

## Tabla de contenido

Sistema $K_3[Fe(CN)_6]$ / NaCl para la Lixiviación de Oro .....	2
Estudio del Mecanismo de Biooxidación de Arsenopirita (FeAsS) por Acidithiobacillus thiooxidans Mediante Técnicas Espectroscópicas, Microscópicas e Impedancia Electroquímica .....	6



Sociedad Química de México, A.C.

*"La química nos une"*

## Trabajos estudiantiles

### Sistema $K_3[Fe(CN)_6]$ / NaCl para la Lixiviación de Oro

Gómez, Belli Omar<sup>1</sup>, Cortés Llamas Sara Angélica<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Guadalajara, Departamento de Químico, Blvd. Marcelino García Barragán #1421, Guadalajara, Jalisco, 44430, México.

<sup>2</sup> Universidad de Guadalajara, Departamento de Químico, Blvd. Marcelino García Barragán #1421, Guadalajara, Jalisco, 44430, México.

belli.brew@hotmail.com, sara.cortes@cucei.udg.mx

#### Resumen

En este trabajo se presenta un sistema de lixiviación libre de cianuro iónico, por el cual obtiene dicianoaurato de potasio  $K[Au(CN)_2]$  a partir de reactivos de baja toxicidad tales como NaCl, NaOH y  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; este último tiene la particular capacidad de actuar tanto como agente oxidante, como fuente de cianuros que contribuyen a la formación del complejo áurico para luego descomponerse en óxido de hierro. Posterior a la lixiviación el  $K[Au(CN)_2]$  fue purificado mediante la precipitación de las especies férricas al formar ferrocianuro férrico (azul de Prusia) y separar el NaCl e NaOH con extracción con metanol. El complejo  $K[Au(CN)_2]$  se caracterizó mediante análisis de masas, espectroscopia infrarroja y ultravioleta, haciendo una comparación con un espectro ultravioleta reportado anteriormente en la literatura.

#### Introducción

Los métodos de extracción y purificación conocidos hoy en día van desde la antigua refinación con amalgamas de mercurio hasta métodos más contemporáneos como lixivaciones con tiosulfatos, percloratos, tioureas y cianuraciones de los cuales algunos sistemas como las amalgamas y la cianuración suelen ser muy eficientes en la extracción y purificación, sin embargo tienen la gran desventaja de ser altamente tóxicos.

Mercurio	DL <sub>50</sub>	Cianuro	DL <sub>50</sub>
Inhalación	29 mg/m <sup>3</sup> · h	Inhalación	270 mg/m <sup>3</sup> · h
Ingestión	37 mg/Kg	Ingestión	7.9 mg/Kg

<sup>[1]</sup> Tabla 1. Índice de toxicidad Hg. <sup>[2]</sup> Tabla 2. Índice de toxicidad KCN.

Por otra parte los demás sistemas son amigables al medio ambiente, sin embargo son poco eficientes por su inestabilidad ante la variedad de componentes del mineral, lo cual se traduce en mayores costos.

<sup>[3]</sup> Recientemente en la Universidad de Guadalajara se ha estudiado un método por el cual se obtiene dicianoaurato de potasio  $K[Au(CN)_2]$  a través de una sistema de lixiviación libre de cianuro iónico, en el cual la única fuente de cianuro es el ferrocianuro de potasio  $K_3[Fe(CN)_6]$ , el cual posee gran estabilidad y es de baja toxicidad para el ser humano.

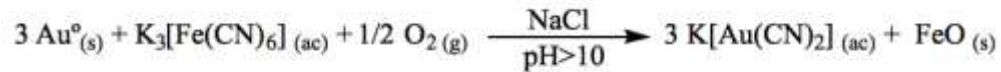
Complejo de Cianuro	DL <sub>50</sub>
$Ca_2[Fe(CN)_6] \cdot 11H_2O$	>5110 mg/kg
$Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$	>5110 mg/kg
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	3613 mg/kg
$K_3[Fe(CN)_6]$	3503 mg/kg

<sup>[4]</sup> Tabla 3. Índice de toxicidad KCN.

