

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-
IZTAPALAPA.**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDIO PRELIMINAR PARA ESTABLECER
LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN REACTOR
TRIDIMENSIONAL, PARA RECUPERAR ORO Y PLATA
DE DISOLUCIONES PROVENIENTES DE LA
LIXIVIACIÓN DE MINERALES CON CIANURO.**

TESIS QUE PRESENTA EL
ING. QUÍMICO VICTOR ESTEBAN REYES CRUZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA SEPTIEMBRE DE 1998

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Esta tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán, en el área de Electroquímica de la división de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** de México, la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

AGRADECIMIENTOS

Ha transcurrido mucho tiempo desde que emprendí la labor de escribir este trabajo de investigación, al pasar de los días me he dado cuenta lo mucho que tengo que agradecer a la **Dra. Teresita Oropeza, Dr. Ignacio González, M en C. Margarita Miranda y Dr. Adrián Gil** por creer en mí, porque me ayudaron a comprender e interpretar los resultados de este trabajo y por la paciencia que me tuvieron en el proceso de aprendizaje. Agradezco la libertad que me dieron para desarrollar mis capacidades, me siento orgulloso de formar parte de esta gran familia Electroquímica.

También quiero agradecer a la **Dra. Ma. Teresa Ramírez, Dr. Alberto Rojas y Dr. Manuel Palomar** por su interés hacia este trabajo y por su valiosa ayuda en la construcción de diagramas Pourbaix, así como las valiosas discusiones respecto a diversos temas de este trabajo.

Agradezco ampliamente a los miembros del jurado **Dra. Mercedes T. Oropeza, Dr. Ignacio González, Dr. Marcos Monroy y Dr. Carlos Ponce de León** por sus comentarios y sugerencias hechos a este trabajo de tesis.

A mis amigos y profesores del Química por la amistad que siempre me brindaron. **Dr. Fernando Rojas, Dr. Antonio Campero, Celso, María Luisa, Marcos Esparza, Tere, Alberto, Manuel, Teresita, Margarita Miranda, Carlos, Ignacio, Ulises, Loe, Laurita, René Antaño, Soledad, Paty, Lulú, Rosario, Carmen Irma, Gaby, Evelia, Margarita, Alma, Victor, Martín, José Luis, Roel, Eliceo, Román, Arturo, Gilberto.**

Agradezco el apoyo que siempre me brindaron mis familiares; mi mamá **Micaela** a mis tías **Reina, Luisa, Lala, Catalina y Conchita**; a mi tío **Arturo** y a mis hermanos **Raúl, Verónica y Rocío.**

Quiero agradecer a la mamá de mi esposa, **Luisa Rodríguez** y sus hijos **Luis Abraham y David** por permitirme ser parte de sus vidas y el gran apoyo que me han brindado.

Agradezco mucho la paciencia, el apoyo y comprensión de mi amada esposa **Aurora**, que al igual que mi hija **Beatriz** me dieron la fortaleza para seguir adelante y cambiaron mi fatiga por calma y quietud.

Agradezco a Dios por darme me la oportunidad de tener una familia con quien compartir los logros obtenidos en esta etapa de mi vida.

RESUMEN

Uno de los procesos de extracción de oro y plata que utiliza la industria hidrometalúrgica es la lixiviación con cianuro. En la solución cianurada proveniente de la lixiviación existen otros metales como el cobre, el cual puede interferir en la disolución y recuperación selectiva de los metales preciosos. La etapa siguiente al proceso de extracción del oro y la plata, es la refinación o recuperación, para lo cual existen 2 métodos tradicionales: Cementación y Electrólisis. Este último sólo se ha utilizado en soluciones concentradas dado que presenta baja eficiencia de corriente con soluciones diluidas en reactores convencionales de electrodos planos. Hoy en día el proceso de electrólisis puede ser considerado como alternativa en la recuperación de oro y plata, de soluciones diluidas, gracias a las innovaciones de diseño (turbulencia y mayor área) que se han hecho en los reactores electroquímicos.

El trabajo que aquí se presenta corresponde al estudio preliminar del depósito electroquímico de oro y plata, que permita sentar los antecedentes para el diseño de un reactor electrolítico. Se determinaron los factores que influyen en el depósito de oro y plata en un baño cianurado con alto contenido de Cu(I) sobre diferentes sustratos (Au y Ti; Carbón Vítreo, Acero Inoxidable y Ti respectivamente); la utilización de diferentes sustratos nos permitió observar cómo se comporta el proceso de electrodo, en la interfase, metal-solución y finalmente elegir el más adecuado para el estudio de recuperación de Au(I) y Ag(I). Por otro lado, se obtuvo el coeficiente de difusión para el Au en baños cianurados, con el fin de tener uno de los parámetros de transferencia de masa, que permita hacer correlaciones matemáticas en el dimensionamiento de un reactor electroquímico. Por otra parte se estudiarán los procesos de oxidación que se presentan en las soluciones cianuradas provenientes de la lixiviación. Se establecerá que los iones cianuros pueden ser oxidados, sin necesidad de un gran sobrepotencial, debido a la reacción redox catalítica provocada por el Cu(II) formado *in situ*, durante la oxidación del Cu(I). Esto permite proponer, este tipo de reacción, como alternativa para aumentar la eficiencia de operación de un reactor electroquímico, aprovechando tanto la reacción catódica como la anódica. Finalmente, se realizó el depósito Electroquímico de Ag(I) en reactor tipo Batch con recirculación sobre un electrodo tridimensional de Carbón Vítreo Reticulado, para comprobar que la presencia de Cu(I) no interviene en el depósito selectivo de plata.

NOMENCLATURA

SIMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDAD
A	área del electrodo	cm^2
A_e	área específica del electrodo	cm^2/cm^3
C	concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución	mol / lt
C(0)	concentración de la especie electroactiva inicial	mol / lt
C(t)	concentración de la especie electroactiva en función del tiempo	mol / lt
C_Mⁿ⁺	concentración del catión	mol / lt
D	el coeficiente de difusión	$\text{cm}^2/\text{seg.}$
D_j	coeficiente de difusión de la especie j	$\text{cm}^2/\text{seg.}$
E	potencial	V
E_{i=0}	potencial de corriente nula	V
F	número de Faraday	A seg/mol
i_L	corriente límite	A
j	densidad de corriente	A/cm^2
j_{ads}	densidad de corriente de adsorción	A/cm^2
j_c	densidad de corriente capacitiva	A/cm^2
j_f	densidad de corriente faradaica	A/cm^2
j_{Lim}	densidad de corriente límite	A/cm^2
j_{Ti}	densidad total inicial	A/cm^2
k⁰	constante de velocidad	seg^{-1}
k_L	coeficiente de transporte de masa	m/seg
M	peso molecular	Kg/mol
n	número de electrones	adimensional
N_j	flujo de la especie j en solución	$\text{mol cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$
R	resistencia	ohm
R	constante de los gases ideales	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
t	tiempo	seg

T	temperatura	K
t_{oxd}	tiempo de pulso de oxidación	seg
u_j	Movilidad del ion j	cm ² V ⁻¹ seg ⁻¹
v	velocidad del electrolito	m/seg
V_e	volumen del electrodo	cm ³
V_R	volumen del reactor	cm ³
Z_j	carga de la especie j	adimensional

Letras griegas

ΔC_j	gradiente de concentración	mol/lit
Δφ	gradiente de potencial	V
φ	eficiencia de corriente	adimensional
η	sobrepotencial	mV
ν	viscosidad cinemática de la solución	m ² /seg
ρ	rendimiento espacio-tiempo	Kg/m ³ seg
τ_{red}	tiempo de respuesta	seg.
ω	velocidad angular de rotación	rpm.

Abreviaturas

CVR	Carbón Vítreo Reticulado
EC Catalítico	transferencia de electrones, reacción química catalizada
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica
ESC	Electrodo Saturado de Calomel
ppm	partes por millón
ppp	poros por pulgada
rpm	revoluciones por minuto
WDX	dispersión de rayos X

INDICE

RESUMEN.	I
NOMENCLATURA.	II
CAPÍTULO 1 Procesos de extracción y refinación de metales preciosos.	
1.1.- Importancia de la industria minera en México.	2
1.2.- Procesos hidrometalúrgicos de lixiviación para la obtención de metales preciosos.	2
1.3.- Etapas que se presentan en los procesos de refinación de metales preciosos.	3
1.3.1.- Adsorción en carbón.	5
1.3.2.- Resinas de intercambio iónico.	5
1.3.3.- Cementación.	5
1.3.4.- Electrólisis.	6
1.4.- Proceso electroquímico como alternativa para la separación y refinación de metales preciosos de una disolución cianurada proveniente de una lixiviación.	7
1.5.- Objetivo.	8
CAPÍTULO 2 REACCIÓN CATÓDICA.- Depósito eletroquímico de Au(I) y Ag(I) provenientes de un baño de lixiviación con cianuros.	
2.1.- Introducción.	12
2.2.- Estudio termodinámico de las disoluciones cianuradas que contiene Au(I).	14

2.3.- Estudio electrocinético del depósito electroquímico de Au(I) a partir de una disolución cianurada.	15
2.4.- Parte experimental.	16
2.4.1.- Celda.	16
2.4.2.- Soluciones electrolíticas.	17
2.4.3.- Electroodos y su preparación.	17
2.4.4.- Potenciostato.	17
2.5.- Estudio voltamperométrico.	18
2.5.1.- Resultados de voltamperometrías Au(I)/Au.	19
2.5.2.- Resultados de voltamperometrías Au(I)/Ti.	20
2.6.- Cronoamperometría de electrodo estacionario (Estado de difusión no estacionario).	22
2.6.1.- Cronoamperogramas en estado no estacionario Au(I)/Au.	23
2.6.2.- Cronoamperogramas en estado no estacionario Au(I)/Ti.	26
2.7.- Cronoamperometrías con disco rotatorio (Estado de difusión estacionario).	30
2.7.1.- Cronoamperogramas en estado estacionario Au(I)/Au.	31
2.7.2.- Cronoamperogramas en estado estacionario Au(I)/Ti.	33
2.8.- Estudio de la interferencia del Cu(I) en el depósito electroquímico de oro y/o plata.	37
2.8.1.- Depósito electroquímico de Au(I) en una disolución cianurada de Cu(I) sobre un sustrato de Ti.	37
2.8.1.1.- Condiciones experimentales.	37
2.8.1.2.- Resultados voltamperométricos Au(I)/Ti.	38
2.8.2.- Depósito electroquímico de Ag(I) en una disolución cianurada de Cu(I) sobre 3 sustratos diferentes (Carbón Vítreo, Acero Inoxidable y Ti).	39
2.8.2.1.- Condiciones experimentales.	39

2.8.2.2.- Estudio termodinámico de Ag(I) en medio cianurado.	39
2.8.2.3.- Resultados voltamperométricos.	40
2.9.- Conclusiones del capítulo.	45
CAPITULO 3 REACCIÓN ÁNODICA: Estudio de la oxidación electroquímica de Cu(I) en un baño en cianuración, de 3 sustratos de diferente material.	
3.1.- Introducción.	48
3.2.-Estudio termodinámico de las disoluciones cianuradas que contienen Cu(I).	48
3.3.- Estudio electrocinético de la oxidación electroquímica de la disolución cianurada de cobre.	50
3.4.-Parte experimental.	50
3.4.1.-Celda.	50
3.4.2.-Soluciones electrolíticas.	50
3.4.3.-Electrodos y su preparación.	51
3.4.4.-Potenciostatos.	51
3.5.- Estudio voltamperométrico.	52
3.5.1.-Resultados de voltamperometrías Cu(I)/Acero inoxidable.	52
3.5.2.-Resultados de voltamperometrías Cu(I)/Carbón Vítreo.	53
3.5.3.-Resultados de voltamperometrías Cu(I)/Ti.	54
3.6.- Estudio voltamperométrico cambiando el potencial de inversión.	57
3.7.- Estudio cronopotenciométrico de la disolución cianurada de Cu(I).	59
3.7.1.-Resultados Cronopotenciométricos.	59
3.8.- Electrólisis de la disolución cianurada de Cu(I).	63

3.9.- Conclusiones del capítulo.	64
CAPÍTULO 4 REACTOR ELECTROQUÍMICO.- Depósito de Ag(I) en un reactor electroquímico sobre un electrodo tridimensional de Carbón Vítreo.	
4.1.- Introducción.	67
4.2.- Importancia del área específica A_e en los electrodos tridimensionales.	68
4.3.- Planteamiento experimental.	69
4.3.1.- Reactor Batch con recirculación.	69
4.3.2.- Condiciones experimentales.	72
4.4.- Resultados del depósito de Ag(I) en un reactor tipo Batch con recirculación continua y compartimientos separados.	73
4.4.1.- Variación de la concentración de la especie electroactiva de plata.	73
4.4.2.- Microscopía electrónica de barrido.	75
4.4.3.- Estudio de dispersión de rayos X.	76
4.5.- Conclusiones del capítulo.	76
CONCLUSIONES GENERALES.	78
PERSPECTIVAS.	80
ANEXOS.	
Anexo A	81
A.1. Fundamentos teóricos.	81
A.1.1- Transporte de masa.	81
A.1.2.-Capa límite de Difusión - Convección.	83
A.1.3.- Corriente límite de Difusión - Convección.	84

A.1.4.- Factores que afectan la recuperación de iones metálicos.	85
A.1.5.- Importancia del área específica A_e en los electrodos tridimensionales.	86
Anexo B	87
B.1.- Estudio de especiación de oro en medio de cianuros.	87
B.2.- Estudio de especiación de plata en medio de cianuros.	87
B.3.- Estudio de especiación de cobre en medio de cianuros.	89
BIBLIOGRAFIA.	93

CAPÍTULO 1.- Procesos de extracción y refinación de metales preciosos.

INDICE:

1.1.- Importancia de la industria minera en México.

1.2.- Procesos hidrometalúrgicos de lixiviación para la obtención de metales preciosos.

1.3.- Etapas que se presentan en los procesos de refinación de metales preciosos.

1.3.1.- Adsorción en carbón.

1.3.2.- Resinas de intercambio iónico.

1.3.3.- Cementación.

1.3.4.- Electrólisis.

1.4.- Proceso electroquímico como alternativa para la separación y refinación de metales preciosos de una disolución cianurada proveniente de una lixiviación.

1.5.- Objetivo.

1.1.- Importancia de la industria minera.

México ocupa un lugar importante en la producción de metales, siendo el principal productor de plata en el mundo. Algunos de los principales propósitos que la industria minera del país toma en consideración con relación a la exploración de recursos de metales preciosos, son:

- 1) Realizar el adecuado tratamiento de las disoluciones provenientes de la extracción de metales preciosos, con el fin de optimizar sus recursos y contribuir en la disminución del impacto del medio ambiente, de las soluciones lixiviantes.
- 2) Proporcionar una fuente de metales preciosos en su estado más valioso, para que éstos sean utilizados en aplicaciones industriales, decorativas, médicas, comerciales y en investigaciones tecnológicas.

Por esta razón es de vital importancia desarrollar tecnologías propias que respondan a las necesidades particulares de la industria minera de hoy.

1.2.- Procesos hidrometalúrgicos de lixiviación para la obtención de metales preciosos.

En los procesos de lixiviación de minerales es necesario que el metal se disuelva u oxide a una especie complejada soluble, y que esta especie sea estable; la solución lixivante debe ser suficientemente oxidante para disolver el metal. Así, para realizar la lixiviación de un mineral se requiere de un agente acomplejante y un agente oxidante. En particular, los procesos hidrometalúrgicos para lixiviar oro y plata utilizan cianuro como el agente acomplejante y oxígeno como el agente oxidante (1). Se ha demostrado que una manera de incrementar esta disolución es mediante la adición de peróxido de hidrógeno; dado que se favorece la formación de las especies solubles (2). Además el peróxido de hidrógeno podría ser generado electroquímicamente *in-situ* por la reducción de oxígeno, si el potencial de reducción de la especie acomplejada es menor que el del oxígeno disuelto; quedando también la opción de utilizar peróxido de hidrógeno proveniente de una fuente externa.

Recientemente, se han realizado varios trabajos (3-10) que utilizan sistemas lixiviantes de halógenos (Cl^- , Br^- y I^-), sistemas de lixiviación de tiourea, sistemas de lixiviación de tiosulfato y sistemas de lixiviación amoniacal; todos estos estudios son alternativas a la lixiviación con

cianuro; sin embargo en la industria sigue predominando la lixiviación con cianuros por su alta selectividad y rendimiento.

MacArthur y Forrests (1890) fueron los primeros en desarrollar un proceso hidrometalúrgico (lixiviación) para la extracción de Au y Ag basado en el uso de una solución cianurada alcalina. En la química de extracción por soluciones cianuradas de oro y plata, existen otros metales los cuales están presentes en el mineral; el cobre es uno de estos metales que se encuentra en cantidades de hasta 100 veces más que los metales preciosos, esta alta concentración de cobre en el sistema lixivante puede influir en el proceso de recuperación de los metales principales. Por este hecho es indispensable elegir adecuadamente el tipo de transformación que deberá realizarse para eliminar en lo posible las interferencias de los metales no deseados

Para plantear una alternativa de separación y recuperación de los metales preciosos disueltos se analizará primeramente las etapas que se siguen en el procesamiento de soluciones de lixiviación con bajos valores de plata y oro.

1.3.- Etapas que se presentan en los procesos de refinación de metales preciosos.

Después de la lixiviación, los principales etapas para la recuperación de oro y plata están descritos en el diagrama de la figura 1, en donde se puede ver que después del proceso de lixiviación la solución sigue dos caminos: 1) la solución concentrada y 2) la solución diluida; ambas son tratadas hasta obtener una solución limpia concentrada, de la cual se puede realizar la recuperación de Au y Ag por cementación o por el método electrólisis.

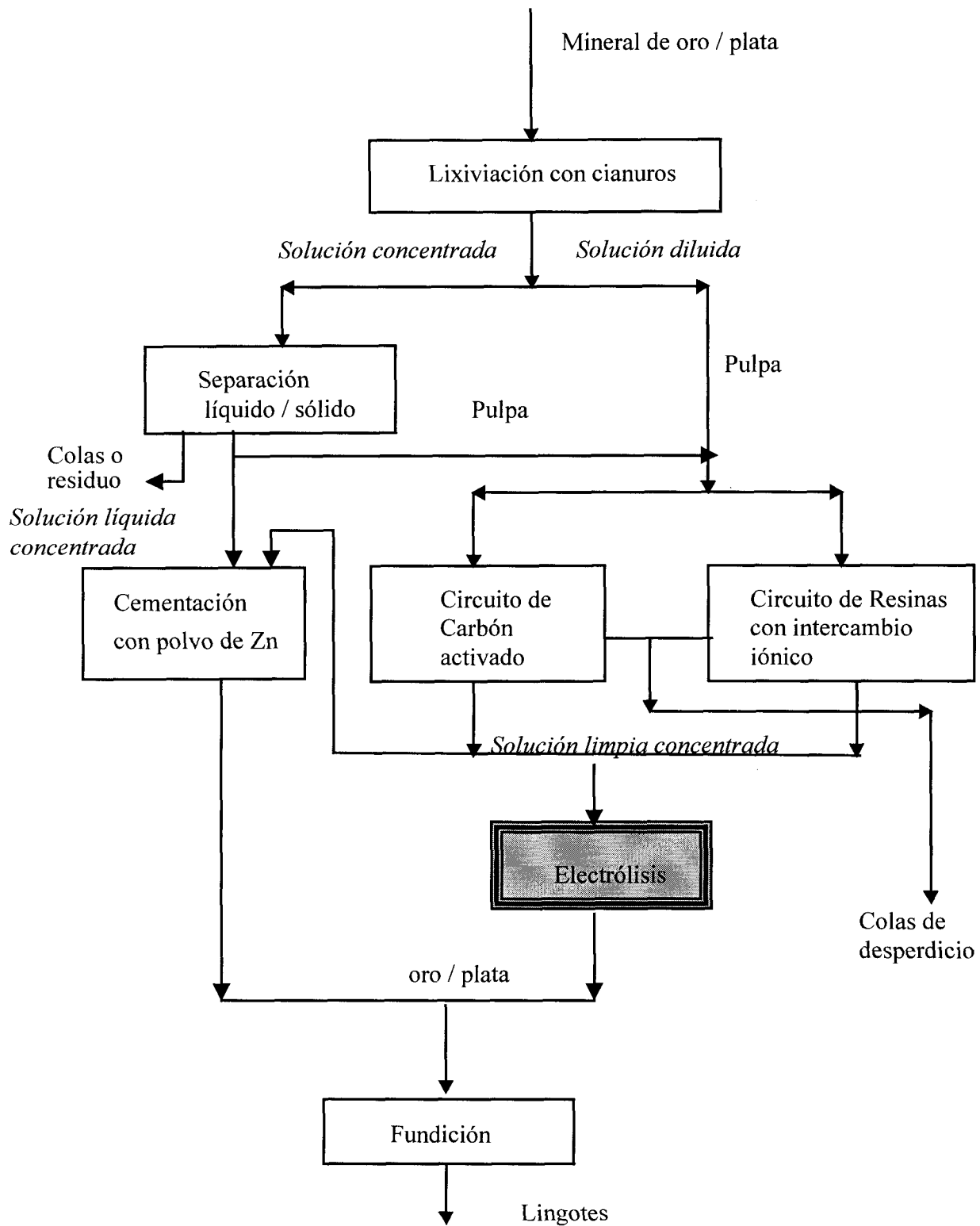


Figura 1.- Esquema de la recuperación de Au y Ag en medios cianurados (11).

Las etapas antes mencionadas son:

1.3.1.- Adsorción en carbón (1,11)

Este método consiste en adsorber los complejos cianurados de oro y plata sobre carbón activado para recuperar el metal, posteriormente se hace una elución (desorción de oro y plata del carbón activado mediante una solución caliente de NaOH-NaCN) y se obtiene una solución concentrada. Este método es atractivo para el tratamiento de pulpas, los cuales presentan dificultad en la separación sólido-líquido. El proceso de adsorción en carbón se realiza en columnas o en tanques, mediante 3 operaciones básicas:

- a).- Carga:** Adsorción de oro y plata disueltos sobre carbón.
- b).- Elución y reactivación:** Desorción de oro y plata del carbón para concentrar la solución; el carbón, después de la etapa de regeneración, se regresa a la etapa de carga.
- c).- Recuperación:** Electrodeposición o cementación del oro y plata.

