuCl_4]^-$ en una solución de NaCl 1 M.

La caracterización electroquímica de la GMS- N_3 - Fe_3O_4 -Au con el oro adsorbido se muestra en la Figura 4, en este voltarograma, se observan pasos similares a los observados en la caracterización del depósito del $[AuCl_4]^-$; un primer paso de adsorción del material en el electrodo a -700 mV, por debajo al observado en la solución del tetracoloroauriato (III), la formación del depósito de oro sobre el electrodo de trabajo evidenciado con el cruce a -490 mV (Figura 4b) y la presencia del oro en la disolución a -0.140mV.

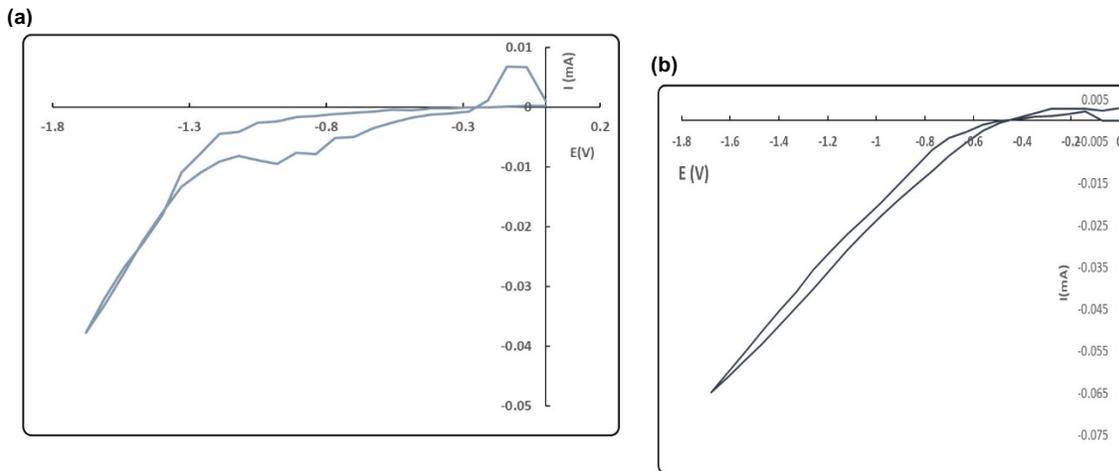


Figura 4. Voltamperometría cíclica de la GMS- N_3 - Fe_3O_4 -Au en una solución de NaCl 1 M.

La caracterización del depósito de Au obtenido mediante microscopía óptica, se muestra en la Figura 5, donde se observa un depósito rugoso con la formación de partículas esféricas. La caracterización del material una vez realizado la desorción del oro mediante el depósito del mismo, se muestra en la Figura 6, en donde se observa la presencia de la materia orgánica, lo que sugiere que el proceso electroquímico no altera la estructura del material pudiendo este ser reusado en otros ciclos de adsorción.

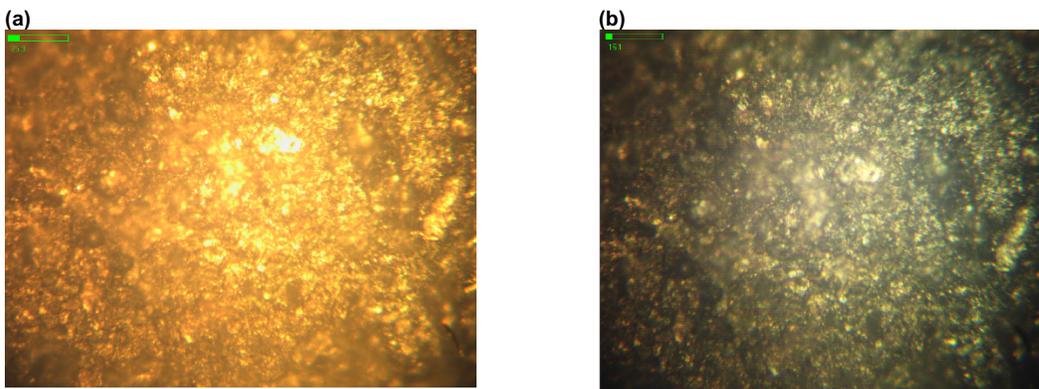


Figura 5. Metalografía del depósito de Au obtenido a 40x (a) sin filtro y (b) filtro