La seguridad de este método radica en el  $K_3[Fe(CN)_6]$ , ya que al estar en presencia de un electrolito fuerte como el NaCl, se favorecen la transferencia de ligante al actúa como intermediario en el transporte de electrones, permitiendo en consecuencia la formación del complejo  $K[Au(CN)_2]$  sin el desprendimiento de HCN.

### Metodología

El presente sistema de lixiviación es capaz de disolver oro metálico mediante una solución básica constituida principalmente por  $K_3[Fe(CN)_6]$  y NaCl de acuerdo a la siguiente reacción:



La solución lixivante se colocó en un vial junto con la muestra de oro obtenida en el tratamiento previo con  $HNO_3$  para posteriormente mantener el sistema en agitación a 800 rpm por 24 h a temperatura ambiente.



Figura 1. Solución lixivante.



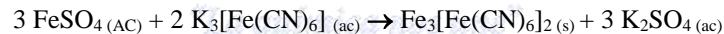
Figura 2. Solución a los 10 min de haber comenzado la lixiviación.



Figura 3. Solución al finalizar la lixiviación (relación Au/ $K_3[Fe(CN)_6]$  [1:4]).

<sup>[3]</sup> Este sistema presentó condiciones óptimas al añadir 100mL de solución lixivante 2M de NaCl, 0.02M de  $K_3[Fe(CN)_6]$ , pH=13.5 a 20 g de mineral con una concentración de  $50 g^{Au} / T^{mineral}$ , obteniendo rendimientos del 93.4% y 100% en un tiempo de 2h.

<sup>[5]</sup> Al finalizar el proceso de lixiviación la cantidad de  $K[Au(CN)_2]$  disuelto es menor a la cantidad de  $K_3[Fe(CN)_6]$  que queda sin reaccionar, por ello las especies de hierro se removieron mediante la formación del azul de Prusia al adicionar sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) de acuerdo a reacción:



Una vez que se generó el precipitado este se centrifugó y decantó, mientras que la solución remanente se llevó a sequedad para separar al complejo  $[Au(CN)_2]^-$  de las especies  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ , por lo cual se realizaron sucesivas extracciones con metanol anhidro.



Figura 4. Formación del  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ .



Figura 5.  $K[Au(CN)_2]$  puro.

Se llevaron a cabo tres técnicas de caracterización para comprobar la presencia del  $K[Au(CN)_2]$ , los cuales consisten en:

- Un análisis de masas para iones negativos que muestre el peso molecular del  $[Au(CN)_2]^-$  (fig.7).
- Un espectro infrarrojo para confirmar la presencia del triple enlace carbono-nitrógeno (fig.8).
- Un espectro ultravioleta que sirvió para comparar las transiciones electrónicas encontradas entre el compuesto purificado (fig.9) y un espectro reportado por la literatura (fig.10).

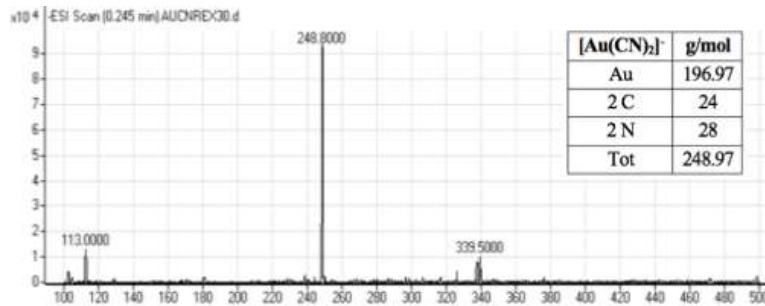


Figura 6. Espectro de masas negativo.

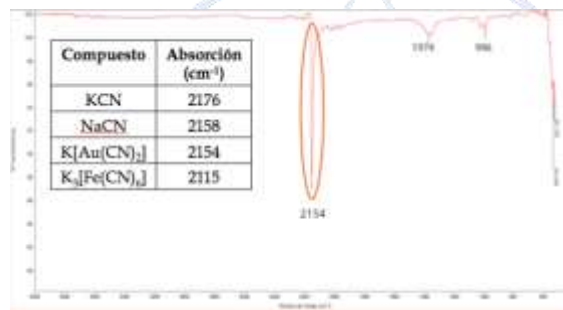


Figura 7. Espectro infrarrojo.