1.3.2.- Resinas de Intercambio iónico (1,11).

La recuperación de metales de soluciones diluidas es factible por este método; se puede recuperar oro y plata a partir de pulpas, además permite eliminar la etapa de filtración que se requiere antes de la recuperación o refinación. Las unidades de proceso que se utilizan en este método son columnas de cama fluidizada o reactores de tanque agitado; involucrando también las 3 operaciones básicas que se realizan en la adsorción sobre carbón. Una de las desventajas de este método es el alto costo de las resinas.

1.3.3.- Cementación (1,11).

Los iones Au(I) y Ag(I) en solución concentrada son reducidos mediante la adición de Zn metálico en polvo, el proceso es extremadamente eficiente en la precipitación de oro. Por experiencia se sabe que este proceso presenta ciertos problemas como: pasivación del Zn metálico a bajas concentraciones de CN^- , alto consumo de Zn en caso de pasivación, impurezas en el Au y Ag metálicas y la imposibilidad de tratar pulpas.

1.3.4.- Electrólisis (11).

En el proceso electroquímico se lleva a cabo una transferencia de carga que tiene lugar en la interfase entre un conductor electrónico (metal) y un conductor iónico (solución). De esta forma las especies electroactivas, iones o moléculas, son oxidadas o reducidas sobre la superficie de un electrodo, el cual actúa como fuente o receptora de electrones (12). El proceso electroquímico por el cual se lleva a cabo la recuperación de oro y plata provenientes de un baño de lixiviación es el de depósito electroquímico (reducción). En este método se utilizan como unidades de proceso reactores electroquímicos los cuales son generalmente de dos tipos 1) reactores de forma cilíndrica (electrodo de cilindro rotatorio), donde los flujos de la solución van en ángulo recto al flujo de corriente y 2) reactores de forma rectangular donde los flujos de la solución van paralelos al flujo de la corriente (11). Los procesos electroquímicos en la hidrometalurgia presentan las siguientes ventajas:

- a) Recuperan oro y plata a partir de soluciones concentradas en su estado más valioso (sin impurezas).
- b) Transforman sustancias químicas para reutilizarlas o desecharlas cumpliendo normas ambientales. Este punto en particular se refiere a la oxidación anódica (13-22).

Las desventajas que presenta este proceso electroquímico son:

- a) Baja eficiencia de corriente con soluciones diluidas en celdas convencionales de electrodos planos, debido a que el proceso electroquímico se realiza en la interfase metal –solución y éste depende del área del electrodo.
- b) En el tipo de reactores que se utilizan convencionalmente, la eficiencia de recuperación de oro y plata decrece en concentraciones menores de 10 ppm o en concentraciones arriba de 154 ppm (solo para el oro) en solución (11). En concentraciones a bajo de 10 ppm de oro o plata, la eficiencia de recuperación decrece por que se requiere un aumento en la transferencia de masa. En concentraciones arriba de 154 ppm de oro, la eficiencia de recuperación decrece por que hay la competición de las reacciones de reducción del oxígeno y de la plata.

Generalmente es necesario un tratamiento previo a la electrólisis a fin de acondicionar las soluciones, lo que implica:

- ◆ Filtración.
- ◆ Incremento de la conductividad.
- ◆ Remoción de sólidos.
- ◆ Ajuste de pH.

El depósito de metales como un proceso electroquímico, involucra una serie de aspectos fundamentales que es necesario tomar en cuenta:

- 1.- Transporte de masa.
- 2.-Capa límite de Difusión - Convección.
- 3.- Corriente límite de Difusión - Convección.
- 4.- Factores que afectan la recuperación de iones metálicos:
 - a)El potencial de reducción.
 - b)El pH.
 - c) Reducción de oxígeno.
- 5.- Importancia del área específica A_e en los electrodos tridimensionales.

Los cuales serán tratados en el anexo A.

1.4.- Proceso electroquímico como alternativa para la separación y refinación de metales preciosos de una disolución cianurada provenientes de una lixiviación.

Actualmente, la utilización de procesos electroquímicos en la industria minera-metalúrgica responde únicamente a la necesidad de refinación de metales. Sin embargo, la Electroquímica tiene mucho más que ofrecer dentro de los procesos de separación, obtención y refinación de metales. A partir de los años sesenta, la Ingeniería Electroquímica cobró gran importancia. De sus aportaciones más importantes están:

- 1) El desarrollo de nuevos materiales para los electrodos de trabajo, con el fin de disminuir los consumos de energía y/o disminuir los problemas de corrosión.
- 2) Diversas propuestas en el tipo de geometría de electrodos y contenedores, para optimizar la corriente y la distribución de potencial.
- 3) La utilización de los balances de masa y carga acoplados, para proponer modelos de funcionamiento con base a los ya descritos en Ingeniería Química.
- 4) La utilización de electrodos tridimensionales que ofrecen altas relaciones área/volumen, esto como alternativa al tratamiento de disoluciones con bajas concentraciones de especie activa (23).

La ingeniería electroquímica conjunta una serie de conocimientos de Electroquímica fundamental y de Ingeniería Química; por lo que el estudio de la recuperación de Au(I) y Ag(I) bajo esta disciplina asegura la aplicación de métodos interdisciplinarios, como la Química Analítica y el estudio de procesos de depósito a partir de soluciones diluidas.

La utilización de un reactor electroquímico después del proceso de lixiviación, que permita la recuperación de metales preciosos (oro y plata) que se encuentran en concentraciones a bajo de 10 ppm y con un alto contenido de cobre (más de 6000 ppm) , mediante el uso de electrodos tridimensionales representa un avance tecnológico con respecto a las técnicas usadas en la actualidad. El estudio aportará nuevas respuestas a la problemática que la industria hidrometalúrgica afronta, con respecto a la optimización de los procesos de recuperación de metales.

1.5.- OBJETIVO

Estudio del depósito electroquímico de oro y plata como proceso posterior a la lixiviación cianurada en presencia de Cu (I).

El trabajo que aquí se presenta corresponde entonces, a la utilización de una metodología de estudio que permite sentar los antecedentes para el diseño y optimización de un reactor electrolítico. Al estudiar la parte catódica, será posible identificar los fenómenos involucrados en

la recuperación de metales preciosos y respecto a la parte anódica, se pretende estudiar las posibles reacciones que se presenten.

Se utilizará una membrana catiónica para separa los compartimentos del reactor electroquímico, lo cual permitirá en el proceso de electrólisis:

- 1.- La reacción anódica no interfiere con la reacción catódica.
- 2.- Una alta selectividad de un ion. Paso únicamente de cationes (K^+) del anolito al catolito.
- 3.- Un bajo transporte de solventes y otras moléculas neutras.
- 4.- Estabilidad química de reactantes, productos y electrolito.
- 5.- Una alta conductividad iónica.
- 6.- Mantenimiento del rendimiento a alta densidad de corriente.

El principal interés de este trabajo es el depósito electroquímico de oro y plata presentes en medios cianurados con alto contenido de cobre, para lo cual se realizó el estudio de la reducción de las especies soluble de oro y plata sobre diferentes sustratos. Este estudio corresponde a la reacción catódica de una celda electrolítica y es presentado en el Capítulo 2 de éste trabajo.

CAPÍTULO 2 REACCIÓN CATÓDICA.- Depósito electroquímico de Au(I) y Ag(I) provenientes de un baño de lixiviación con cianuros.

INDICE:

- 2.1.- Introducción.**
- 2.2.- Estudio termodinámico de las disoluciones cianuradas que contiene Au(I).**
- 2.3.- Estudio electrocinético del depósito electroquímico de Au(I) a partir de una disolución cianurada.**
- 2.4.- Parte experimental.**
 - 2.4.1.- Celda.**
 - 2.4.2.- Soluciones electrolíticas.**
 - 2.4.3.- Electrodo y su preparación.**
 - 2.4.4.- Potenciostato.**
- 2.5.- Estudio voltamperométrico.**
 - 2.5.1.- Resultados de voltamperometrías Au(I)/Au.**
 - 2.5.2.- Resultados de voltamperometrías Au(I)/Ti.**
- 2.6.- Cronoamperometría de electrodo estacionario (Estado de difusión no estacionario).**
 - 2.6.1.- Cronoamperogramas en estado no estacionario Au(I)/Au.**
 - 2.6.2.- Cronoamperogramas en estado no estacionario Au(I)/Ti.**
- 2.7.- Cronoamperometrías con disco rotatorio (Estado de difusión estacionario).**
 - 2.7.1.- Cronoamperogramas en estado estacionario Au(I)/Au.**
 - 2.7.2.- Cronoamperogramas en estado estacionario Au(I)/Ti.**
- 2.8.- Estudio de la interferencia del Cu(I) en el depósito electroquímico de oro y/o plata.**
 - 2.8.1.- Depósito electroquímico de Au(I) en una disolución cianurada de Cu(I) sobre un sustrato de Ti.**
 - 2.8.1.1.- Condiciones experimentales.**
 - 2.8.1.2.- Resultados voltamperométricos Au(I)/Ti.**
 - 2.8.2.- Depósito electroquímico de Ag(I) en una disolución cianurada de Cu(I) sobre 3 sustratos diferentes (Carbón Vítreo, Acero Inoxidable y Ti).**

2.8.2.1.- Condiciones experimentales.

2.8.2.2.- Estudio termodinámico de Ag(I) en medio cianurado.

2.8.2.3.- Resultados voltamperométricos.

2.9.- Conclusiones del capítulo.

2.1.- Introducción

En el proceso de obtención de oro y plata, la lixiviación es una de las principales etapas ya que gracias a ella se puede disolver a los metales del mineral correspondiente. En la industria hidrometalúrgica se tienen soluciones lixiviantes cianuradas diluidas de oro, plata y otros metales como el cobre el cual se encuentra en alta concentración. Después de realizar el proceso de extracción del oro y la plata viene el proceso de refinación o recuperación; para lo cual existen 2 métodos tradicionales, como ya se mencionó en el capítulo anterior: Cementación y Electrólisis. El cobre puede influir en la recuperación selectiva de oro y la plata, si éste se deposita sobre el sustrato.

Cabe mencionar que la Electrólisis sólo se utiliza en soluciones concentradas de oro y plata. Hasta antes de 1950 la desventaja que presentaba el proceso electroquímico era la baja eficiencia de corriente con soluciones diluidas en reactores convencionales de electrodos planos, hoy en día el proceso electroquímico es considerado como un estándar en la recuperación de oro y plata de soluciones lixiviantes concentradas de estos metales, gracias a las innovaciones (turbulencia y mayor área) que se han hecho en los reactores electroquímicos **(11)**.

El depósito electroquímico de cualquier especie requiere de un estudio electrocinético de la solución y el sustrato a utilizar. Con respecto al depósito de oro y plata en medios cianurados, se han realizado varios trabajos **(24-28)** en los cuales se estudia cómo se realiza el depósito de oro y plata en concentraciones altas (del orden de 21gr/lit) de Au y Ag sobre los sustratos de Au, Ag y Pt. Los trabajos también incluyen el estudio de las especies predominantes de Au(I) ó Ag(I) en solución, así como los procesos que se presentan al reducir y oxidar las especies.

En esta investigación se realizará el estudio del depósito electroquímico en concentraciones de 2 gr/lit de Au (I) en sustratos de diferentes materiales. La concentración de Au(I) aquí usada no corresponde a un proceso de lixiviación, la cual es de 0.15 gr/lit máximo, pero nos permitirá establecer las condiciones de trabajo de las técnicas electroquímicas y observar el comportamiento de los diferentes sustratos. Con esta concentración se pretende

establecer los procesos de reducción de la especie cianurada de Au(I). Este estudio se realizará mediante técnicas de microelectrólisis donde la relación área - volumen es tan pequeña, que las perturbaciones en la interfase no cambian la concentración de la solución. De esta manera es posible continuar con el estudio del depósito por largos tiempos, sin tener cambios considerables en la concentración de las especies electroactivas. Por otra parte, el estudio realizado para el Au(I) proporciona la evidencia de que los procesos adsorptivos presentes en el medio cianurado, permitiendo observar los procesos de reducción de oro. Haciendo la consideración de que el proceso de adsorción de las especies cianuradas de plata es semejante al proceso de adsorción en el oro, se realizará el estudio mediante técnicas de microelectrólisis del depósito electroquímico de Ag(I) en concentraciones similares a las que proviene de la lixiviación industrial: cianuros (0.011 gr/lit) y un alto contenido de Cu(I), más de 6000 ppm.

El movimiento de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo constituye la base de los procesos electroquímicos. Generalmente se busca que todo el proceso esté controlado por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo, es decir por el transporte de masa, ya que de esta forma se alcanza una mayor conversión del reactivo bajo ciertas condiciones hidrodinámicas. El transporte de masa es especialmente importante cuando la concentración de la especie electroactiva es baja, como sucede con las soluciones de lixiviación de metales preciosos.

La ecuación del transporte de masa a través de un plano orientado perpendicularmente a la dirección de la especie electroactiva que se está moviendo es:

$$N_j = -Z_j u_j F C_j \nabla \Delta \phi - D_j \nabla C_j + v C_j \quad \text{Ec. [2.1.1]}$$

Esta ecuación tiene tres diferentes mecanismos de transporte de masa para un proceso electroquímico:

- a) Migración (primer término de la derecha), es el movimiento de las especies cargadas debido a un gradiente de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo. Este es el mecanismo responsable del flujo de carga a través del electrolito.
- b) Difusión (segundo término de la derecha), es el movimiento de las especies debido a diferencias de concentración.

c) Convección (tercer término de la derecha), es el movimiento de la especie originado por un gradiente de velocidad. Hay dos tipos de convección: la natural, que es causada por diferencias de temperatura, presión ó la densidad, y la convección forzada en la cual se induce el movimiento del electrodo o del electrolito.

Las condiciones propias de un baño de lixiviación tienen un exceso de CN^- , siendo éste el electrolito soporte. Al tener un exceso de electrolito soporte, se asegura que la migración de la especie electroactiva no participe en el transporte de materia, de manera que el transporte de masa de la especie electroactiva se lleva a cabo por difusión, convección o por la combinación de ambos (difusión - convección). De los dos mecanismos de transporte que quedan de la Ec. 2.1.1 se puede mantener constante la convección al controlar las condiciones hidrodinámicas de la solución, dejando de esta forma sólo la difusión como proceso limitante del transporte de masa.

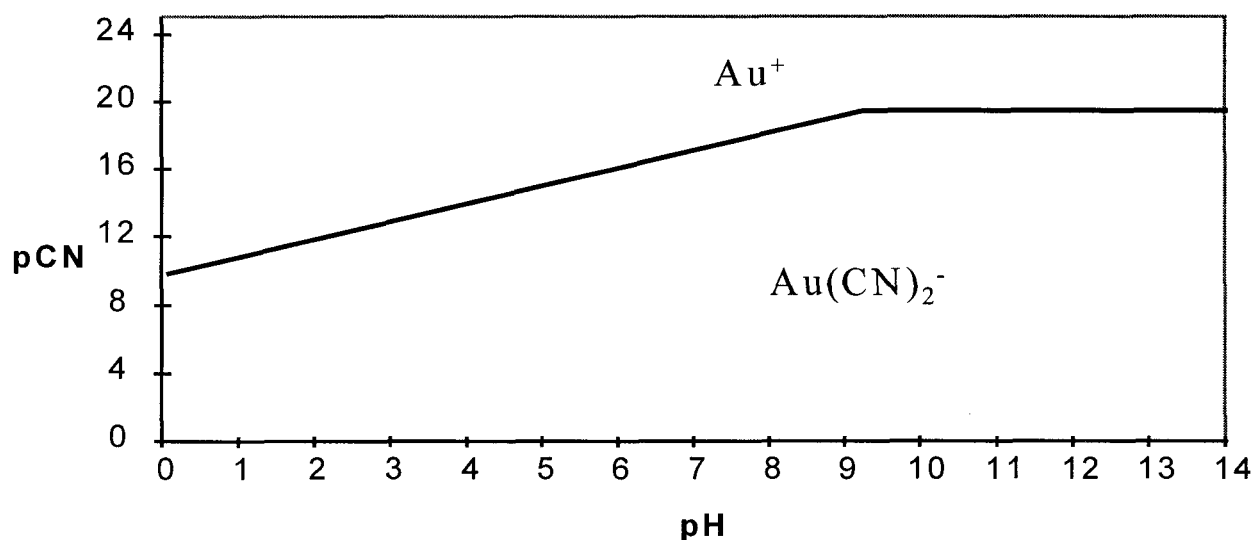
El principal interés en el depósito electroquímico de oro o plata es identificar el intervalo de potencial donde se tiene el control de transporte de masa limitado por difusión, por que aquí la relación de la transferencia de carga es tan rápida que la concentración en solución de la especie cerca de la superficie es insignificante. Esto indica que toda la especie de oro ó plata junto al sustrato se está depositando.

Como primera etapa se realizó un estudio termodinámico de la disolución cianurada para las especies de oro, y de esta manera poder ubicar el valor de potencial en el cual se pueden presentar los procesos de reducción.

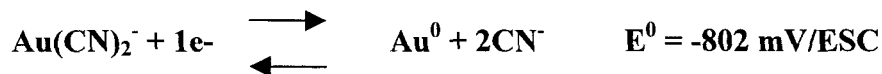
2.2.- Estudio termodinámico de las disoluciones cianuradas que contienen Au(I):

Con el fin de establecer la naturaleza de las especies químicas del Au(I) presentes en el sistema del baño cianurado, se realizó el estudio termodinámico tomando para ello la información necesaria de la literatura (29-31), es decir, las constantes de formación de los complejos para el Au con OH^- , CN^- y la constante de acidez del HCN. Con estos datos se construyó el diagrama de zonas de predominio de las especies solubles conforme a la metodología propuesta por A. Rojas Hernández y colaboradores (32) (diagrama 1) (Anexo B.1).

Diagr. 1 Zonas de predominio de las especies solubles del Au(I).



Este diagrama fue realizado para las especies solubles del oro y nos muestra sólo dos especies: Au^+ y $\text{Au}(\text{CN})_2^-$; también se observa que la línea de pCN que marca las zonas de predominio de las especies de Au(I) varía con el pH de 0 a 9.21 y a partir de aquí se mantiene constante (esta línea corresponde a los log de la K de formación de los complejos de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$). Bajo las condiciones experimentales de $\text{pH} = 10.5$ y $\text{pCN} = 1$ se tiene que la especie predominante es la de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Entonces, la reacción de reducción del Au(I), en los medios considerados puede representarse de la siguiente manera:



2.3.- Estudio electrocinético del depósito electroquímico del Au(I) a partir de una disolución cianurada:

En esta parte se pretende:

- a) Determinar los factores que influyen en el depósito electroquímico de oro en un baño cianurado sobre dos diferentes sustratos (Au y Ti). La utilización de dos sustratos nos permitirá observar como se comporta el proceso de electrodo metal-solución y finalmente elegir el más adecuado para la recuperación del Au.

b) Obtener el coeficiente de difusión para el Au en baños cianurados cuyas concentraciones son $[\text{Au}(\text{CN}_2^-)] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{CN}^-] = 0.1 \text{ M}$, con el fin de tener uno de los parámetros de transferencia de masa que permita hacer correlaciones matemáticas en el dimensionamiento de un reactor electroquímico.

2.4.-Parte experimental :

Se describe el conjunto de condiciones e instrumentos de trabajo para el estudio de depósito individual de Au(I) en disolución cianurada.

2.4.1.- Celda :

En la realización de este trabajo se utiliza una celda (Fig 1) fabricada con vidrio Pyrex de 150 ml de capacidad, diseñada para trabajar en atmósfera inerte y con doble pared para la regulación de temperatura. Esta celda tiene 5 entradas, 3 para los electrodos (trabajo, auxiliar y referencia), 1 para entrada de nitrógeno y la restante para el control de la temperatura del sistema de estudio.

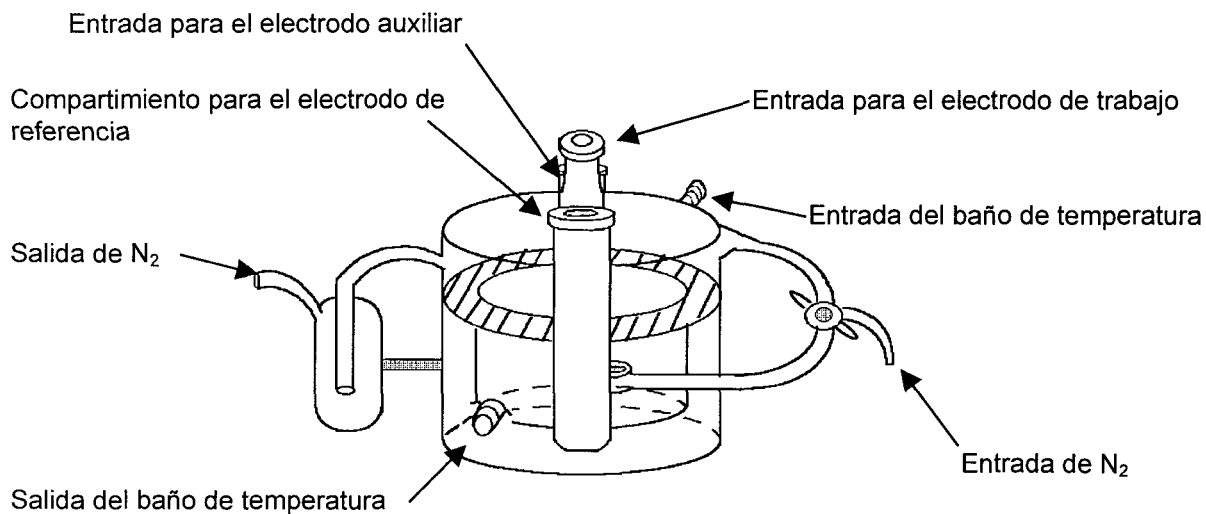


Fig. 1 Celda de trabajo

2.4.2.- Soluciones electrolíticas :

Las soluciones utilizadas se preparan a partir de agua desionizada y se utilizan reactivos de grado analítico. La siguiente tabla muestra las soluciones utilizadas:

Concent.	[KAu(CN) ₂]	[KCN]
mol/lit	0.01	0.1

La solución electrolítica se mantuvo a T=25 °C, un pH= 10.5 y fue desoxigenada con nitrógeno durante 10 min antes de realizar experimentos, el nitrógeno pasa primeramente por una solución de pirogalol, posteriormente el flujo N₂ se mantuvo sobre la solución.