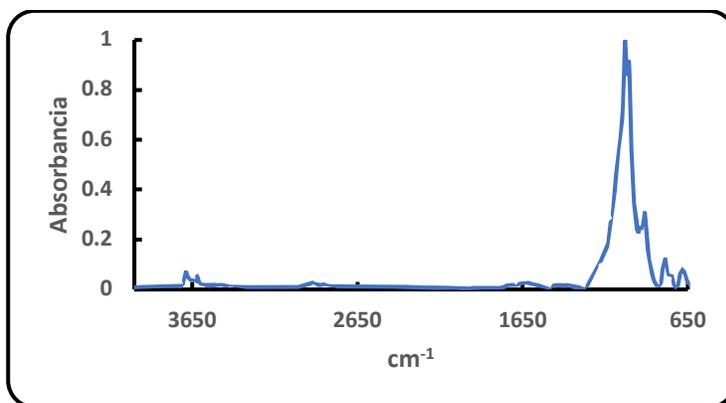


Figura 6. Estudios de la GMS-N₃-Fe₃O₄-Au antes y después del depósito de oro

Conclusiones

Los estudios por voltamperometría cíclica de la caracterización electroquímica de la GMS-N₃-Fe₃O₄, permitieron evidenciar la posible recuperación del oro adsorbido en el material mediante depósito electroquímico, la caracterización por microscopía óptica mostró la formación de un depósito granular en el electrodo, por otra parte el estudio por FTIR del material después del proceso de desorción evidencia la presencia de la materia orgánica en la silica, lo que sugiere que el material puede ser reusado en el proceso de recuperación del metal.

Agradecimientos

Los autores del trabajo agradecen a la universidad de Guanajuato a través del DAIP por el apoyo para la participación en el XXIX verano de la ciencia, así como al LICAMM por su apoyo en la caracterización de los materiales obtenidos.

Bibliografía

- [1] Michael Nicol "Hydrometallurgy: Theory" Elsevier (2022) 1 Edition; ISBN 978-0-323-99322-7. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-01802-2>
- [2] Yan Zhang, Mingyao Cui, Jianguo Wang, Xiaoliang Liu, Xianjun Lyu, "A review of gold extraction using alternatives to cyanide: Focus on current status and future prospects of the novel eco-friendly synthetic gold lixivants" *Minerals Engineering* (2022) 176: 107336. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107336>.
- [3] Aubé V., Bellec S., Barakate M., Eddahabi M. R., Chaik Y., Deshaies M., Girard J. "What to do with CIL carbon fines? IAMGOLD innovative solution" *Proceeding The conference of metallurgists hosting World Gold & Nickel Cobalt* (2017).
- [4] Vuuren, C. P. J. V., C. P. Snyman, et al.. "Gold Losses from Cyanide Solutions Part II: The Influence of the Carbonaceous materials Present in the Shale Material." *Minerals Engineering* (2000) 13(10-11): 1177-1181
- [5] Engineering, P. (2014). Proyecto Mascota Evaluación de Planta ADR y Laboratorio Metalúrgico. Chihuahua, Chihuahua, Agnico Eagle México S.A. de C.V.: 31
- [6] Mercedes Salazar-Hernández, Carmen Salazar-Hernández, Enrique Elorza Rodríguez, Juan Manuel Mendoza-Miranda, Ma. de Jesús Puy-Alquiza, Raúl Miranda-Aviles, Carolina Rodríguez Rodríguez "Using of Green Silica Amine-Fe₃O₄ modified from recovery Ag(I) on aqueous system" *Silicon* (2024), 16(4): 1509-1524. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02779-8>.
- [7] Salazar Hernández Carmen, Elorza-Rodríguez Enrique, Miranda-Avilés Raúl, Salazar Hernández Mercedes, "Estudio de la adsorción de plata con sílice mesoporosa modificada con magnetita" *Revista de Análisis Cuantitativo y Estadístico* (2018) 5(14):7-11. ISSN 2410-3438
- [8] Mahdieh Darroudi, Ghodsi Mohammadi Ziarani, Jahan B.Ghasemi, Shahriyar Bahar, Alireza Badiel "SBA-ionic liquid as an efficient adsorbent of palladium, silver, and gold ions" *Journal of the Iranian Chemical Society* (2022) 19:247–255. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02302-z>
- [9] Marjani A., Mohammadi R.K. "Synthesis of novel adsorbent based on tetrasulfide-functionalized fibrous silica KCC-1 for removal of Hg(II) cations" *Scientific Reports* (2021) 11:10735. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90279-3>
- [10] J. Dobrzyńska, M. Dąbrowska, R. Olchowski, E. Zięba, R. Dobrowolski, "Development of a method for removal of platinum from hospital wastewater by novel ion-imprinted mesoporous organosilica" *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2021) 9(4): 105302. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105302>.
- [11] Sotiriou K., Supanchaiyamat N., Jiang T., Janekarn I., García A.M., Budarin V.L., Macquarrie D.J., Hunt A.J. "Synthesis and application of tuneable carbon-silica composites from the microwave pyrolysis of waste paper for selective recovery of gold from acidic solutions" *RSC Advances* (2020) 10(42):25228 – 25238. DOI 10.1039/d0ra02279a
- [12] Ali Beryani, Carlo Bianco, Alessandro Casasso, Rajandrea Sethi, Tiziana Tosco, "Exploring the potential of graphene oxide nanosheets for porous media decontamination from cationic dyes " *Journal of Hazardous Materials* (2022) 424: 127468. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127468>.
- [13] Abeer Beagan, Khalid Alotaibi, Manal Almakhlafi, Wafaa Algarabli, Noouf Alajmi, Manal Alanazi, Hajer Alwaalah, Fatamah Alharbi, Riyadh Alshammari, Abdullah Alswieleh, "Amine and sulfonic acid functionalized mesoporous silica as an effective adsorbent for removal of methylene blue from contaminated water" *Journal of King Saud University – Science* (2022) 34(2): 101762. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101762>.
- [14] Shahid M., Bashir S., Habib A., Jamil A., Afzal A., Iqbal N. "Fabrication of Silica-Supported Al-Doped ZnO and Its Use in the Elimination of the Toxic Organic Ingredients from Industrial Effluents" *ChemistrySelect* (2021) 6(39): 10501-10513. <https://doi.org/10.1002/slct.202102291>
- [15] Wei Li, Xiaofeng Wang, Lixiang Shi, Xianyuan Du, Zhansheng Wang "Remediation of Anthracene-Contaminated Soil with Sophorolipids-SDBS-Na₂SiO₃ and Treatment of Eluting Wastewater" *Water* (2020), 12: 2188. doi:10.3390/w12082188
- [16] Qi Meng, Xiaohui Yan, Guichun Li, "Eco-friendly and reagent recyclable gold extraction by iodination leaching-electrodeposition recovery" *Journal of Cleaner Production* (2021) 323: 129115. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129115>.
- [17] Jiyang Liu, Zheng Deng, Haojie Yu, Li Wang "Ferrocene-based metal-organic framework for highly efficient recovery of gold from WEEE" *Chemical Engineering Journal* (2021) 410: 128360. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128360>.
- [18] Jiling Zhao, Chen Wang, Shixing Wang, Libo Zhang, Bing Zhang, "Selective recovery of Au(III) from wastewater by a recyclable magnetic Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄ nanoparticles with mercaptothiadiazole: Interaction models and adsorption mechanisms" *Journal of Cleaner Production* (2019) 236: 117605. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117605>.
- [19] Syed S. "Silver recovery aqueous techniques from diverse source: hydrometallurgy in recycling" *Waste Management* (2016) 50: 234-256.
- [20] Zinan Zhao, Meng Wang, Xuefeng Jiang, Ruwen Lv, and Chun Mao "Fe₃O₄ Nanoparticles Coated with Mesoporous Shells for Pb(II) Removal from Blood" *ACS Applied Nano Materials* (2022), 5(1): 249-258. DOI: 10.1021/acsnm.1c02739