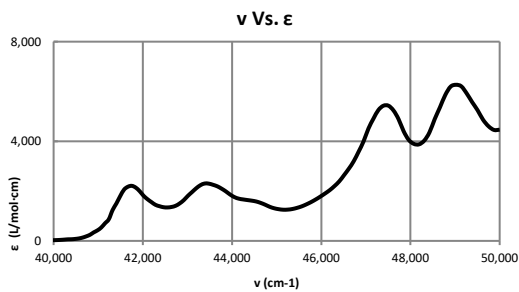
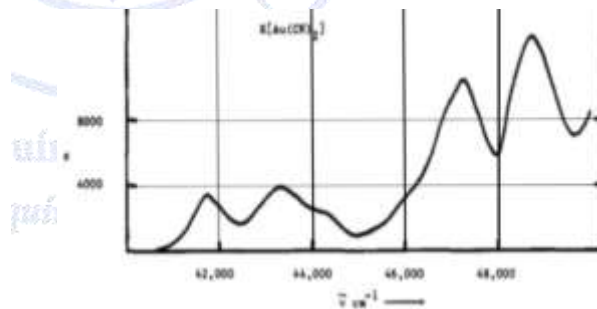


Figura 8. Espectro Uv experimental.



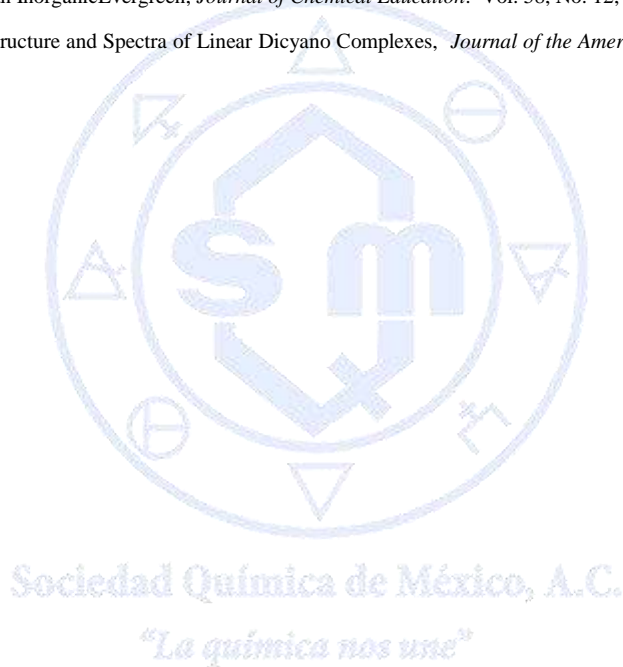
[6] Figura 9. Espectro Uv de referencia.

## Conclusiones

A través del sistema de lixiviación  $K_3[Fe(CN)_6]/NaCl$  se logró sintetizar, purificar y caracterizar el complejo  $K[Au(CN)_2]$  obtenido tradicionalmente por el método de cianuración. Como perspectiva para de este proyecto se plantea la elaboración de una práctica de laboratorio para estudiantes de licenciatura que cursan materias a fines a la química inorgánica.

## Referencias

1. Dr. Carlos A. Gotelli, Mercurio, Centro de investigaciones Toxicológicas, Buenosaires, Argentina, 2011, [www.paho.org](http://www.paho.org).
2. Agosto V. Ramírez, Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre, An. Fac. Med., Vol. 7, No.1, pp 54-61, 2010.
3. Daniel Flores Garcia, Lixiviación de oro con el sistema  $K_3[Fe(CN)_6]/NaCl$ , Guadalajara Jal.; Tesis de Licenciatura, Universidad de Guadalajara, 2015.
4. Dailey, R., Weissler, Monograph on Ferrocyanide Salts, Food and Drug Administration Report No. FDA/BF-79/28, Washington, D.C, 1978.
5. Andreas Ludl. PrussianBlue, an InorganicEvergreen, *Journal of Chemical Education*. Vol. 58, No. 12, p. 1013, December 1981.
6. W. Roy Mason. Electronic Structure and Spectra of Linear Dicyano Complexes, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 95, No. 11, p. 3573–3581, 1973.