2.4.3.- Electrodo y su preparación :

El sistema consta de 3 electrodos: electrodo de trabajo, auxiliar y de referencia. Se utilizan dos sustratos como electrodos de trabajo: una punta de disco rotatorio de Au (de pureza 99.999% y un área geométrica de 0.03 cm²) y otra de Ti (de pureza 100% determinado con un Texas Nuclear metalúrgico con fuente de Cd109 y Fe55, y área geométrica de 0.07 cm²). La superficies de Au y Ti fueron pulidas a espejo con polvo de alúmina (tamaño de partícula 0.3 μm) ; después de enjuagar con agua, los electrodos se someten a una vibración ultrasónica con el fin de remover las trazas de alúmina y grasas para finalmente enjuagarse con agua desionizada. El electrodo auxiliar es una barra de grafito de área 50 veces más grande que el electrodo de trabajo que quedó justo enfrente de este último. El electrodo de referencia es un calomel saturado (ESC) el cual se introdujo en un capilar de Luggin; todos los potenciales en este trabajo están dados con respecto a este electrodo de referencia.

2.4.4.- Potenciostato:

Se utiliza un Potenciostato de la marca EG&G, modelo PARC 273 cuya potencia es de 100 watts. Las técnicas utilizadas se manejan a través del software M270 de la misma compañía.

2.5.- Estudio voltamperométrico.

La voltamperometría es un método potencioestático donde se impone una variación lineal de potencial al electrodo y se determina la corriente correspondiente, obteniéndose directamente la curva corriente-potencial. La voltamperometría aporta una primera información acerca del proceso de electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en que se desarrolla (33). Esta técnica electroquímica la utilizaremos para identificar el potencial donde se lleva a cabo la reducción de la especie electroactiva cianurada de oro.

De esta manera se pretende identificar los intervalos de potencial en los cuales se depositará $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre oro y $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre titanio, con el fin de determinar el sobrepotencial electrocristalización necesario para iniciar un depósito sobre un sustrato diferente al oro y el sobrepotencial electrocristalización para el depósito masivo de oro en medios cianurados.

Primeramente se realizaron voltamperometrías cíclicas con el electrolito soporte sobre las mismas superficies (Au y Ti), para observar cual es la contribución a la corriente de los procesos que se efectúan en estos sustratos, en el intervalo de potenciales a estudiar. Posteriormente se llevaron a cabo los estudios experimentales en presencia de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ con el fin de establecer el intervalo de potencial donde se reduce $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ a Au^0 sobre los electrodos de trabajo (Au y Ti), y la consecuente oxidación de Au en el medio cianurado. Las voltamperometrías se realizaron a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

2.5.1.- Resultados de voltamperometrías Au(I)/Au.

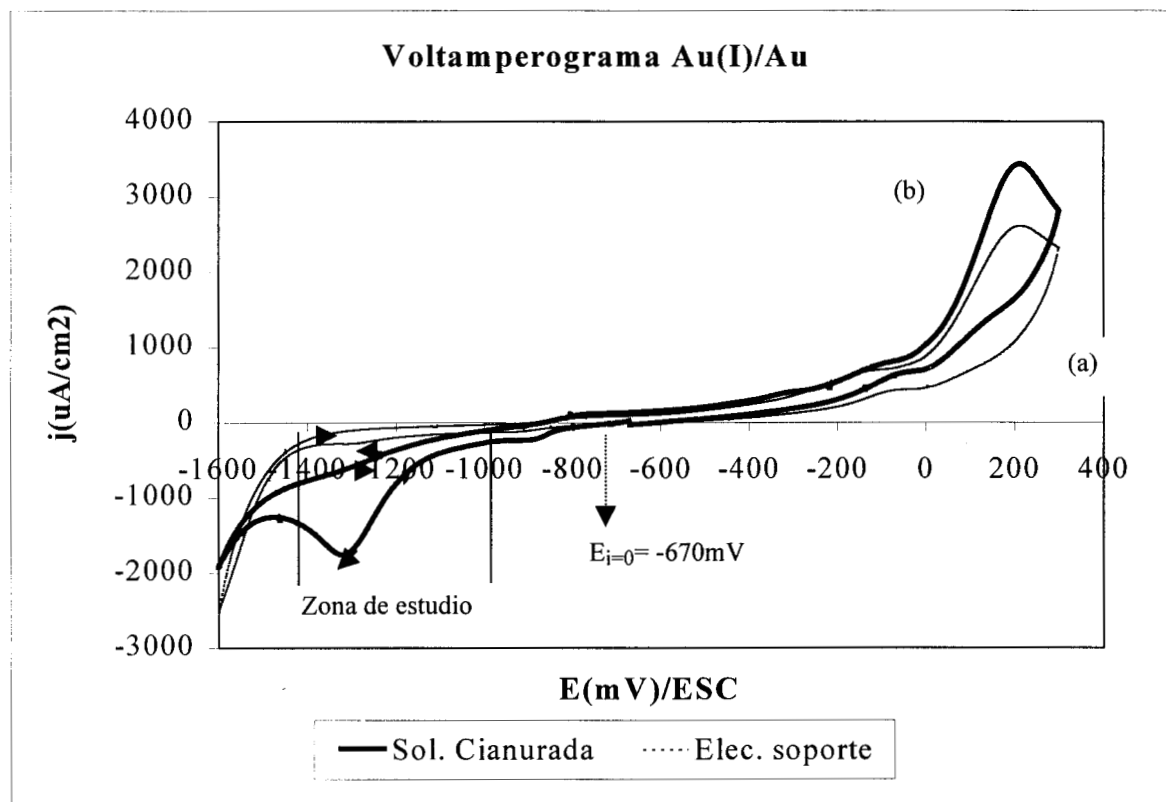


Fig. 2 Voltamperograma de barrido triangular obtenido sobre un electrodo de oro ($A=0.03\text{cm}^2$), en una solución que contiene KCN 0.1M a $\text{pH}=10.5$ $v=50\text{mV/seg}$. a) ausencia de Au(I), b) Au(I) 0.01 M.

La fig. 2 muestra el voltamperograma del electrolito soporte (curva a) y el voltamperograma con la especie electroactiva $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, realizados sobre el sustrato de oro. En el voltamperograma con electrolito soporte se observa un proceso de reducción en el intervalo de potencial $E=-800\text{mV/ESC}$ a $E=-1600\text{mV/ESC}$ y en los potenciales ánodos un pico de oxidación correspondiente a la disolución del sustrato de oro $E=200\text{mV/ESC}$. Del voltamperograma que tiene la especie cianurada de oro (curva b) se puede identificar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ a Au^0 , este intervalo es $E=-800\text{mV/ESC}$ a $E=-1380\text{mV/ESC}$; observándose dos picos de reducción: un pico pequeño en $E=-900\text{mV/ESC}$, que correspondería a una especie cianurada de oro adsorbida (34); y otro pico, más grande en $E=-1320\text{mV/ESC}$, correspondiente al depósito masivo de oro; hacia los potenciales ánodos se observa sólo el pico de oxidación del oro a $E=200\text{mV/ESC}$. De la figura 2 en general

se puede observar que el electrolito soporte no influye en la reducción de la especie de Au(I) sobre el electrodo de oro. El intervalo de potencial $E=-1300\text{mV/ESC}$ a $E=-1380\text{mV/ESC}$ es donde probablemente se tiene el mecanismo de transferencia de masa limitado por difusión y que hacia los potenciales ánodicos se observa la oxidación de Au en ambos barridos, siendo el pico de oxidación de oro mayor para el caso de la solución con especie electroactiva de oro, debido a la presencia mayor de oro en la superficie.

2.5.2.- Resultados de voltamperometrías Au(I)/Ti.

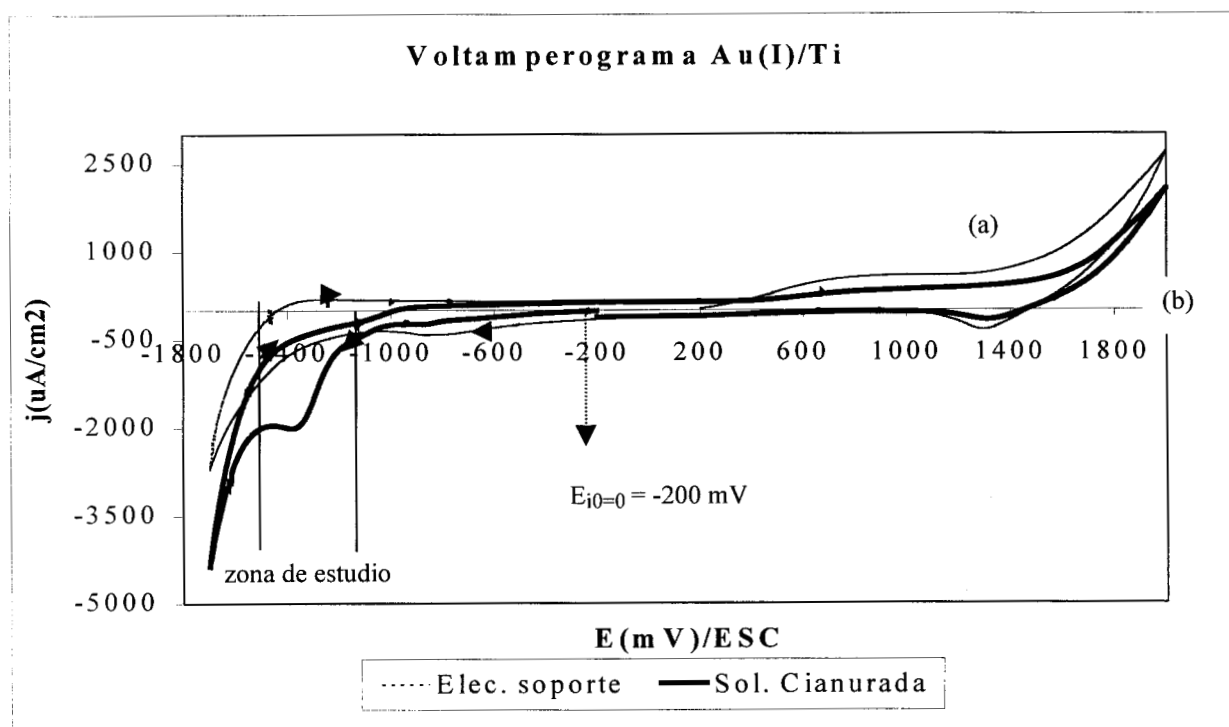


Fig. 3 Voltamperograma de barrido triangular obtenida sobre una superficie de Ti ($A=0.07\text{cm}^2$), en una solución que contiene KCN 0.1M, $\text{pH}=10.5$, $v=50\text{ mV/seg.}$ a) solución con el electrolito soporte, b) solución con Au(I) 0.01M

De manera similar la figura 3 muestra el voltamperograma del electrolito soporte (curva a) y el voltamperograma con la especie electroactiva $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (curva b), realizados sobre el electrodo de Ti. En el voltamperograma del electrolito soporte, se puede observar la presencia de procesos de reducción y oxidación el medio. El voltamperograma de la solución que contiene la

especie cianurada de oro muestra que el intervalo de potencial donde se está llevando a cabo la reducción de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ a Au^0 está comprendido entre: $E = -500\text{mV/ESC}$ a $E = -1500\text{ mV/ESC}$, observándose en la región catódica dos picos de reducción, un pico pequeño en $E = -900\text{mV/ESC}$ que podría ser indicativo de una especie cianurada de oro adsorbida y otro pico más grande en $E = -1380\text{mV/ESC}$ correspondiente al depósito masivo de oro sobre el sustrato de Ti. Cuando el barrido de potencial se hace en la región anódica, se observa la oxidación del oro que se depositó en el barrido catódico. De los voltamperogramas de la figura 3, se puede observar que el electrolito soporte debería contribuir a la respuesta en densidad de corriente en potenciales donde se identifica el depósito del oro, sin embargo, la densidad corriente capacitiva disminuye por la presencia de la especie cianurada de oro, lo cual podría indicar nuevamente que se tienen procesos de adsorción diferentes sobre el sustrato de Ti; por otro lado, se identifica el intervalo de potencial $E = -1350\text{mV/ESC}$ a $E = -1450\text{mV/ESC}$ donde probablemente se tiene el mecanismo de transferencia de masa limitado por difusión.

Del estudio voltamperometrico realizado se tiene la siguiente información:

Sustrato	Proceso reducción E (mV/ESC)	Proceso de oxidación E (mV/ESC)	Sobrepotencial de Electrocristalización E (mV/ESC)
Au	-800 a -1380 -1290 a -1390	-670 a 300	-610.8
Ti	-500 a -1500 -1350 a -1450	-200 a 1800	-670.8

Además se puede observar que:

- ◆ La densidad de corriente que se obtiene en la reducción de la especie electroactiva de oro es ligeramente mayor en el sustrato de Ti que en el sustrato de Au, sin embargo la densidad de corriente es del mismo orden en los 2 sustratos (-2 mA / cm^2).
- ◆ Se requiere más sobrepotencial para depositar $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre Ti ($E = -670.8\text{ mV/ESC}$) que para depositar $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre Au ($E = -610.8\text{ mV/ESC}$).
- ◆ El Ti es un buen sustrato a considerar en la recuperación de oro, por tener un sobrepotencial de electrocristalización muy cercano al sobrepotencial de electrocristalización de Au(I)/Au .

El siguiente paso en el estudio del depósito de oro, es la determinación de las etapas que controlan el proceso, para lo cual es necesario realizar un estudio cronoamperométrico. Una serie cronoamperométrica realizada a potenciales determinados en la voltametría proporcionará información adicional sobre la cinética del proceso de electrodo (33); de la variación de la corriente con respecto al tiempo se puede observar:

- 1) La densidad de corriente total que se requiere para el proceso de electrodo ($j_T = j_C + j_f + j_{ads}$).
- 2) Procesos de adsorción que se presentan sobre los electrodo (Au y Ti).
- 3) Formación y crecimiento de núcleos de oro en sustratos de diferentes material a la especie a depositar.

A partir de los resultados de la voltamperometría se selecciona un intervalo de potencial a aplicar al electrodo de trabajo, con el fin de establecer donde se tiene el depósito de oro limitado por difusión; asegurando de esta forma que la velocidad del proceso electroquímico que se está llevando a cabo es sólo debido a una diferencia de concentración de la especie electroactiva que se está transformando.

2.6.-Cronoamperometría de electrodo estacionario (Estado de difusión no estacionario):

Cuando se aplica al electrodo un potencial constante suficiente para que se lleve a cabo la transferencia de carga rápidamente, la concentración de especie electroactiva junto al mismo disminuye rápidamente a causa de la reacción electródica, dando lugar a la difusión de especie electroactiva desde el seno de la solución, para reemplazar las especies consumidas (33). Para un electrodo plano, el transporte de especies se produce por difusión lineal y en una sola dimensión, a tiempos mayores que los requeridos para cargar la doble capa (>20ms) se cumple la ecuación de Cottrell

$$i = nFAD^{1/2} C \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad [2.6.1]$$

donde: i corriente, n el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, F número de Faraday, A es el área del electrodo, D el coeficiente de difusión de la especie, C es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución y t el tiempo.

En el proceso de reducción la densidad de corriente aumentará exponencialmente conforme el potencial sea más catódico, estando controlados en esta parte por la cinética de la reacción; conforme el potencial impuesto sea más negativo el transporte de masa por difusión de la especie electroactiva se hace más importante, hasta que la densidad de corriente ya no cambia con el potencial, indicando que el transporte de masa está limitado por difusión.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el depósito de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre Au y de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre Ti.

2.6.1.- Cronoamperogramas en estado no estacionario $\text{Au(I)}/\text{Au}$:

En la figura 4 se muestran los cronoamperogramas del depósito de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre Au en el intervalo de potencial de $E=-800\text{mV}/\text{ESC}$ a $E=-1250\text{mV}/\text{ESC}$; observándose la presencia de un máximo de densidad de corriente, que es común cuando se trata de especies electrodepositadas con naturaleza diferente al sustrato (35-36), sin embargo este no es el caso, por lo cual la presencia de un máximo corresponde a una especie adsorbida de oro que súbitamente reacciona al imponer el salto de potencial. Por otro lado, se observa que en este intervalo, no se llega a la transferencia de masa limitada por difusión, al tenerse que al ir incrementado el potencial se sigue incrementando la densidad de corriente.

La figura 5 muestra los cronoamperogramas del depósito de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre Au en el intervalo de potenciales $E=-1260\text{mV}/\text{ESC}$ a $E=-1390\text{mV}/\text{ESC}$; observándose que en los potenciales más catódicos se tiene la transferencia de masa limitada por difusión. Además, se observa que la densidad de corriente no llega a cero debido a que se tiene efectos de convección térmica de la solución.

Para visualizar las distintas zonas del proceso electroquímico e identificar el intervalo de potenciales donde se tiene el transporte de masa limitado por difusión de la especie electroactiva,

se traza con los datos de las cronoamperometrías a diferentes tiempos, una curva j contra E (fig. 6).

En la figura 6 muestra el comportamiento de la densidad de corriente-potencial del proceso de electrodo (reducción): a) en el intervalo de $E = -800$ mV/ESC a $E = -1000$ mV/ESC no se tiene un incremento considerable en la respuesta de densidad de corriente en los diferentes tiempos graficados, debido al proceso de adsorción que se tiene sobre el electrodo; b) en el intervalo de $E = -1000$ mV/ESC a $E = -1250$ mV/ESC va cambiando la densidad de corriente conforme cambia el potencial, zona del transporte de masa controlado por difusión y c) en el intervalo de $E = -1250$ mV/ESC a $E = -1390$ mV/ESC se llega al transporte de masa limitado por difusión, al observarse que la densidad de corriente no cambia al irse incrementando el potencial.

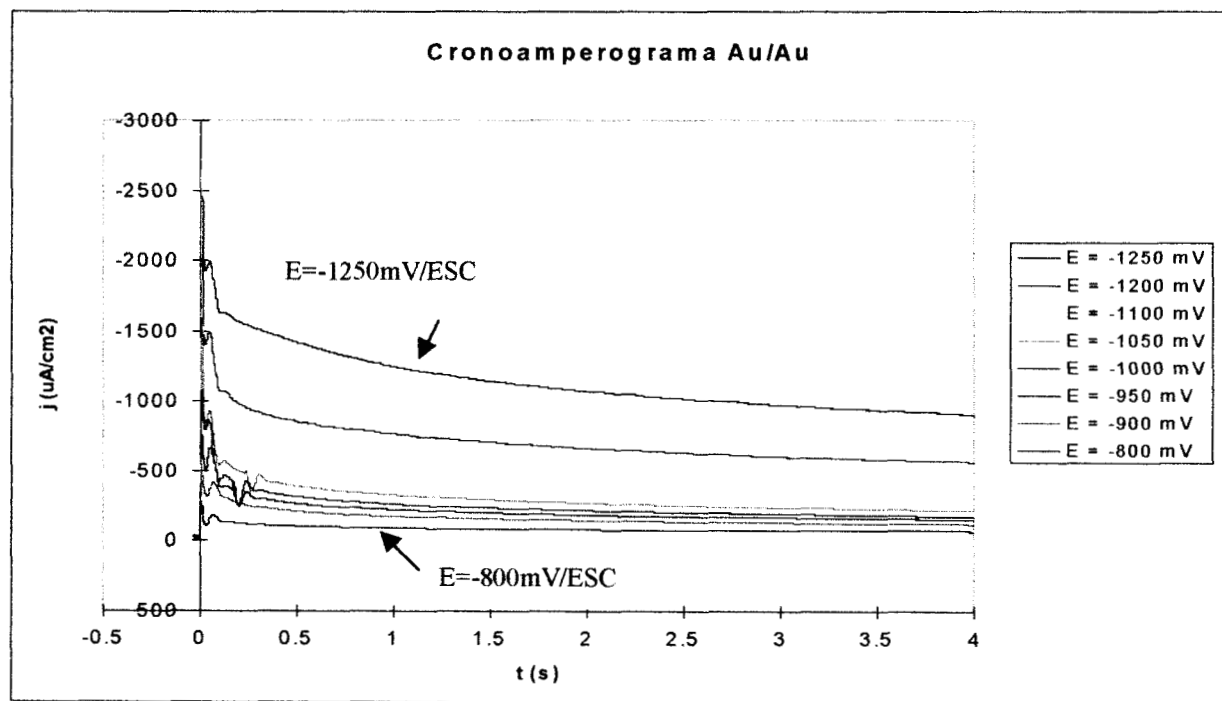


Fig. 4 Cronoamperograma obtenidos sobre un electrodo de Au ($A=0.03\text{cm}^2$), en una solución de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 0.01M, KCN 0.1M, pH=10.5. Los potenciales impuestos al electrodo se indican en la figura. La solución y el electrodo no se agitaron durante el experimento.