- [21] Jiafeng He, Gao Song, Xinyue Wang, Ling Zhou, Jumei Li, "Multifunctional magnetic Fe₃O₄/GO/Ag composite microspheres for SERS detection and catalytic degradation of methylene blue and ciprofloxacin" *Journal of Alloys and Compounds* (2022) 893: 162226. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162226>.
- [22] Sarojini, S. Venkatesh Babu, N. Rajamohan, M. Rajasimman, Arivalagan Pugazhendhi, "Application of a polymer-magnetic-algae based nano-composite for the removal of methylene blue – Characterization, parametric and kinetic studies" *Environmental Pollution* (2022), 292(Part B): 118376. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118376>.
- [23] Jamil Elias, Magdalena Gizowska, Pierre Brodard, Roland Widmer, Yoram deHazan, Thomas Graule, Johann Michler, Laetitia Philippe "Electrodeposition of gold thin films with controlled morphologies and their applications in electrocatalysis and SERS" *Nanotechnology* (2012) 23: 2555705. DOI 10.1088/0957-4484/23/25/255705
- [24] Jieun Son, Jong-In Han, Yeongran Hong, Cafer T. Yavuz. "Energy-efficient electrochemical recovery of gold enabled by a thiourea-based electrolyte system" *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2023) 11(5): 111120. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111120>.
- [25] Pelin Altinkaya, Zulin Wang, Ivan Korolev, Joseph Humuyuni, Mika Haapalainen, Eero Kolehmainen, Kirsi Yliniemi, Mari Lundström "Leaching and recovery of gold from ore in cyanide-free glycine media" *Minerals Engineering* (2020) 158: 106610. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106610>.
- [26] Shanshan Li, Qin Jiang, Li Ge, Xiaoyu Yang, Hao Wang, Sujian Wu, Haodong Song, Zhiqing Zhang, Guanghui Shen, Xiaoyan Hou, Qiang Cui, "One-step electrodeposition of a novel gold nanoparticles/MoS₂-graphene nanocomposite based electrochemical sensor for simultaneous determination of tert-butylhydroquinone and butylated hydroxyanisole" *Microchemical Journal* (2024) 204: 111046. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111046>.
- [27] Kozaderov O.A., Vvedenskii A. V. "Voltamperometry of selective dissolution of Ag-Au alloys under conditions of solid phase-liquid phase mass transfer" *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface* (2013) 49(6): 724-733.