## Trabajos profesionales

### Estudio del Mecanismo de Biooxidación de Arsenopirita (FeAsS) por *Acidithiobacillus thiooxidans* Mediante Técnicas Espectroscópicas, Microscópicas e Impedancia Electroquímica

#### Resumen

René Homero Lara Castro<sup>1</sup>, Hugo Ramírez Aldaba<sup>1</sup>, Jorge Vázquez Arenas<sup>2</sup>, Miguel Ángel Escobedo Bretado<sup>1</sup>, María Azucena González Lozano<sup>1</sup>, Patricia Ponce Peña<sup>1</sup>, Diola Marina Núñez Ramírez<sup>1</sup>, Ángel Rodríguez<sup>3</sup>, Gabriel Trejo<sup>4</sup>, Donato Valdez Pérez<sup>5</sup>, Fabiola Sagrario Sosa-Rodríguez<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidad Juárez del Estado de Durango

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

<sup>3</sup>CIACyT-Universidad Autónoma de San Luis Potosí

<sup>4</sup>CIDETEQ-Querétaro

<sup>5</sup>Instituto Politécnico nacional

<sup>6</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

lcrh75@ujed.mx

El proceso de biooxidación de arsenopirita por la bacteria sulfuro-oxidante *Acidithiobacillus thiooxidans* fue elucidado mediante técnicas espectroscópicas (Raman), microscópicas (SEM, AFM) y electroquímicas (voltamperometría cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica). Se encontró que la superficie de arsenopirita es progresivamente transformada a fases tales como azufre elemental, polisulfuros, fases tipo pirita y realgar. Este mecanismo ocurre mediante una interacción con la bacteria de tipo directo, de acuerdo al análisis de impedancia. Así mismo, la evolución de la biopelícula ocurre como células dispersas al inicio del proceso, seguido de la formación de micro-colonias, las cuales son progresivamente encapsuladas en una matriz de fases secundarias, proceso que modifica significativamente la reactividad de la arsenopirita.

#### Extenso

##### Introducción

La arsenopirita (FeAsS) es uno de los principales sulfuros minerales con importancia ambiental y tecnológica, ya que su oxidación genera especies solubles de arsénico (p.e.  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), efluentes ácidos (p.e.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y la liberación de metales con interés económico (p.e. Au, Ag). Este mineral es portador de metales a una escala íntima (p.e. en solución sólida o nano-inclusiones), por lo que ya no es rentable su explotación utilizando métodos convencionales, tales como la hidrometalurgia o pirometalurgia. Cabe mencionar que la República Mexicana contiene enormes yacimientos de arsenopirita aurífera, siendo uno de los principales productores de Au a nivel mundial [1]. Por tal motivo, es de interés particular para la República Mexicana el estudio del proceso biooxidativo de arsenopirita utilizando microorganismos con capacidad de atacar fases de azufre o hierro, tales como *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Acidithiobacillus ferrooxidans*, respectivamente, entre otros [2]. A la fecha, las bacterias más estudiadas son las ferrooxidantes (p.e. *A. ferrooxidans*), ya que presentan una importante capacidad de utilizar eficientemente el ciclo del  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en los sistemas de biolixiviación, limitando el estudio de las bacterias sulfurooxidantes tales como *A. thiooxidans* [2]. Sin embargo, las bacterias ferrooxidantes tienen una limitación importante, la cual se deriva de su incapacidad de biooxidar significativamente las fases secundarias de azufre (p.e.  $\text{S}^0$ ,  $\text{S}_n^{2-}$ ) y mantener en forma indirecta, el sistema de biolixiviación a un pH lo suficientemente ácido para mantener las especies de  $\text{Fe}^{3+}$  en forma soluble ( $\text{pH} < 3.0$ ), y no como precipitados de Fe (p.e.  $\text{FeOOH}$ ). Este tipo de precipitados limitan el acceso de las bacterias ferrooxidantes a la superficie de arsenopirita, lo cual hace indispensable la presencia y adecuado desempeño de bacterias sulfurooxidantes (*A.*