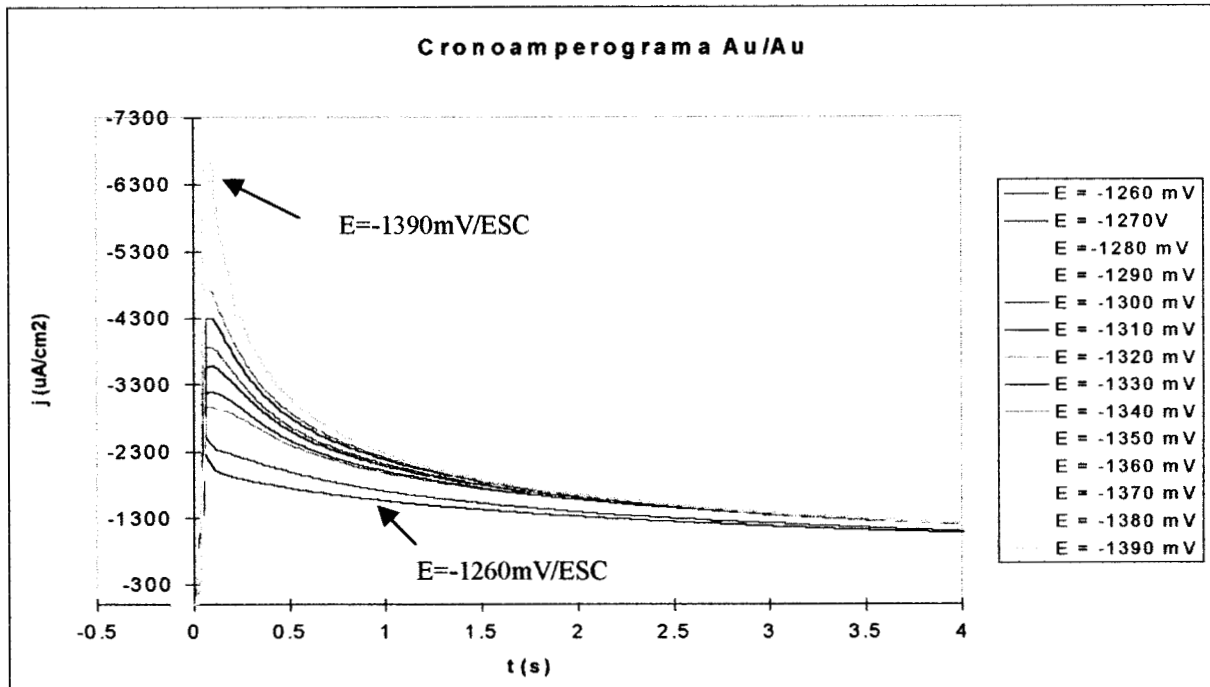


Fig. 5 Cronoamperograma obtenidos sobre un electrodo de Au ($A=0.03\text{cm}^2$), en una solución de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 0.01M, KCN 0.1M, pH=10.5. Los potenciales impuestos al electrodo se indican en la figura. La solución y el electrodo no se agitaron durante el experimento.

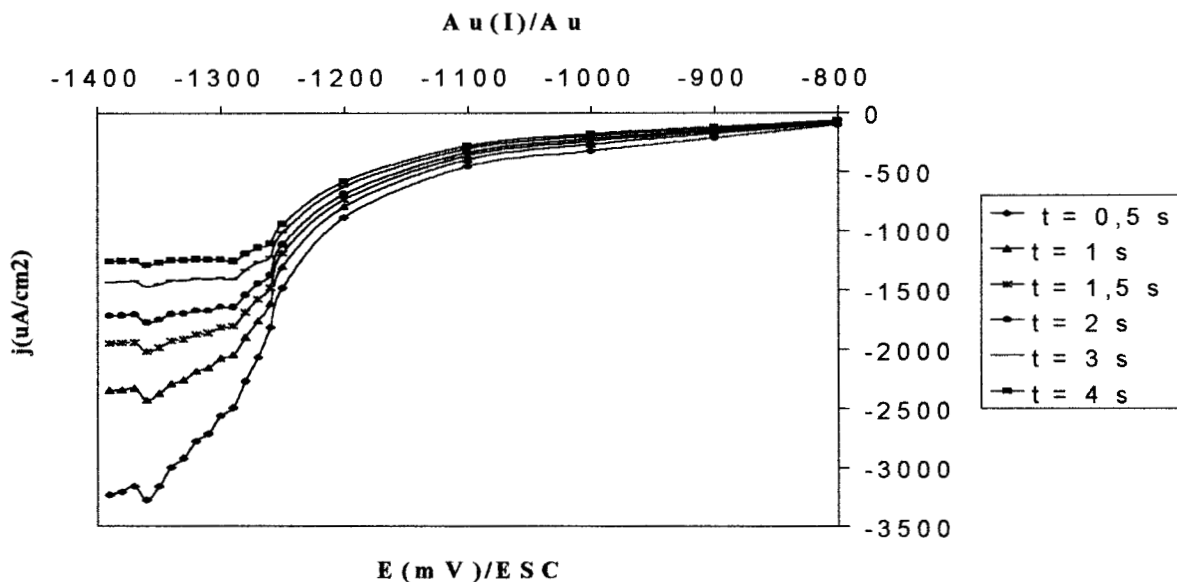


Fig.6 Curva j vs E construida a partir de los cronoamperogramas de las figuras 4 y 5. La densidad de corriente se muestrea a un tiempo t , de cada uno de los cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales (E).

Con esta técnica se puede calcular el coeficiente de difusión de la especie electroactiva $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. La evaluación del coeficiente de difusión es importante por que es un parámetro

indicativo de la rapidez con que la especie llega hasta la interfase, sobre todo cuando se trabaja con soluciones de baja concentración de la especie; además de que el coeficiente de difusión es necesario para hacer correlaciones matemáticas de transporte de masa que permitan dimensionar y construir el reactor electroquímico.

El coeficiente de difusión, es calculado a partir de los datos corriente-tiempo obtenidos ($0 \text{seg} < t < 4 \text{seg}$) a un potencial en donde se tiene el transporte de masa limitado por difusión ($E = -1320 \text{ mV/ESC}$). Este cálculo se efectúa utilizando la ecuación de Cottrell. Para la especie de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ es $D = 1.61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ (coeficiente de correlación de 0.9995), el cual concuerda con el reportado por la literatura $D = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ y $D = 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ (24).

2.6.2-Cronoamperogramas en estado no estacionario Au(I)/Ti :

En la figura 7 se muestran los cronoamperogramas del depósito de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre Ti en el intervalo de potencial $E = -600 \text{ mV/ESC}$ a $E = -1440 \text{ mV/ESC}$, donde se puede observar un incremento en la densidad de corriente a tiempos muy pequeños en todo el intervalo de sobrepotenciales aplicados al electrodo; lo que indica la presencia de la especie electroactiva de oro adsorbida sobre la superficie del electrodo y que este proceso de adsorción contribuye al incremento de la densidad de corriente total ($j_T = j_C + j_f + j_{\text{ads}}$) en el proceso de reducción de Au(I) sobre Ti. Por otro lado, se observa que los transientes presentan un pico y un hombro con su máximo y mínimo; lo cual es el típico comportamiento de un proceso de electrocristalización (formación y crecimiento de núcleos), donde se tiene la especie electroactiva adsorbida sobre la superficie del electrodo (35-37). Además, no se puede apreciar donde se tiene el transporte de masa limitado por difusión. En el recuadro pequeño de la figura, se puede observar más claramente la zona de electrocristalización ($t < 0.1 \text{ s}$) y una zona del control de transporte de masa por difusión ($t > 0.1 \text{ s}$).

Para visualizar las distintas zonas del proceso electroquímico y el intervalo de potenciales donde se lleva a cabo el transporte de masa limitado por difusión de la especie electroactiva de oro, se traza una curva j contra E a partir de los datos cronoamperométricos a diferentes tiempos (fig. 8).

En la figura 8 muestra el comportamiento de la densidad de corriente-potencial del proceso de electrodo (reducción): en el intervalo de $E = -600 \text{ mV/ESC}$ a $E = -1200 \text{ mV/ESC}$ donde se observa el proceso de adsorción que se tiene sobre el electrodo en los diferentes tiempos graficados. Por otro lado, en el intervalo de $E = -1200 \text{ mV/ESC}$ a $E = -1340 \text{ mV/ESC}$ va cambiando la densidad de corriente conforme cambia el potencial, zona controlada por el transporte de masa por difusión, y finalmente, en el intervalo de $E = -1360 \text{ mV/ESC}$ a $E = -1420 \text{ mV/ESC}$ se ve que se tiene el transporte de masa limitado por difusión; observándose que no se tiene estrictamente una densidad de corriente constante, lo cual se debe a que el sobrepotencial de electrocristalización de Au(I)/Ti es tan importante en este intervalo de potencial que se está muy cerca de la reducción del electrolito soporte sobre el oro recién depositado. Además, se puede observar que a tiempo de 0.5 seg la curva presenta un comportamiento diferente a las otras curvas, debido a una contribución mayor de la especie adsorbida en la densidad de corriente total (j_T).

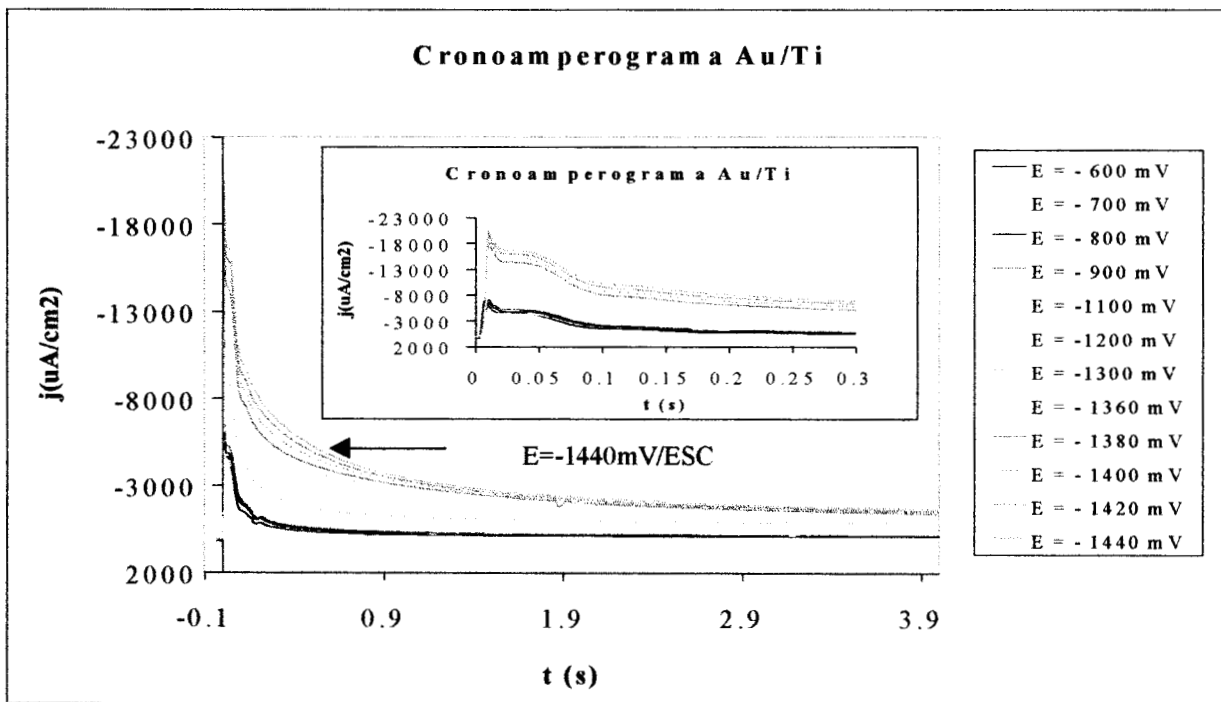


Fig. 7 Cronoamperograma obtenidos sobre un electrodo de Ti ($A=0.07\text{cm}^2$), en una solución de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 0.01M, KCN 0.1M, pH=10.5. Los potenciales impuestos al electrodo se indican en la figura. La solución y el electrodo no se agitaron durante el experimento.

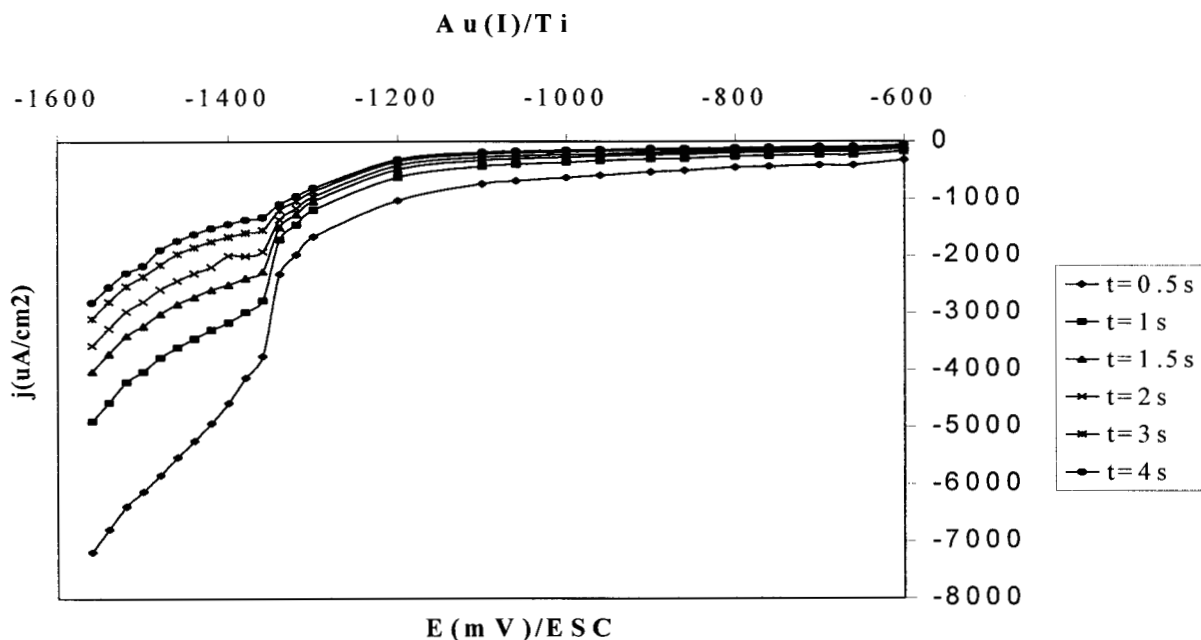


Fig. 8 Curva j vs E construida a partir de los cronoamperogramas de la figura 7. La densidad de corriente se muestra a un tiempo t , de cada uno de los cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales (E).

El coeficiente de difusión es calculado a partir de los datos de corriente-tiempo obtenidos ($0 \text{seg} < t < 4 \text{seg}$) a un potencial correspondiente a la zona donde se tiene el transporte de masa limitado por difusión ($E = -1380 \text{ mV/ESC}$). Este calculo se lleva a cabo con la ecuación de Cottrell. En este caso se tiene que para la especie $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ el coeficiente de difusión es $D = 4.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ (coeficiente de correlación de 0.998).

El coeficiente de difusión calculado para la especie electroactiva de oro debería ser el mismo, ya que no depende de tipo de sustrato en donde se lleva al reacción electroquímica. El coeficiente de difusión calculado con el sustrato de Ti es más grande, que cuando se utiliza el Au como sustrato. Esta diferencia indica que la densidad de corriente tiene la contribución de la especie adsorbida.

Del estudio cronoamperométrico en estado de difusión no estacionario se tiene la siguiente información:

Sustrato	Zona de potenciales en donde la densidad de corriente está limitada por difusión E (mV/ESC)	Crecimiento y formación de núcleos	j_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Coefficiente de difusión D (cm^2/seg)
Au	-1290 a -1390	---	-1240 (E=-1320mV/ESC)	1.61×10^{-5} (E=-1320mV/ESC)
Ti	-1350 a -1450	Si	-1369 (E=-1380mV/ESC)	4.9×10^{-5} (E=-1380mV/ESC)

De esta información podemos ver que:

- 1) Se determinó el intervalo de potenciales donde se lleva a cabo la transferencia de masa limitada por difusión en los dos sustratos (Au y Ti), observándose que es similar al pronosticado por la técnica voltamperométrica.
- 2) Se puede observar el fenómeno de formación y crecimiento de núcleos sobre el sustrato de Ti a partir del potencial $E = -600 \text{ mV/ESC}$.
- 3) La densidad de corriente límite del Ti es mayor con $129 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ con respecto a la densidad de corriente del Au.
- 4) El coeficiente de difusión calculado de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ es diferente para cada sustrato (Ti, Au), siendo mayor el coeficiente de difusión en Ti.

Al comparar el estudio cronoamperométrico del depósito de Au(I)/Au y Au(I)/Ti se plantean las siguientes conclusiones:

- ◆ El Ti sigue siendo una buena alternativa para el depósito electroquímico de Au(I) en medios cianurados, como se observó cuando se utilizó la técnica de voltamperometría.
- ◆ Se tiene el proceso de adsorción de la especie electroactiva de oro en ambos sustratos.

- ◆ El coeficiente de difusión calculado con el sustrato de Ti tiene la contribución de las especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo al igual que en el sustrato de Au; sin embargo, el proceso de adsorción es diferente, lo cual se puede observar al tener diferente valor de D en los sustratos de Ti y Au.

Como se mencionó en la introducción de este capítulo una de las innovaciones que permiten tener una mayor eficiencia en la recuperación de metales preciosos por el método electroquímico es el control de las condiciones hidrodinámicas (turbulencia). Por lo cual se realizará el estudio del depósito de oro controlando el mecanismo de transporte de masa convectivo, permitiendo de esta forma conocer el comportamiento de la reducción de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ en los sustratos de Au y Ti. Además, de poder determinar, en estado de difusión estacionario, el coeficiente de Difusión.

2.7.- Cronoamperometría con disco rotatorio (Estado de difusión estacionario):

El electrodo de disco rotatorio es uno de los dispositivos electroquímicos más útiles, especialmente para el estudio de la cinética y mecanismos de las reacciones. La corriente en el electrodo de disco rotatorio se puede establecer a partir del gradiente de concentración en la interfase. Cuando la concentración de especie sobre el electrodo es igual a cero, la corriente toma su valor máximo y corresponde a la corriente límite (33), que viene dada por la ecuación de Levich:

$$i_L = 0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2} \quad [2.6.2.1]$$

donde: i_L corriente límite, n el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, F número de Faraday, A es el área del electrodo, D el coeficiente de difusión de la especie, ν es la viscosidad cinemática de la solución, C es la concentración de la especie electroactiva y ω es la velocidad angular de rotación.

Esta técnica permite:

- 1) Controlar las condiciones hidrodinámicas de la interfase a través de la manipulación de la velocidad de rotación del electrodo.

- 2) Calcular el coeficiente de difusión de la especie de forma más precisa (**33,38**), lo cual se logra al controlar el transporte de masa por convección y al disminuir las contribuciones, a la densidad de corriente total (j_T) de especies adsorbidas (en este caso la especie $\text{Au}(\text{CN})_2^-$).
- 3) Observar la formación y el crecimiento de núcleos a través de las respuestas de j vs t .

Del estudio cronoamperométrico en estado de difusión no estacionario se observó que se tiene la especie adsorbida de oro en los dos sustratos utilizados y que este proceso de adsorción contribuye a la respuesta en densidad de corriente total (j_T), a tiempos cortos. Con la técnica en estado de difusión estacionario, al agitar la solución se incrementa la densidad de corriente faradaica (j_f) haciendo que $j_T = j_C + j_f + j_{ads}$ sea semejante a j_f , disminuyendo de esta forma las contribuciones de densidad de corriente capacitiva (j_C) y de densidad de corriente de la especie adsorbida (j_{ads}).

Con la información obtenida de las técnicas electroquímicas utilizadas hasta el momento se seleccionan dos potenciales donde se tiene el transporte de masa limitado por difusión $E = -1310$ mV/ESC y $E = -1320$ mV/ESC para el sustrato de Au (figuras 2 y 6), y dos potenciales $E = -1360$ mV/ESC y $E = -1380$ mV/ESC para el sustrato de Ti (figuras 3 y 8). Con el fin de realizar la técnica de Cronoamperometría en estado de difusión estacionario y tener dos intervalos de potencial con los cuales realizar el cálculo del coeficiente de difusión.

2.7.1-Cronoamperogramas en estado estacionario Au(I)/Au:

En las figuras 9 y 10 se muestra el comportamiento típico de la densidad de corriente con el tiempo al irse incrementando la velocidad de rotación del electrodo. De estas dos figuras se puede observar un incremento de la densidad de corriente a tiempo cero, debido a que se tiene una cantidad importante de especie electroactiva en la superficie del electrodo, con respecto a la que se observó en estado de difusión no estacionario; después de la disminución de la densidad de corriente se observa la aparición de un máximo en la densidad de corriente, lo cual nos indica que al llegar más especie electroactiva de oro al electrodo ésta se adsorbe y contribuye en la respuesta de densidad de corriente. Además, las figuras 9 y 10 muestran cambio en la pendiente entre los transientes de velocidades bajas (500 rpm a 1500 rpm, pendiente negativa) y velocidades altas (2000 rpm a 4500 rpm, pendiente positiva) de rotación del electrodo; lo cual

podría indicar también que se tienen el procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo, que al cambiar el espesor de la capa de difusión va disminuyendo la especie adsorbida sobre el electrodo hasta que la densidad de corriente total (a velocidades de rotación mayores de 2000 rpm) es debida principalmente a la contribución de la densidad de corriente faradaica (j_f). Por otro lado, el incremento en la densidad de corriente que se observa a tiempos mayores de 1 seg es probablemente debida a que el electrodo no este rotando de manera libre.

Con los datos de estas figuras se calcula el coeficiente de difusión por medio de la Ecuación de Levich para los dos potenciales elegidos (el cálculo se realizó con todas las velocidades de rotación que muestran las figuras 9 y 10 al $t=4$ seg), para $E= -1310$ mV/ESC $D=1.16 \times 10^{-6}$ cm²/seg (coeficiente de correlación de 0.9865) y para $E= -1320$ mV/ESC $D=1.21 \times 10^{-6}$ cm²/seg (coeficiente de correlación de 0.9989). De estos valores de D, se puede observar que son de un orden menor que los obtenidos en estado de difusión no estacionario, al igual que el coeficiente de difusión que reporta la literatura, en estado de difusión estacionario, $D=8.1 \times 10^{-6}$ cm²/seg (39) sobre un electrodo de oro.

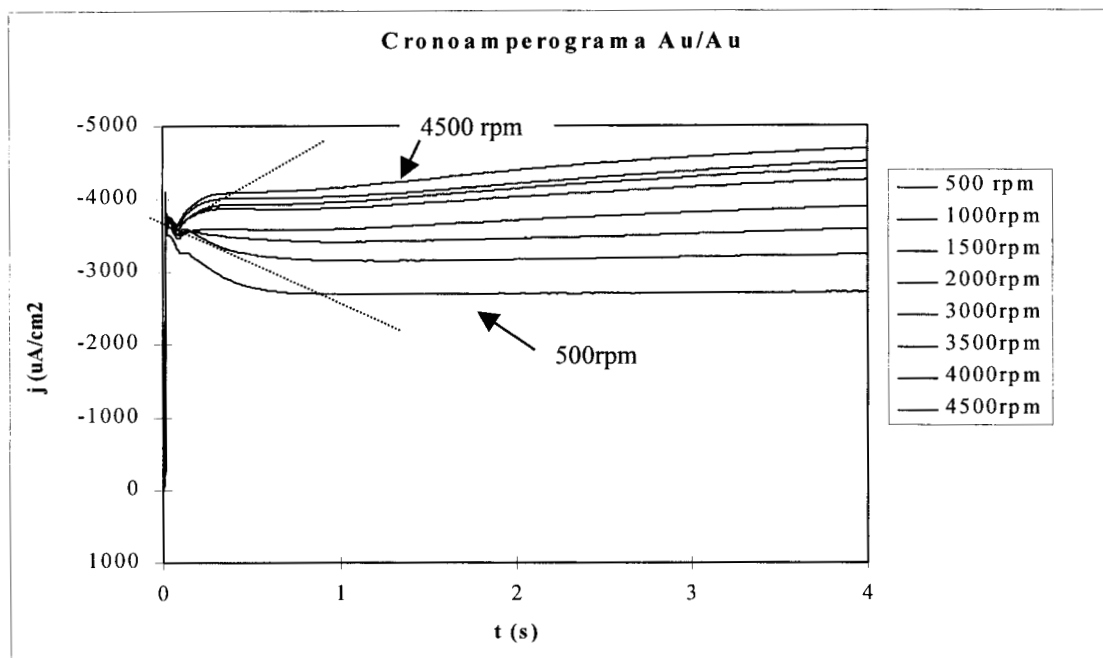


Fig. 9 Cronoamperograma obtenido para la reducción del ion $Au(CN)_2^-$, sobre un electrodo de oro en una solución de KCN 0.1M, pH=10.5, $Au(CN)_2^-$ 0.01M. El potencial impuesto al electrodo fue $E=-1310$ mV/ESC. El electrodo se roto a diferentes velocidades como se ilustra en la figura.

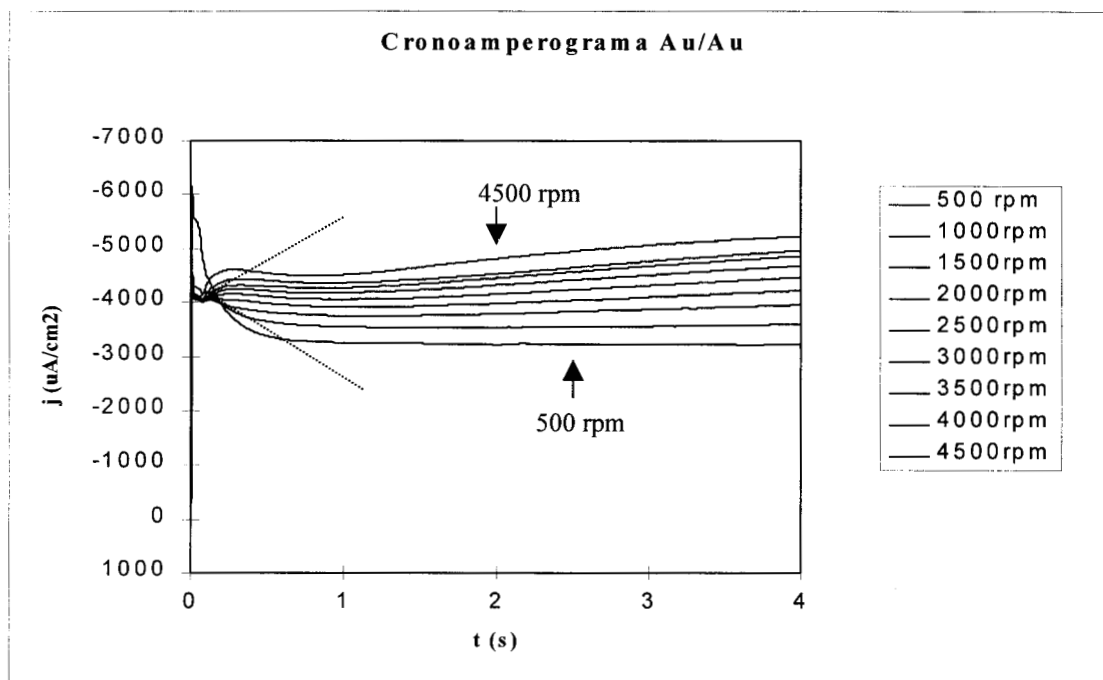


Fig. 10 Cronoamperograma obtenido para la reducción del ion $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, sobre un electrodo de oro en una solución de KCN 0.1M, pH=10.5, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 0.01M. El potencial impuesto al electrodo fue $E=-1320$ mV/ESC. El electrodo se roto a diferentes velocidades como se ilustra en la figura.

2.7.2.-Cronoamperogramas en estado estacionario Au(I)/Ti :

En las figuras 11 y 12 se observa el aumento de la densidad de a tiempo cero, debido a que se tiene una cantidad importante de especie electroactiva en la superficie del electrodo. Por otro lado, se observa que aun en régimen convectivo se sigue teniendo el proceso de formación y crecimiento de núcleos característico de la especie de oro adsorbida (mostrado más claramente en los recuadros pequeños de las figuras 11 y 12), lo cual indica un proceso de adsorción fuerte de la especie electroactiva de oro sobre la superficie de Ti. Además, las figuras 11 y 12 muestran un comportamiento típico de un régimen de difusión en estado estacionario, al irse incrementando la densidad de corriente con la velocidad de rotación del electrodo.

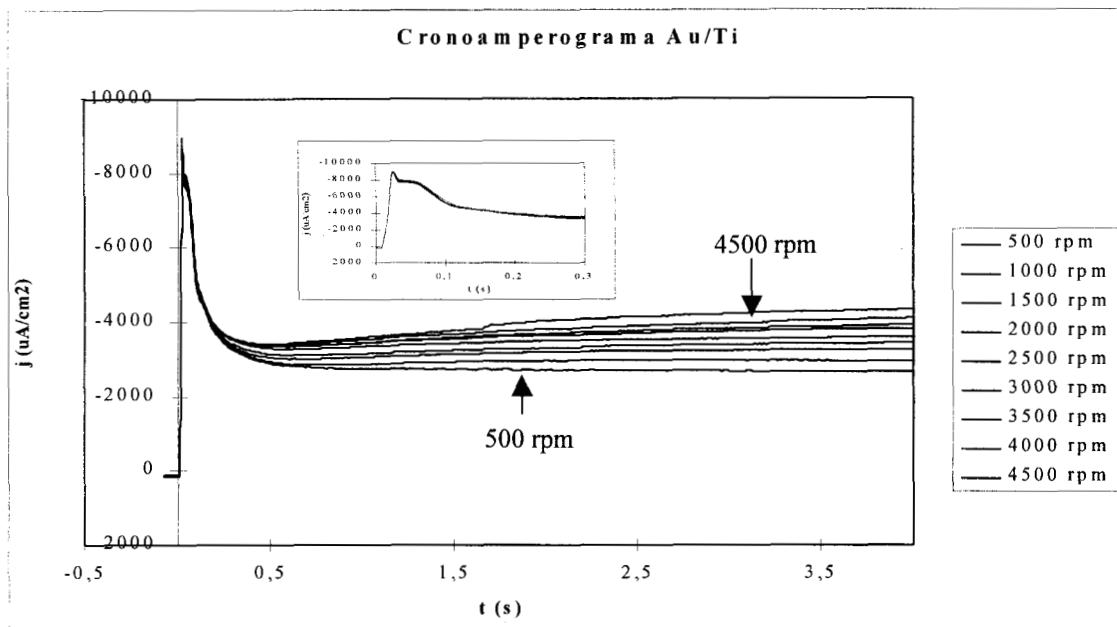


Fig. 11 Cronoamperograma obtenido para la reducción del ion $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, sobre un electrodo de Ti en una solución de KCN 0.1M, pH=10.5, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 0.01M. El potencial impuesto al electrodo fue $E=-1360$ mV/ESC. El electrodo se roto a diferentes velocidades como se ilustra en la figura.

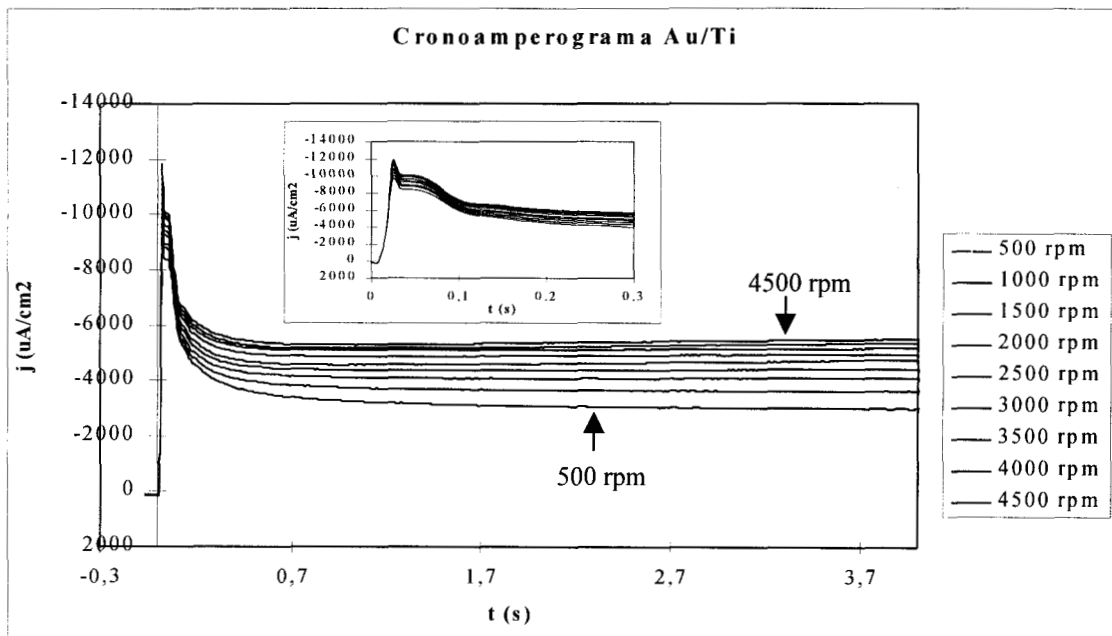


Fig. 12 Cronoamperograma obtenido para la reducción del ion $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, sobre un electrodo de Ti en una solución de KCN 0.1M, pH=10.5, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 0.01M. El potencial impuesto al electrodo fue $E=-1380$ mV/ESC. El electrodo se roto a diferentes velocidades como se ilustra en la figura.

Con los datos de estas figuras se calcula el coeficiente de difusión por medio de la Ecuación de Levich para los dos potenciales elegidos (el cálculo se realizó con todas los

velocidades de rotación que muestran las figuras 11 y 12 al $t=4\text{seg}$), para $E= -1360\text{ mV/ESC}$ $D=0.898 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{seg}$ (coeficiente de correlación de 0.9968) y para $E= -1380\text{ mV/ESC}$ $D=1.68 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{seg}$ (coeficiente de correlación de 0.9963).

Los coeficiente de difusión de la especie $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ calculados en estado de difusión estacionario con Au y Ti son muy similares, lo que prueba efectivamente que D no depende del sustrato a utilizar. Por otro lado, se observa que el valor de D calculado con esta técnica es de un orden menor con respecto al valor de D en estado de difusión no estacionario, debido a que la densidad de corriente total estará dada principalmente por la densidad de corriente faradaica, haciendo pequeña la contribución a la densidad de corriente total, de la densidad de corriente asociada a la especie adsorbida en la superficie del electrodo. Esto da como resultado que el valor de D calculado en estado de difusión estacionario, sea principalmente debido a la especie electroactiva de oro.

Del estudio cronoamperométrico en estado estacionario se tiene la siguiente información:

Sustrato	Potencial E (mV/ESC)	Coefficiente de difusión D (cm²/ seg)
Au	-1320	1.21×10^{-6}
Ti	-1380	1.68×10^{-6}

Donde se puede observar que:

- 1) La densidad de corriente total del proceso de reducción se incrementa en ambos sustratos Au y Ti, con respecto a la técnica cronoamperométrica en estado de difusión no estacionario.
- 2) La densidad de corriente límite en Ti es mayor por 272 uA/cm^2 con respecto al Au.
- 3) Sigue apareciendo el proceso de formación y crecimiento de núcleos sobre Ti en las repuestas de j vs t .
- 4) El coeficiente de difusión mediante esta técnica resultó ser de un orden de magnitud menor que los obtenidos en estado de difusión no estacionario, en ambos sustratos.

De la comparación del estudio cronoamperométrico en estado de difusión estacionario del Au y Ti se puede concluir que:

- ◆ El sustrato de Ti es un buen material para realizar depósito electroquímico de Au(I), al tener mayor especie electroactiva de oro transformada con respecto al sustrato de Au. Este incremento en la densidad de corriente se debe probablemente a un efecto de rugosidad del Ti.
- ◆ El control de las condiciones hidrodinámicas de la solución permite tener mayor especie electroactiva de oro transformada sobre los dos sustratos (Au y Ti) con respecto a cuando se está en un régimen de difusión en estado no estacionario.
- ◆ El valor coeficiente de difusión calculado para los dos sustratos (Ti, Au) es muy parecido. Lográndose disminuir la interferencia en densidad de corriente del proceso de adsorción, con lo que se tiene un valor de D más confiable para realizar correlaciones que permitan dimensionar un reactor electroquímico.

Hasta este momento se ha logrado determinar:

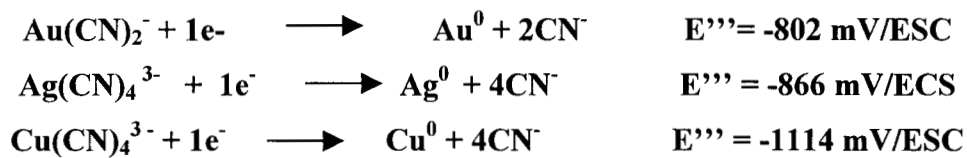
- a) El intervalo limitado por difusión donde se lleva a cabo el depósito de Au(I) sobre las superficies de Au y Ti.
- b) El Ti es el sustrato que mayor cantidad de especie electroactiva de oro transforma.
- c) El coeficiente de difusión de la especie cianurada de oro con la menor contribución del proceso de adsorción.

Por otro lado se pudo observar que la técnica voltamperométrica de barrido triangular es suficiente para conocer el intervalo donde se está llevando a cabo el depósito de un metal (a una misma velocidad de barrido de potencial), por lo cual utilizaremos esta técnica para estudiar la influencia de un alto contenido de cobre en el proceso de refinación de Au y Ag. El depósito de Ag(I) se realizará en tres sustratos de diferente material en condiciones que simulan una lixiviación con cianuros.

2.8.- Estudio de la interferencia del Cu(I) en el depósito electroquímico de oro y plata.

Después del proceso de lixiviación de minerales con cianuro se tiene especies cianuradas de oro, plata y cobre, donde el cobre forma especies cianuradas estables de Cu(I), siendo este último el que se encuentra en concentraciones hasta 100 veces mayor con respecto a la concentración de oro y plata. En esta parte del trabajo se realizará el estudio de soluciones que simulen condiciones similares a un sistema lixivante con cianuro, teniendo como propósito determinar si la presencia de una alta concentración de especie cianurada de Cu(I) interviene en el depósito selectivo de Au(I) ó Ag(I).

Los potenciales termodinámicos predichos para el depósito de Au(I)/Au, Ag(I)/Ag, y Cu(I)/Cu⁰ a pH=10, pCN⁻=0.222, pAu⁻=2, pAg= 4 y pCu⁻= 1 (condiciones experimentales) son:



(Anexo B).

2.8.1.- Depósito electroquímico del Au(I) en una disolución cianurada de Cu(I) sobre un sustrato de Ti.

En esta parte se determinará la influencia de la especie cianurada de Cu(I) en el depósito electroquímico de Au en un baño cianurado básico sobre el sustrato de Ti (área geométrica de 0.02 cm²); se utilizó una concentración mayor del electrolito soporte, con la finalidad de poder tener la concentración mayor de Cu(I) que se requiere para realizar el estudio electroquímico.

2.8.1.1.- Composición de la solución:

SUSTRATO	[CuCN]	[KAuCN]	[KCN]
Ti	0.1 M	.01 M	0.5 M

2.8.1.2.- Resultados Voltamperométricos Au(I)/Ti.

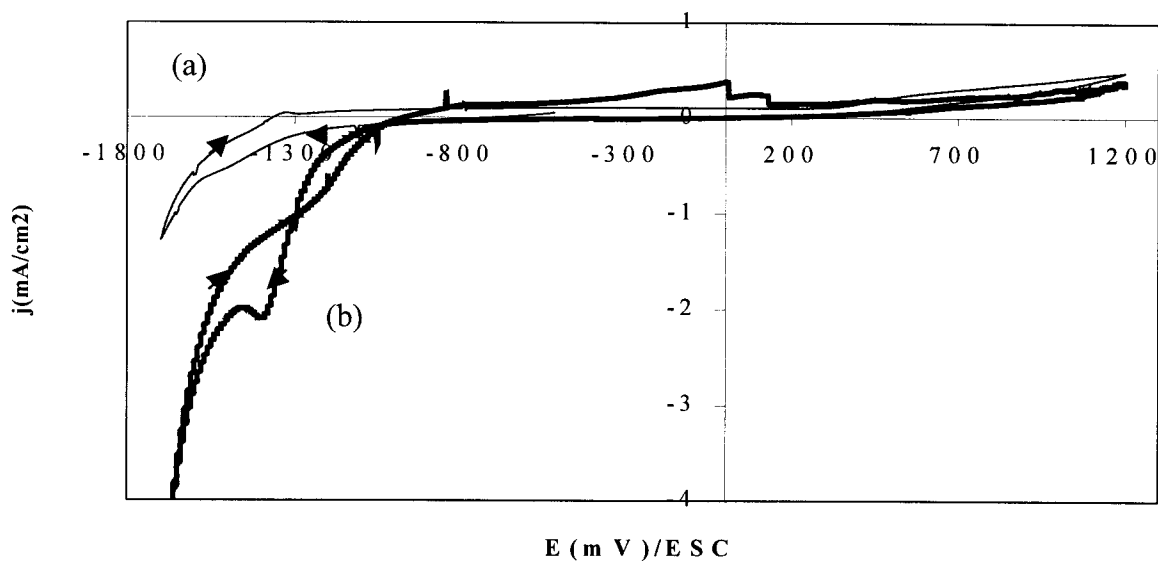


Fig. 13 Voltamperogramas de barrido triangular de una solución cianurada (KCN 0.5 M, pH=10.5) que contiene Au(I) con Cu(I) (b) y una solución cianurada (KCN 0.5 M, pH=10.5) que contiene solo Cu(I), sobre un electrodo de Ti ($A=0.02\text{cm}^2$) a 25 mV/s.

La figura 13 muestra el voltamperograma de una solución cianurada que contiene Au(I) con Cu(I) (curva b) y el voltamperograma de una solución cianurada que contiene sólo Cu(I) (curva a), sobre un electrodo de Ti. De la curva (a) se observa la reducción del electrolito soporte hasta el potencial de $E=-1480\text{mV/ESC}$, a partir de este potencial se identifica el intervalo donde se está llevando a cabo el depósito de Cu(I) a Cu^0 $E=-1480\text{mV/ESC}$ a $E=-1600\text{mV/ESC}$. Hacia el barrido anódico de la curva (a) se tiene proceso de oxidación del medio, el cual presenta un incremento mayor en la densidad de corriente a partir del potencial $E=200\text{mV/ESC}$; la correspondiente oxidación del cobre depositado no se logra ver, debido probablemente a que la cantidad de cobre depositado es muy pequeña y el proceso de oxidación del medio no deja que se observe. En la curva (b) se tiene que el depósito electroquímico de Au(I) se está llevando a cabo en el intervalo de potencial $E=-1080\text{ mV/ESC}$ a $E=-1450\text{ mV/ESC}$; no se observa el depósito de la especie cianurada de Cu(I), el cual se debe presentar a potenciales más catódicos y el límite de electroactividad del medio no deja ver el proceso de reducción de la especie electroactiva de Cu(I); sin embargo, la formación de cobre metálico en potenciales más catódicos, se manifiesta al observarse que en el barrido inverso, existe una mayor densidad de corriente que

en el barrido directo, en el intervalo de potencial $E=-1060\text{mV/ESC}$ a $E=-1290\text{mV/ESC}$ de la curva de j vs E ; lo cual es indicativo de que el cobre se deposita en el Ti.

De este estudio se puede concluir que el cobre no interfiere si el depósito electroquímico de oro se realiza en el intervalo de potenciales $E= -1080 \text{ mV/ESC}$ a $E= -1450 \text{ mV/ESC}$.

Con la información obtenida de la interferencia de cobre en el depósito electroquímico de oro se da por terminado el estudio de este metal. Sin embargo se necesita realizar ahora el estudio de cómo se lleva a cabo el depósito electroquímico de plata. Considerando que el proceso de adsorción de las especies cianuradas de plata es semejante al proceso de adsorción del oro y que este último permitió observar la especie reducida de oro en los dos sustratos utilizados, se podrá entonces observar el proceso de reducción de la plata en condiciones que simulen un baño lixivante con cianuros, con alto contenido de Cu(I) .

2.8.2.- Depósito electroquímico de Ag(I) en una disolución cianurada de Cu sobre 3 sustratos diferentes (Carbón Vítreo, Acero Inoxidable y Ti).