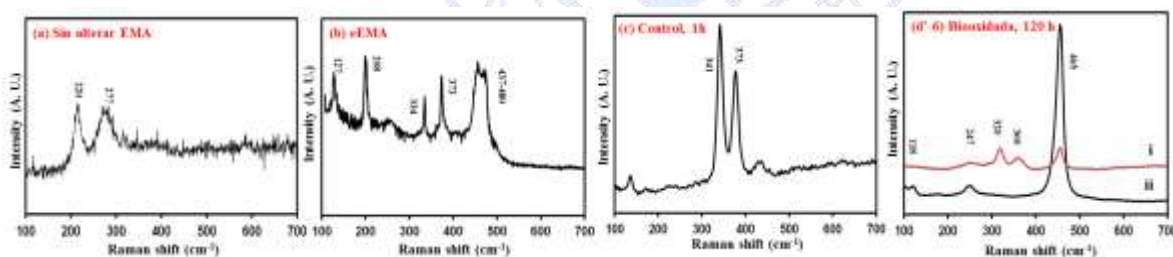
*thiooxidans*), asegurando el éxito del proceso de biolixiviación. El objetivo del presente trabajo fue estudiar el mecanismo de biooxidación de arsenopirita por *Acidithiobacillus thiooxidans*, elucidando el tipo de interacción bacteria-arsenopirita e identificando las etapas más importantes de este proceso mediante una combinación de técnicas espectroscópicas (Raman), microscópicas (AFM, SEM) y electroquímicas (espectroscopia de Impedancia Electroquímica, voltamperometría). Se considera que este tipo de información podría ayudar en un momento dado, a comprender mejor y optimizar el desempeño de bacterias sulfurooxidantes en sistemas de biolixiviación de arsenopirita, al describir de mejor manera el desempeño de *A. thiooxidans* (bacteria sulfurooxidante más importante) en presencia de cultivos mixtos (p.e. *A. thiooxidans* y *A. ferrooxidans*).

## Materiales y Métodos

Se utilizaron muestras de arsenopirita mineral provenientes de la región aurífera de Velardeña, Durango. Estas muestras fueron caracterizadas por SEM-EDS (Philips XL 30, EDAX-4i), espectroscopia de emisión de plasma con inducción de plasma por microondas (MP-AES-4100) y difracción de rayos X (XRD) para corroborar la pureza del mineral e identificar sus principales impurezas. Con este mineral, se obtuvieron láminas de arsenopirita (0.5 x 0.5 cm, con superficie pulida tipo espejo) las cuales fueron utilizadas para fabricar electrodos masivos de arsenopirita (EMA). Los análisis electroquímicos y la electrooxidación de EMA se realizó utilizando un potenciostato-galvanostato Biologic SP-150 y un sistema de tres electrodos con una barra de grafito (contraelectrodo), una referencia (SSE/650 mV vs SHE) y como electrodo de trabajo, el EMA. Los EMA electrooxidados (eEMA) se utilizaron durante los ensayos de biooxidación y control utilizando el medio ATCC # 125 para el desarrollo de *A. thiooxidans*. Se realizaron ensayos de biooxidación de arsenopirita utilizando eEMA inmersos en sistemas batch inoculados con y sin células de *A. thiooxidans* (ATCC # 19377) a temperatura ambiente y bajo agitación orbital durante 1, 12, 24, 48, 72, 120 y 240 h. Las superficies biooxidadas y control fueron analizadas mediante SEM, AFM, Raman, Voltamperometría cíclica y EIS. Mayores detalles acerca de este proceso, la forma de cultivar la bacteria y otros detalles metodológicos pueden consultarse en Ramírez-Aldaba et al. 2016 [3].