El estudio del depósito de Ag se realizó a partir de un baño que simula una lixiviación con cianuros (concentración de plata de 11ppm, concentración de cobre 6354 ppm y una concentración de cianuros mucho mayor) sobre 3 sustratos diferentes: Carbón Vítreo (área geométrica de 0.20 cm^2), de Acero Inoxidable A-304 (área geométrica de 0.03 cm^2) y Ti (área geométrica de 0.02 cm^2).

2.8.2.1.- Composición de la solución:

[CuCN]	[AgNO₃]	[KCN]
0.1 M	.0001 M	0.5 M

2.8.2.2.- Estudio termodinámico de Ag en medio cianurado.

Para establecer la naturaleza de las especies químicas de Ag presentes en el baño cianurado, se realizó el estudio termodinámico con los datos de la literatura (29-31) y se construyó el diagrama de Pourbaix de las especies solubles de Ag conforme a la metodología

propuesta por A. Rojas Hernández y Ma. T. Ramírez Silva (32) (diagrama 3). El resumen de los equilibrios considerados se presentan en el (Anexo B.2).

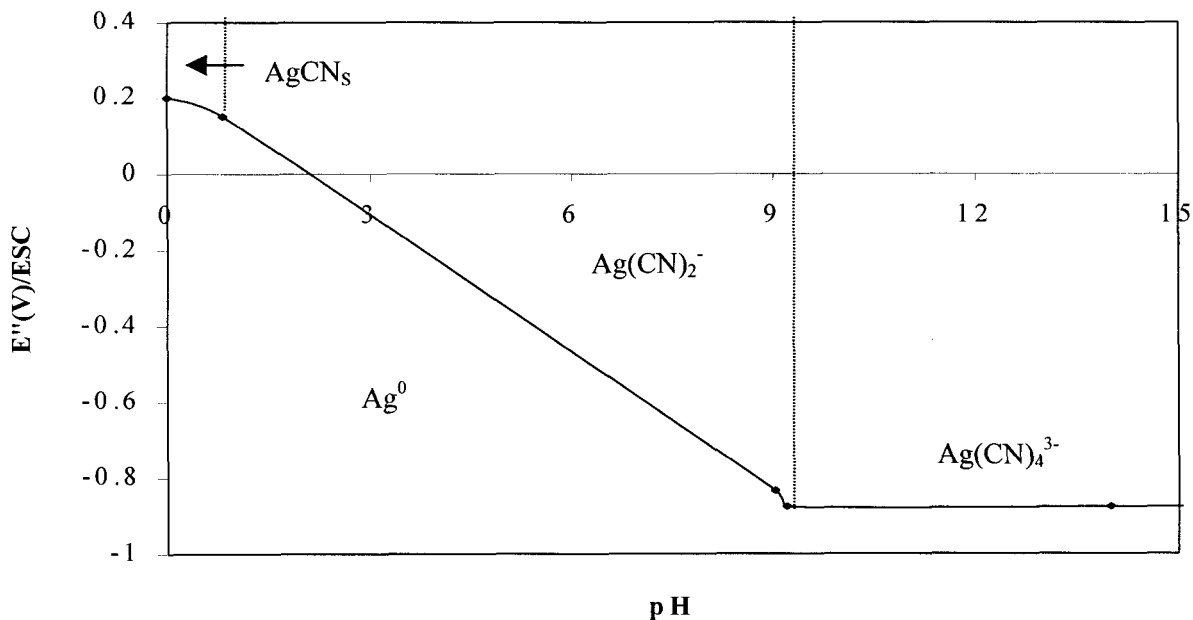
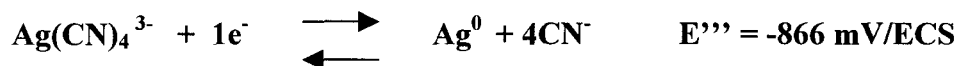


Fig. 2 tipo Pourbaix de las especies solubles e insolubles para el par redox Ag(I)/Ag^0 . El diagrama se construyó considerando una concentración constante de CN^- de 0.6M y una concentración total de Ag(I) de 0.0001M.

Este diagrama fue realizado para las especies solubles e insolubles de plata y nos muestra todas las especies de Ag presentes con las condiciones $\text{pCN}^- = 0.222$ y $\text{pAg}^+ = 4$.

La reducción de la especie cianurada de Ag(I) se representa por el equilibrio químico, a las condiciones experimentales aquí consideradas $\text{pH}=10$:



2.8.2.3.- Resultados Voltamperométricos.

En las figuras 14,15 y 16 se presentan los voltamperogramas correspondientes al estudio del depósito de Ag(I) en una disolución cianurada de Cu(I) sobre Carbón Vítreo, Acero. Inoxidable y Ti respectivamente.

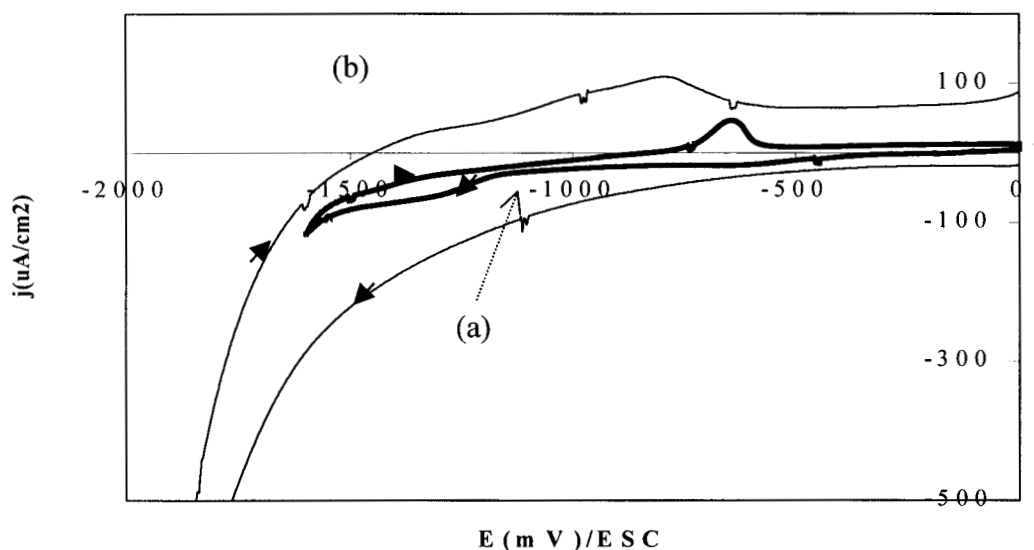


Fig. 14 Voltamperogramas de barrido triangular de una solución cianurada (KCN 0.5 M, pH=10) que contiene el ión $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ 0.0001M con el ión $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 0.1M (curva a) y una solución cianurada (KCN 0.5 M, pH=10) que contiene sólo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 0.1M (curva b), sobre un electrodo de Carbón Vítreo a 25 mV/ s.

La figura 14 muestra el voltamperograma de una solución cianurada que contiene Ag(I) con Cu(I) (curva a) y el voltamperograma de una solución cianurada que contiene sólo Cu(I) (curva b), sobre un electrodo de Carbón Vítreo. En la curva (b) no se observa la reducción del Cu(I) a Cu^0 , debido a que el límite de electroactividad del electrolito soporte no deja ver este proceso de reducción, sin embargo aparece un pico de oxidación en $E=-780\text{mV/ESC}$, atribuido a la oxidación cobre. En la curva (a) se aprecia una disminución considerable de la densidad de corriente con respecto a la curva (b), lo que indica que se tiene un proceso de adsorción de la plata sobre la superficie de Carbón Vítreo, lo cual permite observar los diferentes procesos de reducción que se están llevando a cabo. Por otro lado, la curva (a) muestra que el proceso de reducción de la plata adsorbida se da en el intervalo de potencial $E=-500\text{mV/ESC}$ a $E=-1180\text{mV/ESC}$; y el intervalo de potencial donde probablemente (como se pudo observar cuando en el estudio de Au(I)) se está llevando a cabo el depósito electroquímico de Ag(I) limitado por difusión, está comprendido entre $E= -1180 \text{ mV/ESC}$ a $E= -1500 \text{ mV/ESC}$; no se observa claramente el depósito de la especie cianurada de Cu(I), el cual se debe presentar a potenciales más catódicos y el límite de electroactividad del medio a parece en los mismos potenciales que el proceso de reducción de la especie electroactiva de Cu(I), sin embargo la

presencia del depósito de Cu(I) en potenciales más catódicos se manifiesta al observarse el pico de oxidación de éste en $E=-630\text{mV/ESC}$. El pico de oxidación de Cu^0 a Cu(I) (conteniendo plata en la solución) sólo se presenta cuando el barrido de potencial catódicos se lleva a potenciales más negativos que $E=-1500\text{ mV/ESC}$.

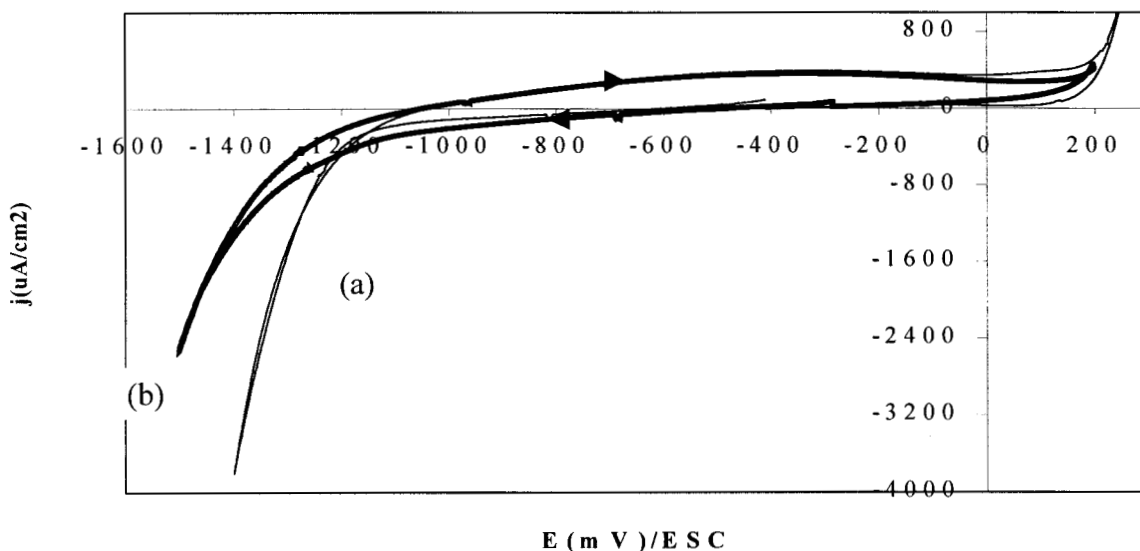


Fig. 15 Voltamperogramas de barrido triangular de una solución cianurada ($\text{KCN } 0.5\text{M}$, $\text{pH}=10$) que contiene el ión $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ 0.0001M con el ión $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 0.1 M (curva a) y una solución cianurada ($\text{KCN } 0.5\text{M}$, $\text{pH}=10$) que contiene sólo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 0.1M (curva b), sobre un electrodo de Acero Inoxidable a 25 mV/ s .

En la figura 15 se tiene el voltamperograma de una solución cianurada que contiene Ag(I) con Cu(I) (curva a) y el voltamperograma de una solución cianurada que contiene sólo Cu(I) (curva b), sobre un electrodo de Acero Inoxidable. En la curva (b) se observa la reducción y la oxidación del electrolito soporte. En la curva (a) no se observa una meseta del depósito de Ag(I), sin embargo, en el barrido inverso se aprecia un cruce en el potencial $E=-1270\text{mV/ESC}$, lo que indica que se está llevando a cabo la reducción de Ag(I) a Ag^0 . Por otra parte, la especie electroactiva de Cu(I) no está interfiriendo en el depósito de plata; al no observarse la reducción ni la oxidación del cobre en la curva (a).

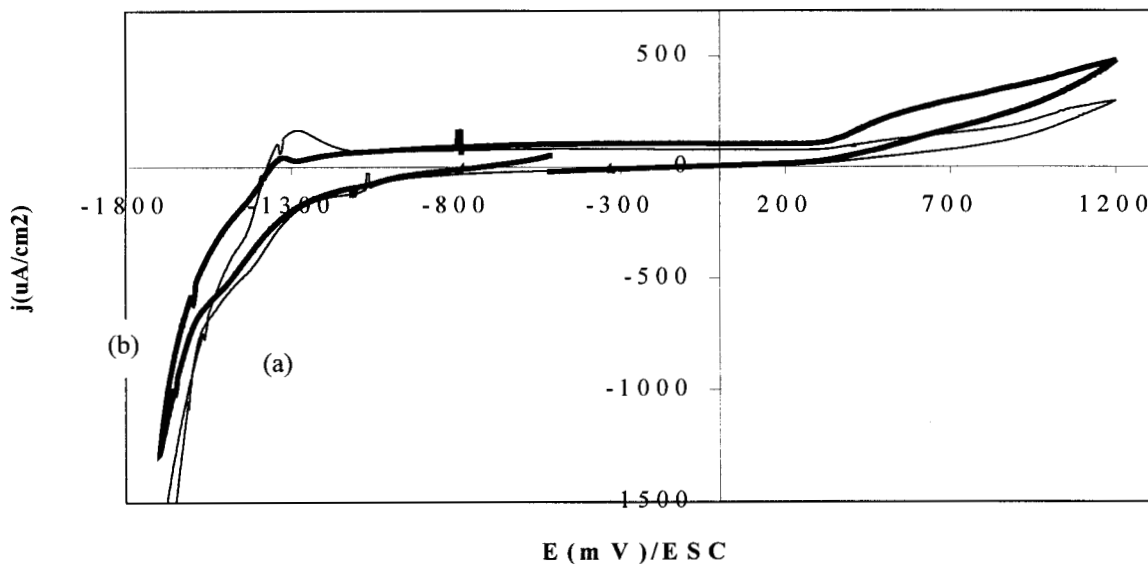


Fig. 16 Voltamperogramas de barrido triangular de una solución cianurada (KCN 0.5M, pH=10) que contiene el ión $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ 0.0001M con el ión $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 0.1 M (curva a) y una solución cianurada (KCN 0.5M, pH=10) que contiene sólo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 0.1M (curva b), sobre un electrodo de Ti a 25 mV/ s.

De la figura 16 se pueden observar los voltamperogramas, de una solución cianurada que contiene Ag(I) con Cu(I) (curva a) y de una solución cianurada que contiene sólo Cu(I) (curva b), sobre un electrodo de Ti. En la curva (b) se aprecia la reducción Cu(I) a Cu^0 en el intervalo de potencial $E=-1480\text{mV/ESC}$ a $E=-1585\text{mV/ESC}$, hacia el barrido inverso la oxidación del electrolito soporte no deja ver el proceso de oxidación del cobre depositado, sólo se observa un incremento en la densidad de corriente en $E=320\text{mV/ESC}$, correspondiente a la oxidación del medio. En la curva (a) la reducción de Ag(I) a Ag^0 se está llevando a cabo en el intervalo de potencial $E=-1100\text{mV/ESC}$ a $E=-1200\text{mV/ESC}$ (en este intervalo es donde probablemente se tiene el transporte de masa limitado por difusión); hacia la oxidación en la curva (a) sólo se observan los procesos de oxidación siguientes: se apreciándose un pico en $E=-1300\text{mV/ESC}$ y un incremento en la densidad de corriente en $E=320\text{mV/ESC}$. Al igual que en los 2 sustratos anteriores la especie de Cu(I) no interfiere en el depósito electroquímico de la plata; si el depósito de Ag(I) se realiza en el intervalo de potencial de $E=-1100\text{mV/ESC}$ a $E=-1200\text{mV/ESC}$.

Del estudio voltamperométrico realizado con la interferencia de Cu(I) en el depósito de Au(I) y Ag(I) se tiene la siguiente información:

Datos correspondientes al depósito de Au(I) sobre Ti en presencia de Cu(I).

Sustrato	Intervalo de potencial donde se deposita Au(I). E (mV/ESC)	Densidad de corriente máxima requerida en el depósito de Au(I). j (uA/cm²)
Ti	-1080 a -1450	-2070

Datos correspondientes al depósito de Ag(I) en 3 sustratos diferentes en presencia de Cu(I).

Sustrato	Intervalo de potencial donde se deposita Ag(I). E (mV/ESC)	Densidad de corriente máxima requerida en el depósito de Ag(I). j (uA/cm²)
Carbón Vítreo	-1180 a -1500	-82
Ac. Inoxidable	-----	-----
Ti	- 1100 a -1200	-140

De la información anterior se observa que:

- ◆ El intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito de Au(I) sobre el sustrato de Ti es el mismo que cuando no se tiene la especie cianurada de Cu(I).
- ◆ En los tres sustratos (Carbón Vítreo Acero Inoxidable y Ti) utilizados para realizar el depósito de Ag(I) se logró observar que la especie cianurada de Cu(I) no interfiere en el proceso de reducción de la plata, lo cual se debe a que el depósito de Cu(I) se presenta a potenciales más catódicos del depósito de Ag(I), como lo predice el cálculo termodinámico (los potenciales del depósito de Au(I), Ag(I) y Cu(I) están desplazados con respecto a los potenciales termodinámico correspondientes, dependiendo del sustrato).
- ◆ El sustrato de Ti es el que transforma más especie electroactiva de Ag(I), debido probablemente a un efecto de rugosidad de la superficie de Ti. Sin embargo el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito esta muy cerca del límite de electroactividad del medio.

- ◆ El sustrato de Carbón Vítreo es el más adecuado para realizar el depósito electroquímico de Ag(I), debido a que el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción de plata no está cerca de la reducción del medio.

2.9.-Conclusiones del capítulo:

Del estudio preliminar realizado para depositar oro y plata en medios cianurados se tienen las siguientes conclusiones:

- ◆ El diagrama de predominio y de Pourbaix predice cual es la naturaleza de la especie electroactiva de oro, plata y cobre presente en el sistema de estudio.
- ◆ La especie cianurada de oro ($\text{Au}(\text{CN}_2^-)$) presenta procesos adsorptivos en el depósito electroquímico de Au(I) en los sustratos utilizados (Au y Ti).
- ◆ El intervalo de potencial donde se tiene la transferencia de masa limitada por difusión es:

Especie/sustrato	Intervalo de potencial
Au(I)/Au	$E=-1290\text{mV/ESC}$ a $E=-1390\text{mV/ESC}$
Au(I)/Ti	$E=-1350\text{mV/ESC}$ a $E=-1450\text{mV/ESC}$
Ag(I)/ Carbón Vítreo	$E=-1180\text{mV/ESC}$ a $E=-1500\text{ mV/ESC}$
Ag(I)/Ti	$E=-1100\text{ mV/ESC}$ a $E=-1200\text{ mV/ESC}$

- ◆ El sustrato de Ti resultó ser un buen material para realizar el depósito electroquímico de Au(I), debido a que en él se tiene una mayor transformación de la especie electroactiva de oro.
- ◆ Cuando el Ti este totalmente cubierto de oro se invertirá menor energía en el depósito de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, al tenerse en ese momento un depósito de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre oro.
- ◆ El sustrato Carbón Vítreo resultó ser un buen material para realizar el depósito electroquímico de Ag(I), debido a que el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción de Ag(I) no está cerca de la reducción del medio.
- ◆ Los coeficientes de difusión calculados para el oro que deben de utilizarse para dimensionar un reactor electroquímico son los obtenidos en la técnica de cronoamperometría en estado de difusión estacionario.

- ◆ La presencia de la especie cianurada de Cu(I) no interviene en el depósito electroquímico del Au(I) ó de la Ag(I). El proceso de reducción de la especie electroactiva de Cu(I) se lleva a cabo en potenciales más catódicos; que dónde se lleva a cabo la reducción tanto de Au(I) como de Ag(I).

Capítulo 3 Reacción anódica: Estudio de la oxidación electroquímica de Cu(I) en un baño de cianuración, en 3 sustratos de diferente material.

3.1.- Introducción.

3.2.-Estudio termodinámico de las disoluciones cianuradas que contienen Cu(I).

3.3.- Estudio electrocinético de la oxidación electroquímica de la disolución cianurada de cobre.

3.4.-Parte experimental.

3.4.1.-Celda.

3.4.2.-Soluciones electrolíticas.

3.4.3.-Electrodos y su preparación.

3.4.4.-Potenciostatos.

3.5.- Estudio voltamperométrico

3.5.1.-Resultados de voltamperometrías Cu(I)/Acero. inoxidable.

3.5.2.-Resultados de voltamperometrías Cu(I)/Carbón Vítreo.

3.5.3.-Resultados de voltamperometrías Cu(I)/Ti.

3.6.- Estudio voltamperométrico cambiando el potencial de inversión.

3.7.- Estudio cronopotenciométrico de la disolución cianurada de Cu(I).

3.7.1.-Resultados Cronopotenciométricos.

3.8.- Electrólisis de la disolución cianurada de Cu(I).

3.9.- Conclusiones del capítulo.

3.1.- Introducción.

MacArthur y Forrests (1890) fueron los primeros en desarrollar un proceso hidrometalúrgico (lixiviación) para la extracción de Au y Ag basado en el uso de una solución cianurada alcalina (40). En la química de extracción por soluciones cianuradas de oro y plata, existen otros metales los cuales están presentes en el mineral; el cobre es uno de estos metales que se encuentra en cantidades de hasta 100 veces más que los metales preciosos. En el capítulo de la reacción catódica de este trabajo se determinó que la presencia del cobre en medios cianurados no interfiere en el depósito electroquímico de Au(I) y Ag(I), por lo que se puede recuperar los metales preciosos mediante el proceso de reducción, dejando sólo al cobre en la solución cianurada. Así también en el capítulo 1 se mencionó que uno de los retos de la Ingeniería de Procesos Metalúrgicos es optimizar sus recursos, por lo cual aprovechar la energía utilizada en la parte anódica de un Reactor Electroquímico como una parte integral en la recuperación de metales preciosos.

En esta parte del trabajo se realizará el estudio fundamental de los procesos de oxidación de las especies cianuradas de Cu(I) en 3 sustratos diferentes, con el propósito de conocer el proceso de oxidación del cobre y determinar si éste puede ser utilizado como una parte integral del proceso electrorefinación y electrorecuperación de metales preciosos.

Como primera etapa se realizó un estudio termodinámico de la disolución cianurada para las especies de cobre para ubicar los valores de potencial a los cuales se pueden presentar los procesos de oxidación.

3.2.-Estudio termodinámico de las disoluciones cianuradas que contienen Cu:

Con el fin de establecer la naturaleza de las especies químicas del cobre presentes en el baño cianurado, se realizó el estudio termodinámico tomando para ello la información necesaria de la literatura (29-31), es decir, las constantes de formación de los complejos para Cu(I) y Cu(II) con OH^- , CN^- y la constante de acidez HCN. Con estos datos se construyó el diagrama de Pourbaix de las especies solubles e insolubles del Cu(I) y Cu(II) conforme a la metodología propuesta por A. Rojas y colaboradores (32) (diagrama 3.2). El resumen de los equilibrios considerados se presenta en el (Anexo B.3).

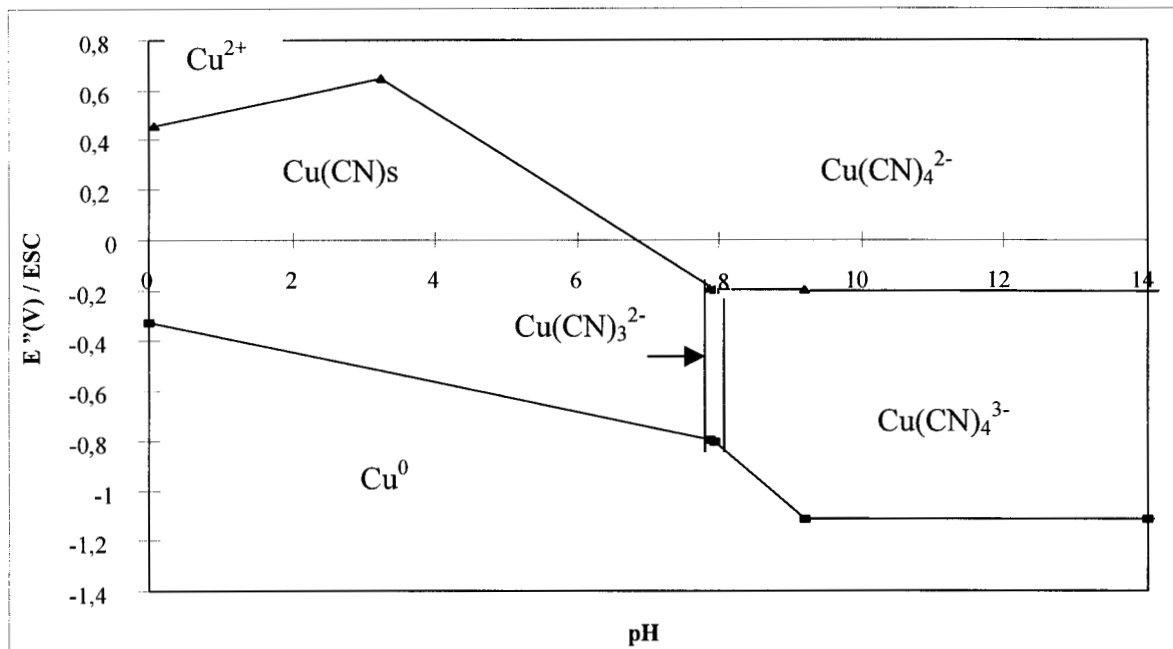
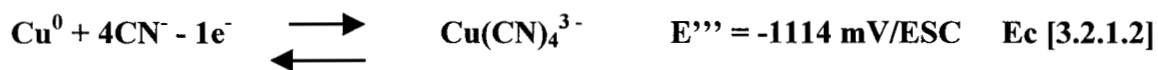
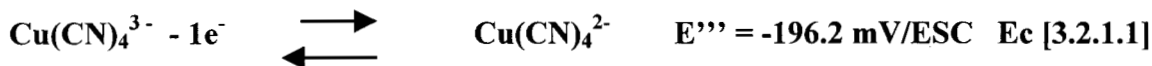


Diagrama. 3.2.1- tipo Pourbaix de las especies solubles e insolubles del Cu(I),Cu(II) y Cu⁰ . El diagrama se construyó considerando tanto la CN⁻=0.5M y Cu total 0.1M.

Este diagrama 3.2.1 fue realizado para las especies solubles e insolubles de cobre y muestra todas las especies Cu (II) y Cu (I) presentes con las condiciones pCN' = 0.222 y pCu'=1.

La oxidación de la especies cianuradas de Cu(I) a Cu(II) y de Cu⁰ a Cu(I) a pH=10, pCN'= 0.222 y pCu'=1 se representan por los siguientes equilibrios electroquímicos:



Para pH>8.

En base a esta predicción termodinámica, se espera mediante la variación del potencial detectar el comportamiento del cobre en un baño cianurado básico (pH=10) y determinar los factores que influyen en la oxidación electroquímica del Cu(I) en tres sustratos diferentes (Carbón Vítreo, Acero Inoxidable y Titanio).

3.3.- Estudio electrocinético de la oxidación electroquímica de la disolución cianurada de cobre.

En esta parte se pretenden determinar las reacciones que interviene en el proceso ánodico, con el fin de incorporar está reacción como una parte integral en el proceso de electrorecuperación de metales preciosos, que permita optimizar los recursos de la industria minera y hacer más rentable el proceso de electrólisis.

3.4.- Parte experimental.

Se describen el conjunto de condiciones e instrumentos de trabajo para el estudio de la oxidación electroquímica de la disolución cianurada de Cu(I). Donde la preparación de los electrodos y la celda utilizada es similar a la que se presentó en el capítulo 2.

3.4.1.-Celda.

En la realización de este trabajo se utiliza una celda de vidrio Pyrex (Fig 3.4.1) de 150 ml de capacidad, un sistema de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) y 1 entrada de nitrógeno.

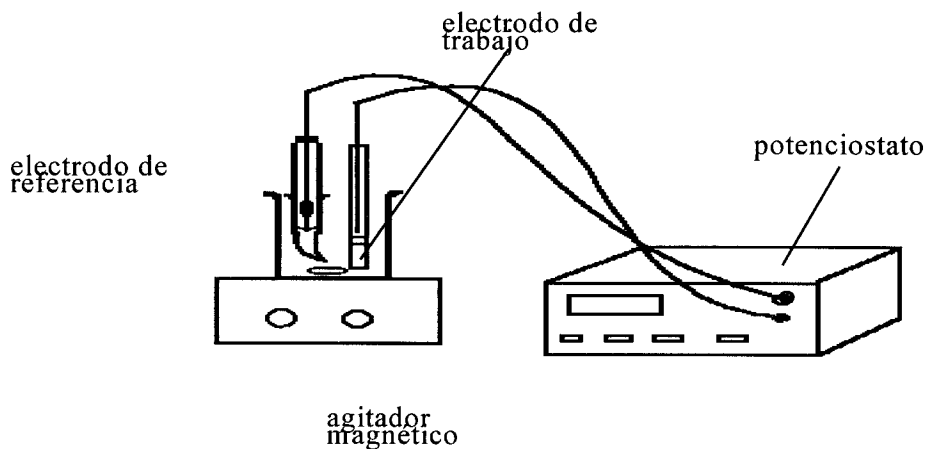


Fig. 3.4.1 Celda de trabajo.

3.4.2.-Soluciones electrolíticas :

Las soluciones utilizadas se preparan a partir de agua desionizada y se utilizan reactivos de grado analítico. Se prepararo la siguiente solucione:

Concent.	[CuCN]	[KCN]
mol/l	0.1	0.5

a pH= 10 y fue desoxigenada con nitrógeno durante 10 min antes de realizar experimentos, el nitrógeno pasa primeramente por una solución de pirogalol, posteriormente el flujo N₂ se mantuvo sobre la solución.

3.4.3.-Electrodos y su preparación :

Se utilizó un sistema de 3 electrodos: electrodo de trabajo, auxiliar y de referencia. Los electrodos de trabajo que se utilizaron son: Carbón Vítreo (área geométrica de 0.20 cm²), de Acero Inoxidable (área geométrica de 0.03 cm²) y Ti (área geométrica de 0.02 cm²). La superficies de estos electrodos fueron pulidas a espejo con polvo de alúmina (tamaño de partícula 0.3 μm) ; después de enjuagar con agua, los electrodos se someten a una vibración ultrasónica con el fin de remover las trazas de alúmina y grasas para finalmente enjuagarse con agua desionizada. El electrodo de Acero Inoxidable fue pulido electroquímicamente con H₂SO₄ 1 M en los límites de potencial E=400mV/ESC a E=-800mV/ESC. El electrodo auxiliar es de grafito con un área 50 veces más grande que el electrodo de trabajo que quedó justo enfrente de este último. El electrodo de referencia es un calomel saturado (ESC) el cual se introdujo en un capilar de Luggin; todos los potenciales en este trabajo están reportados con respecto a este electrodo de referencia.

3.4.4.-Potenciostatos:

Se utilizan dos potenciostatos de la marca EG&G, modelo PARC 273 y PARC 175 cuya potencia es de 100 watts. Las técnicas utilizadas en el PARC 273 se manejan a través del software M270 de la misma compañía y en el PARC 175 a través de un osciloscopio.

Se realiza un estudio voltamperométrico que permite aportar datos que determinan qué tan complejo es el proceso de oxidación. Por otra parte, se identifican los procesos de electrodo que se están llevando a cabo en los diferentes sustratos utilizados como ánodos y los intervalos de potenciales donde se tiene la oxidación de la especie cianurada de cobre.

3.5.- Estudio voltamperométrico.

Primeramente se realizaron voltamperometrías cíclicas con el electrolito soporte sobre las superficies donde se realizará la oxidación del cobre (Acero Inoxidable, Carbón Vítreo y Ti), con el fin de identificar el límite de electroactividad del medio y la contribución de éste en el intervalo de potenciales a estudiar. Posteriormente, se realizaron voltamperometrías cíclicas a una solución cianurada de Cu(I), con el fin de establecer el intervalo de potencial a imponer sobre los electrodos de trabajo (Acero Inoxidable, Carbón Vítreo y Ti) para llevar a cabo la oxidación de la especie electroactiva $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ a $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ y su consecuente reducción. Las voltamperometrías se realizaron a una velocidad de barrido de 25 mV/s.

3.5.1.-Resultados de voltamperometrías Cu(I)/Acero inoxidable.

La figura 3.5.1 muestra que el electrolito soporte (curva a) no contribuye de manera significativa en la respuesta de densidad de corriente en los procesos de oxidación de la solución cianurada de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, en el intervalo de potencial $E=400\text{mV/ESC}$ a $E=800\text{mV/ESC}$ donde se presenta la mayor oxidación del electrolito soporte. Por otro lado, hacia la parte catódica de la curva (a) sólo se observa el proceso de reducción del electrolito soporte, el cual presenta un cruce en $E= -1150 \text{ mV/ESC}$ (mostrado en el recuadro pequeño de la fig. 3.5.1). En la curva (b), correspondiente a la solución cianurada de Cu(I), presenta 3 picos de oxidación en el intervalo de potencial de $E=300 \text{ mV/ESC}$ a $E=860 \text{ mV/ESC}$, teniéndose procesos de oxidación en éste mismo intervalo de potencial al invertir la dirección del barrido; a potenciales más catódicos de la curva (b) sólo se observa un pico de reducción en $E=-500\text{mV/ESC}$ (mostrado en el recuadro pequeño). En general en esta figura se puede observar un incremento en la densidad de corriente importante, hasta de 27 veces más que el obtenido en los voltamperogramas del capítulo 2, particularmente en el intervalo de potencial donde se están llevando a cabo los procesos de oxidación de la solución cianurada de Cu(I).

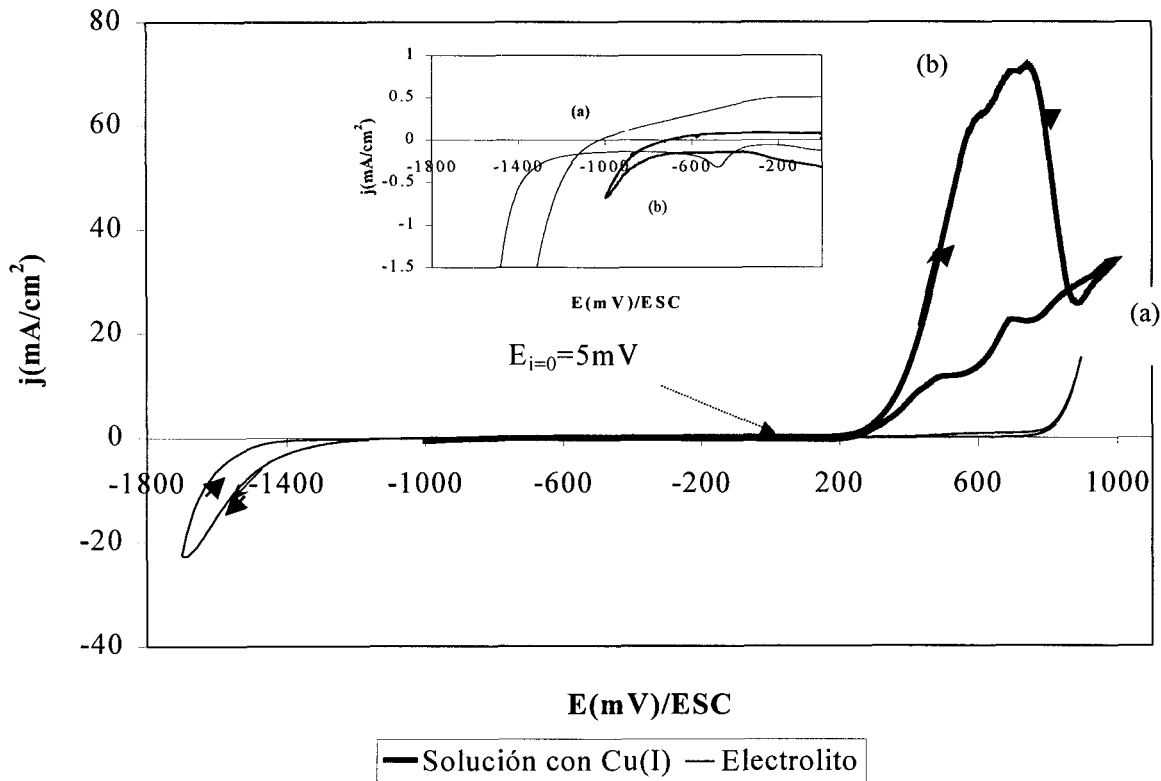


Fig. 3.5.1 Voltamperograma típico de barrido triangular de la solución cianurada (KCN 0.5M, pH=10) realizada sobre Acero Inoxidable a 25 mV/s; (a) solución con electrolito soporte y (b) solución que contiene el ión $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

3.5.2.-Resultados de voltamperometrías Cu(I)/Carbón Vítreo.

La figura 3.5.2 muestra la reducción y oxidación del electrolito soporte sobre carbón vítreo en la curva (a), teniéndose una oxidación perceptible en el intervalo de potencial $E=250\text{mV}/\text{ESC}$ a $E=1250\text{mV}/\text{ESC}$. Por otra parte, en la solución que contiene Cu(I) (curva b) se observan en el barrido positivo 5 picos de oxidación en el intervalo de potencial $E=113\text{mV}/\text{ESC}$ a $E=940\text{mV}/\text{ESC}$ y en el barrido negativo se sigue observando procesos de oxidación en éste mismo intervalo de potencial; además en la curva (b) se ven 2 procesos de reducción uno en $E=250\text{mV}/\text{ESC}$ y otro en $E=-250\text{mV}/\text{ESC}$ el cual es mostrado en el recuadro. En esta figura se presenta también un incremento considerable en la densidad de corriente en el intervalo de potencial donde se está llevando a cabo la oxidación de la solución cianurada que contiene Cu(I).

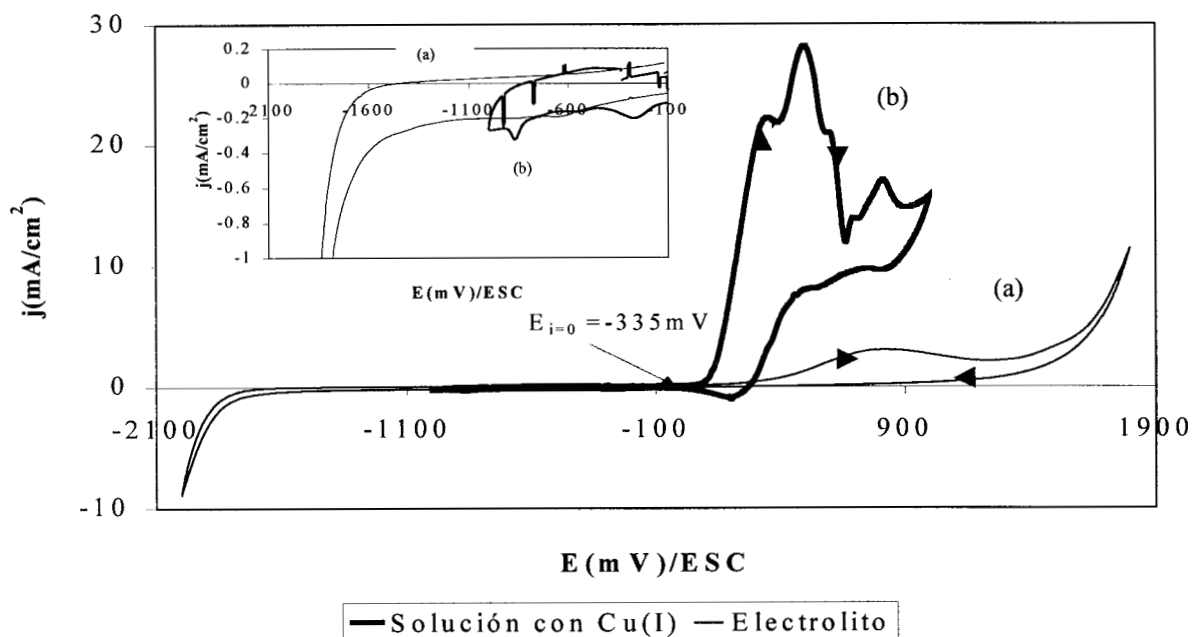


Fig. 3.5.2 Voltamperograma típico de barrido triangular de la solución cianurada (KCN 0.5M, pH=10) realizada sobre Carbón Vítreo a 25 mV/s; (a) solución con electrolito soporte y (b) solución que contiene el ión $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

3.5.3.-Resultados de voltamperometrías Cu(I)/Ti.

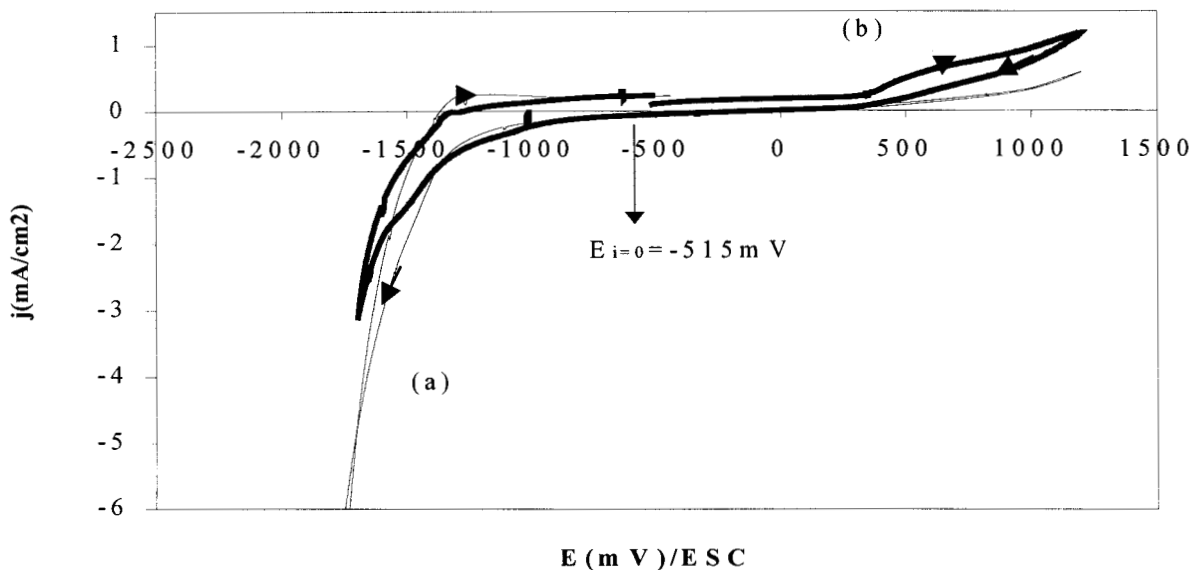


Fig. 3.5.3 Voltamperograma típico de barrido triangular de la solución cianurada (KCN 0.5M, pH=10) realizada sobre Ti a 25 mV/s; (a) solución con electrolito soporte y (b) solución que contiene el ión $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

De manera similar la figura 3.5.3 muestra en la curva (a) el voltamperograma del electrolito soporte, observándose que este último no contribuye de manera significativa en la respuesta de densidad de corriente en el intervalo de potenciales donde se realiza la oxidación de la solución cianurada de Cu(I); también se puede ver un cruce en $E=-1700\text{mV/ESC}$ en los potenciales catódicos del electrolito soporte. En la curva (b), hacia la oxidación se tiene un incremento en la densidad de corriente en el intervalo de potencial $E=360\text{mV/ESC}$ a $E=1170\text{mV/ESC}$; en el barrido negativo se tiene la reducción del medio y después la reducción de Cu(I) a Cu^0 en el intervalo de potencial $E=-1480\text{mV/ESC}$ a $E=-1600\text{mv/ESC}$.