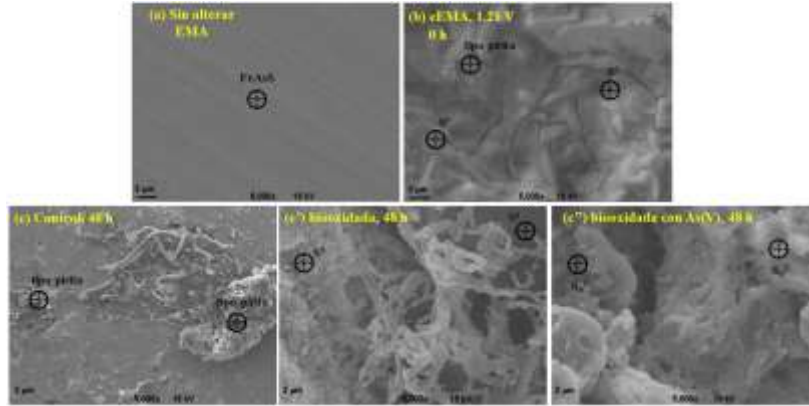
## Discusión de Resultados

La Figura 1 muestra los espectros Raman obtenidos para superficies control a 1 h (Fig. 1c) y biooxidadas a 120 h (Fig. 1d'-6). Para fines de comparación se muestran también los espectros obtenidos de las superficies sin alterar con los modos típicos de arsenopirita y eEMA con la presencia de fases secundarias de azufre ( $S_n^{2-}/S^0$ ) [3]. Estas fases de azufre permiten la biooxidación de arsenopirita por *A. thiooxidans* la cual necesita acceder a su fuente de energía ( $S_n^{2-}/S^0$ ).



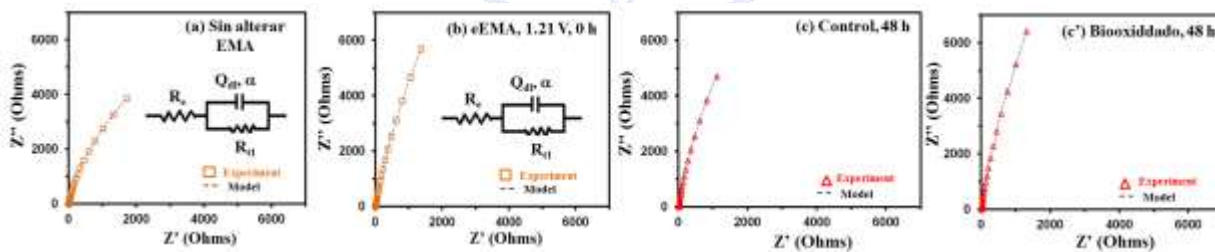
**Figura 1.** Espectros Raman obtenidos para las superficies EMA tratadas como sigue: sin alterar (a), eEMA (b), control a 1 h (c) y biooxidada a 120 h (d'-6). En la figura se muestran los modos de vibración principales.

Las superficies control mostraron en esencia el mismo tipo de fases secundarias tipo pirita, las cuales son refractarias y fueron acumulándose en función del tiempo. Por otro lado, se observó que a 120 h de biooxidación se presenta la formación de dos tipos de fases secundarias, las fases tipo  $S_n^{2-}$  y realgar ( $As_2S_3$ ), lo cual indica el rol dinámico de *A. thiooxidans* durante su interacción con arsenopirita a pesar de la presencia del arsénico en  $As_2S_3$ . La Figura 2 muestra la presencia y evolución de biopelículas de *A. thiooxidans* durante la biooxidación de arsenopirita (Fig. 1). Se puede apreciar como las biopelículas adquieren una estructura tipo micro-colonia a partir de 24-48 h de biooxidación (Fig. 2c'), mientras que este proceso se ve afectado hacia la formación de micro-colonias compactas en presencia de arsénico suplementario en el sistema (Fig. 2c''), lo cual es indicativo del estrés bacterial producido por la adaptación de la biopelícula al ambiente tóxico [3].



**Figura 2.** Imágenes de SEM obtenidas para EMA (a), eEMA (b), control a 48 h (c) y biooxidadas a 48 h con (c') y sin arsénico adicional en el sistema (c''). En la figura se ilustra el tipo de fases secundarias identificadas con EDS (10 análisis por punto).

La dinámica de la biopelícula que ocurre como células dispersas durante la formación incipiente de la biopelícula, hasta la formación de micro-colonias a tiempos mayores a 24-48 h es consistente con los resultados de análisis Raman (Fig.1), evidenciando la interacción dinámica entre *A. thiooxidans* y arsenopirita, lo cual se aprecia claramente respecto al control (Figs. 1c, 2c', 2c''). La Figura 3 muestra el análisis de EIS (diagramas de Nyquist) obtenido durante la caracterización de superficies EMA sin alterar (Fig. 3a), eEMA (Fig. 3b), control a 48 h (Fig. 3c) y biooxidada a 48 h (Fig. 3c') de ensayo. Este análisis sugiere la presencia de elementos resistivos en la interfase superficie (biopelícula)-solución, y una clara ausencia de elementos difusivos. Si se considera que típicamente las biopelículas de *A. ferrooxidans* interaccionan con los sulfuros minerales (p.e. pirita, calcopirita) en forma indirecta integrando elementos difusivos tipo Warburg; en el presente análisis su ausencia es indicativo de que la interacción entre *A. thiooxidans* y arsenopirita es directa [3, 4]. Este tipo de conclusiones es apoyado por los resultados del análisis del ajuste (parámetros del circuito equivalente propuesto, datos no mostrados) que indican como aumenta la resistencia de la interfase superficie-solución ( $R_{11}$ ), hecho que se intensifica para la superficie biooxidada (Fig. 3c'), sugiriendo que las transformaciones de la interfase con generación de fases secundarias (Fig. 1) ocurre de forma directa y con una estructura de la biopelícula tipo micro-colonias para tiempos intermedios y avanzados del proceso de biooxidación de arsenopirita (Fig. 2). Cabe señalar que durante el ajuste del circuito equivalente propuesto, se utilizaron elementos difusivos sin éxito, lo cual descarta la presencia de procesos difusionales significativos durante la interacción de *A. thiooxidans* con arsenopirita.



**Figura 3.** Diagramas de Nyquist para el análisis por EIS de superficies sin alterar (a), control a 48 h (b) y biooxidadas a 48 h (c'). En la figura se indica el tipo de circuito equivalente utilizado durante el análisis de los datos de EIS.

## Conclusiones

Se evaluó el mecanismo de biooxidación de arsenopirita por *A. thiooxidans* utilizando una combinación de técnicas espectroscópicas, microscópicas y electroquímicas. Se encontró que el mecanismo de biooxidación ocurre mediante contacto directo con transformaciones de la superficie hacia diferentes fases secundarias y con la presencia de células dispersas a tiempos iniciales y micro-colonias a tiempos mayores a 12-24 h de biooxidación. Estos resultados representan una mejor descripción del proceso de biooxidación de arsenopirita lo cual podría sustentar en un momento dado mejores aplicaciones de microorganismos lixiviantes en biominería.



## Referencias

1. Coll-Hurtado, A., Sánchez-Salazar, M. T. (2015). México: globalización y espacios mineros. BAETICA, (21).
2. Rohwerder, T, et al (2003). Bioleaching review part A. Applied microbiology and biotechnology, 63(3), 239-248.
3. Ramírez-Aldaba, et al (2016). Chemical and surface analysis during evolution of arsenopyrite oxidation by Acidithiobacillus thiooxidans in the presence and absence of supplementary arsenic. Science of The Total Environment, 566, 1106-1119.
4. Devasia, P., Natarajan, K. A. (2010). Adhesion of Acidithiobacillus ferrooxidans to mineral surfaces. International Journal of Mineral Processing, 94(3), 135-139.



Sociedad Química de México, A.C.

*"La química nos une"*