De la comparación de las figuras 3.5.1, 3.5.2 y 3.5.3, se puede determinar que los procesos de oxidación de la solución cianurada de Cu(I) se están llevando a cabo en el intervalo de potencial donde se observa la mayor oxidación del electrolito soporte, el cual contribuye de manera poco considerable en la densidad de corriente de los procesos de oxidación de la solución cianurada de Cu(I), ya que en este intervalo de potencial se presenta un incremento importante en la densidad de corriente al tener presente Cu(I) en la solución. En ninguno de los voltamperogramas realizados con la solución cianurada de Cu(I) se puede asignar categóricamente que los picos que aparecen en el proceso de oxidación sean debidos a la oxidación de la especie electroactiva $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, dado que estos picos podrían ser la oxidación del medio. Por otra parte, si el proceso de oxidación que se está llevando a cabo es debido sólo al Cu(I) presente en la solución, en los voltamperogramas se espera ver los picos de reducción de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$, con una densidad de corriente similar al proceso de oxidación. Al no tenerse una respuesta en densidad de corriente en el proceso de reducción de la misma magnitud de la obtenida en la oxidación de la solución cianurada de Cu(I), indica que el proceso de oxidación que se está llevando durante el proceso anódico provee especies químicas que no pueden ser reducidas, o bien que se transforman en el medio para presentar procesos de reducción a potenciales más catódicos.

La información obtenida de los voltamperogramas se resume en el siguiente cuadro.

Sustrato	Procesos de Oxidación E (mV/ESC)	Procesos de Reducción E (mV/ESC)
Ac. Inoxidable	(a) 400 a 800 (b) 300 a 860	(a) -1150 (b) -550
Carbón Vítreo	(a) 250 a 1250 (b) 113 a 940	(b) 250 -250
Titanio	(a) 300 a 1200 (b) 360 a 1170	(a) -1700 (b) -1480 a -1600

Del presente estudio voltamperométrico se puede concluir que:

- ◆ De los tres sustratos utilizados el que mayor especie transforma es el Acero Inoxidable, la densidad de corriente que éste utiliza en el proceso de oxidación de la solución cianurada de Cu(I) es más del doble que la que utiliza el carbón Vítreo. El Ti resultó ser inadecuado para realizar el proceso de oxidación. Debido a la poca especie transformada en el proceso de oxidación de la solución cianurada de Cu(I).
- ◆ No se puede asignar claramente el proceso de oxidación de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ (reacción 3.2.1.1) a los picos que presentan los voltamperogramas.
- ◆ El proceso de oxidación de la solución cianurada de Cu(I), que se está llevando a cabo es probablemente la oxidación del CN^- , debido a que se observan sólo cambios en las respuestas que da el electrolito soporte con la presencia de cobre en los 3 sustratos diferentes; sobre todo en Acero Inoxidable y Carbón Vítreo.

El estudio voltamperométrico realizado hasta el momento no permite asignar la especie oxidada de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, por lo cual se realizara un estudio voltamperométrico cambiando el potencial de inversión a 20 mV/s, con el propósito de observar con mayor precisión la oxidación de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

3.6.- Estudio voltamperométrico cambiando el potencial de inversión.

El estudio se realizó sobre los sustratos de Acero Inoxidable y Carbón Vítreo, partiendo de donde se detecta el incremento de corriente de oxidación, cambiando de potencial en intervalos de 10 mV/ESC en 10 mV/ESC (en las figuras de este trabajo sólo se presentan algunos de los potenciales de inversión).

Las figuras 3.6.1 y 3.6.2. muestran un comportamiento muy similar en los dos sustratos utilizados, al ir invirtiendo el potencial, indicando que se está llevando a cabo la misma reacción, sólo que desplazada en la escala de potenciales. En las dos figuras se puede observa como se incrementa la densidad de corriente al ir cambiando el potencial de inversión (en los primeros potenciales) y además se observa en los potenciales más anódicos, que se sigue teniendo un proceso de oxidación al invertir el barrido negativo en ambos sustratos; indicando la posible existencia de un proceso catalítico, proponiéndose que el proceso de oxidación que se está llevando a cabo está asociado a la oxidación del CN^- debido a la presencia del ion $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ proveniente de la oxidación de la especie electroactiva $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, al tenerse un incremento grande en la densidad de corriente (41) en la respuesta de la oxidación del electrolito soporte, en los sustratos de Acero Inoxidable y Carbón Vítreo.

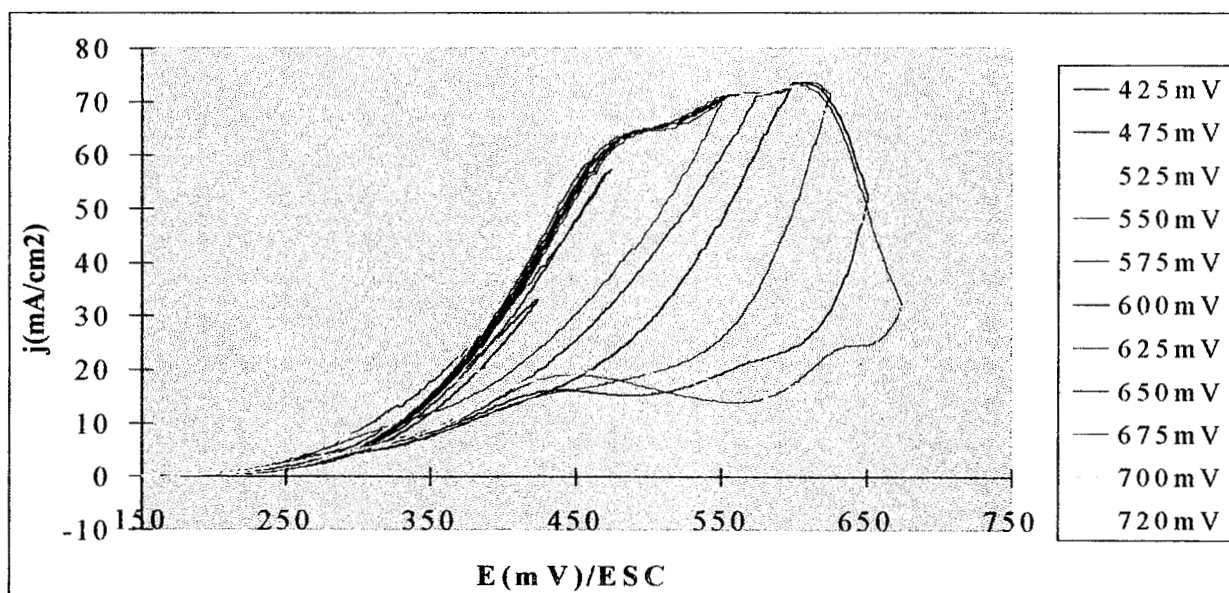


Fig. 3.6.1 Voltamperogramas obtenidos sobre una superficie de Acero Inoxidable a 20 mV/seg de una solución que contiene Cu(I) 0.1M, KCN 0.5M, pH 10. El barrido de potencial se invierte en diferentes valores de potencial indicados en la figura.

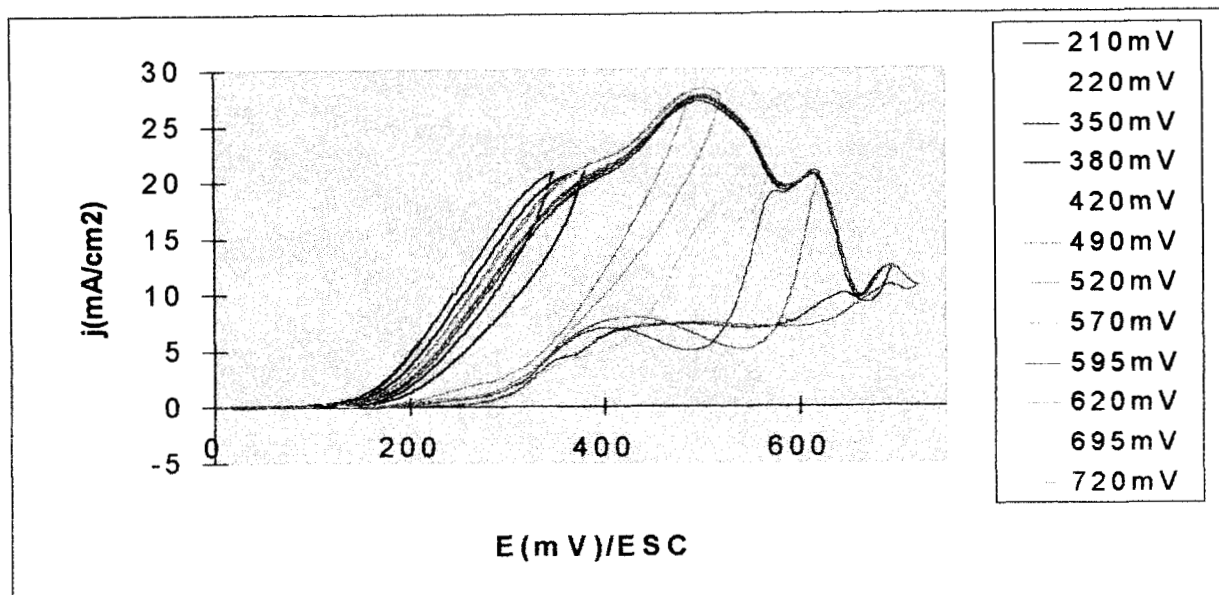


Fig. 3.6.2. Voltamperogramas obtenidos sobre una superficie de Carbón Vítreo a 20 mV/seg de una solución que contiene Cu(I) 0.1M, KCN 0.5M, pH 10. El barrido de potencial se invierte en diferentes valores de potencial indicados en la figura.

Del estudio aquí realizado podemos plantear la siguiente hipótesis:

- ♦ Los picos que aparecen en los voltamperogramas oxidan la especie electroactiva de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, sin embargo se infiere que existe una reacción Electroquímica-Química Catalizada (EC'), donde la especie que se está oxidando es el CN^- . Confirmándose de esta forma que la presencia del ion Cu(II) tiene un efecto catalítico en la oxidación del CN^- como lo mencionaron en su trabajo R. K. McAlpine, D. T. Chin y B. Echert (42-44) y que el tipo de sustrato a utilizar tiene una influencia muy importante en la oxidación del CN^- . Por lo cual, en el estudio voltamperométrico realizado no se logra ver la reducción de la especie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ por que toda esta especie se transforma a especie de Cu(I) al oxidar el CN^- . Para corroborar la reacción EC' catalizada, descrita anteriormente y certificar que es la especie cianurada de Cu(II) es la que cataliza la reacción redox del CN^- , se utilizó la técnica electroquímica de Cronopotenciometría, la cual proporcionará información adicional sobre la cinética del proceso de electrodo (33).

3.7.- Estudio cronopotenciométrico de la disolución cianurada de Cu(I).

El estudio cronopotenciométrico, consiste en imponer una corriente dada a la interfase. Al fijar la corriente se fija la velocidad de transformación electroquímica, lo que hace que el electrodo tome el potencial de las especies químicas que se transforman y aparecen en la interfase (33,45-46). De esta manera se determina la variación del potencial del electrodo en función de tiempo (cronopotenciograma).

Se utilizó el sustrato de Carbón Vítreo para realizar el estudio de la reacción EC' catalizada de la disolución cianurada de Cu(I); dado que este sustrato se tiene una mayor reproducibilidad de la superficie.

3.7.1.-Resultados Cronopotenciométricos:

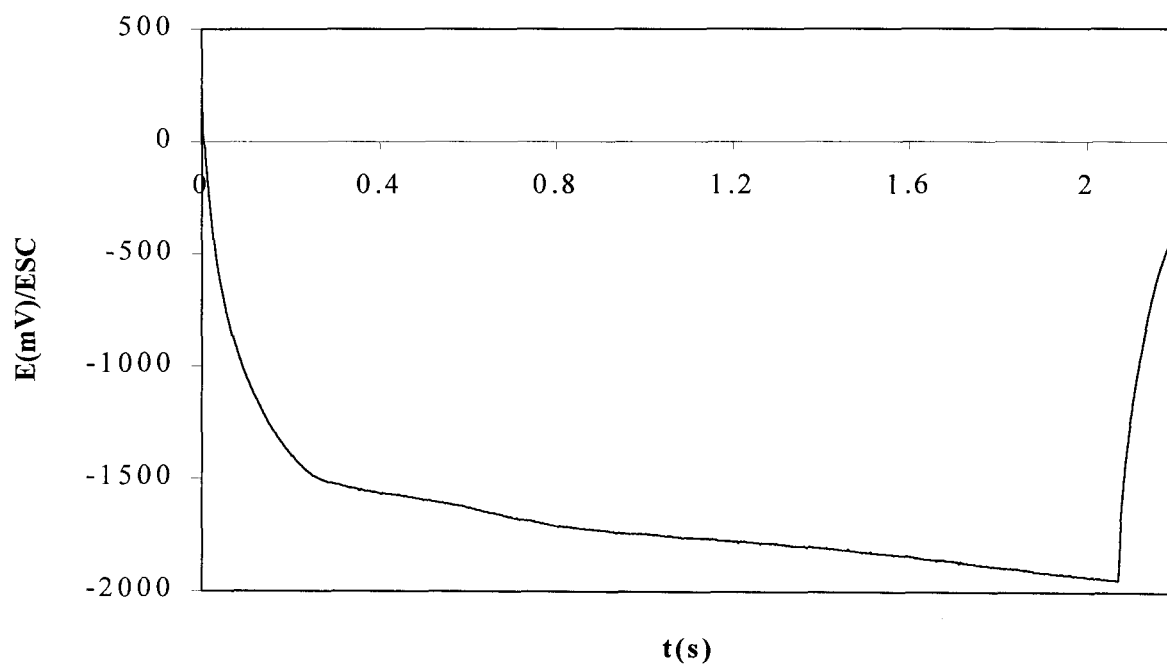


Fig. 3.7.1.1 Cronopotenciometría obtenido de una superficie de Carbón Vítreo, de una solución que contiene Cu(I) 0.1M, KCN 0.5M, pH 10. En este caso se impone una corriente de reducción de -0.5 mA.

La figura 3.7.1.1 muestra el cambio de pendiente que presenta el potencial al hacerle pasar una corriente de -0.5 mA (a un tiempo de 2seg), indicando que la reducción de la especie electroactiva de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ a Cu^0 se está llevando a cabo $E=-1510 \text{ mV/ESC}$. Se utilizó una corriente pequeña con el fin de asegura la presencia de la especie electroactiva $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

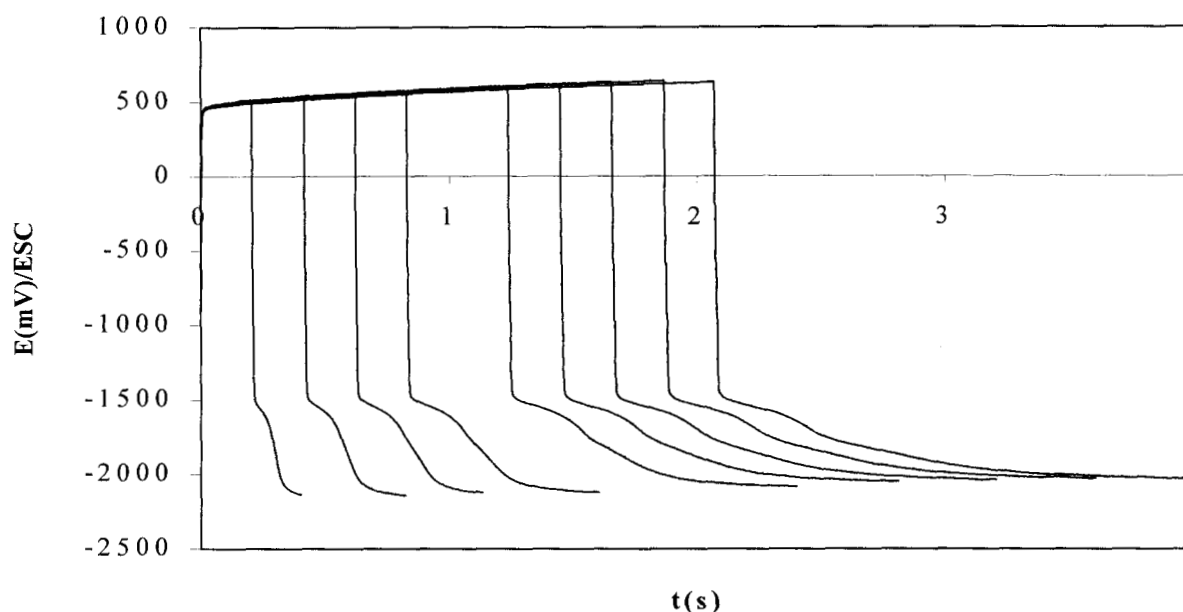


Fig. 3.7.1.2 Cronopotenciometrías obtenidas con doble pulso de corriente (corriente de oxidación $I=4\text{mA}$ y corriente de reducción $I=-4\text{mA}$) sobre una superficie de Carbón Vítreo, de una solución de $\text{Cu}(\text{I})$ 0.1M , KCN 0.5M , $\text{pH } 10$.

La figura 3.7.1.2 presenta una serie de cronopotenciometrías de pulso inverso correspondientes a la solución cianurada de $\text{Cu}(\text{I})$ (en el intervalo de tiempo 0.2seg a 2seg). En esta figura se observa que durante la oxidación de la solución cianurada de $\text{Cu}(\text{I})$, el potencial del electrodo se incrementa conforme se incrementa el tiempo de pulso; hacia el pulso inverso se puede observar la existencia de tres especies una en $E=-1510\text{mV/ESC}$, otra en $E=-1740\text{mV/ESC}$ correspondiente a la reducción de las especies formadas en el pulso directo y la tercera en $E=-2020\text{mV/ESC}$ correspondiente a la reducción del electrolito soporte. Además, es posible observar que el tiempo necesario para reducir la especie que se presenta en $E=-1510\text{mV/ESC}$, se va incrementando conforme se incrementa el tiempo de pulso directo. El seleccionar tiempos de pulso pequeños, permite que la especie que se oxida no se haya consumido completamente y al dar el pulso inverso poder detectar su correspondiente reducción, si el proceso es reversible.

De las figuras 3.7.1.1 y 3.7.1.2 se puede observar que la reducción de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ a Cu^0 se lleva a cabo en $E = -1510 \text{ mV/ESC}$, lo cual indica que la especie de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ formada al oxidar el $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ está participando en la reacción EC' catalizada de la oxidación del CN^- , al no tenerse ninguna respuesta de la especie de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ durante el pulso inverso en la figura 3.7.1.2. Por otra parte, se puede apreciar que la meseta correspondiente a la reducción de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ a Cu^0 no cae rápidamente, lo cual indica que se tiene una contribución en el potencial de los productos resultantes de la oxidación de la solución cianurada de $\text{Cu}(\text{I})$.

Para verificar el proceso EC' catalítico de la oxidación del CN^- se realizaron cronopotenciometrías de pulso inverso del electrolito soporte y de la disolución cianurada de cobre con pequeños tiempos de pulso y agitando la solución.

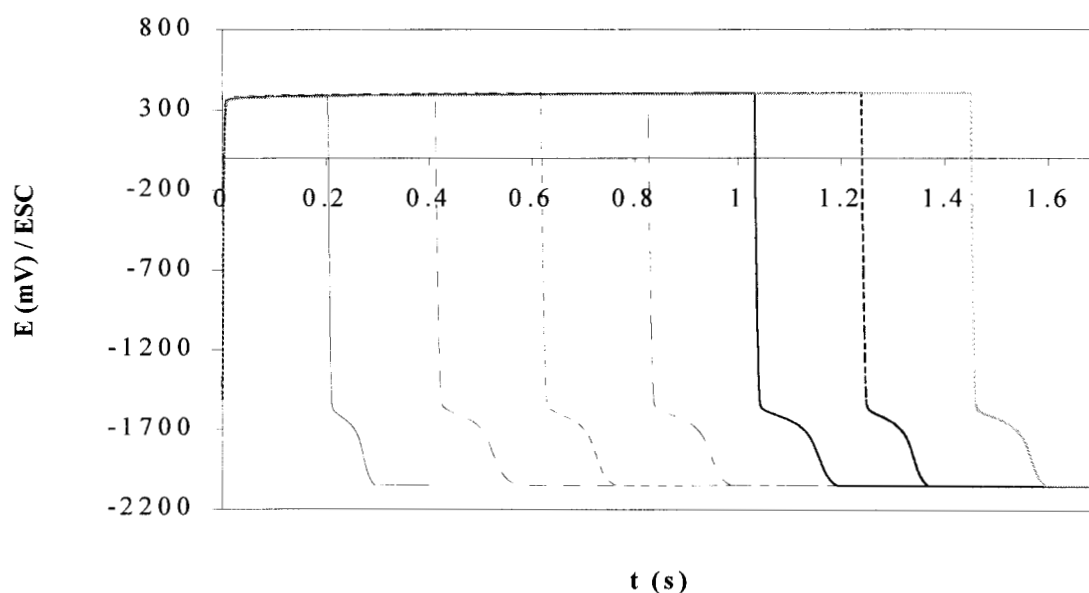


Fig. 3.7.1.3. Cronopotenciometrías obtenidas con doble pulso de corriente (corriente de oxidación $I = 4 \text{ mA}$ y corriente de reducción $I = -4 \text{ mA}$) sobre una superficie de Carbón Vítreo, de una solución de $\text{Cu}(\text{I})$ 0.1 M , KCN 0.5 M , pH 10, donde durante la experimentación se mantuvo agitando la solución.

La figura 3.7.1.3. muestra una serie de cronopotenciometrías de pulso inverso correspondientes a la solución cianurada de $\text{Cu}(\text{I})$ a diferentes tiempos de pulso (0.2 s a 1.4 s). Se observa la presencia de una meseta correspondiente a la reacción EC' catalítica

(oxidación del CN^-) en $E=380 \text{ mV/ESC}$; en el pulso inverso el potencial cae súbitamente desde la oxidación hasta el potencial de reducción en donde se presentan una especie reducida en $E= -1570 \text{ mV/ESC}$ correspondiente a la reducción del Cu(I) a Cu^0 . Además se puede observar que la reducción del Cu(I) tiene la contribución en el potencial de los productos resultantes de la oxidación ó la contribución de potencial del electrolito soporte.

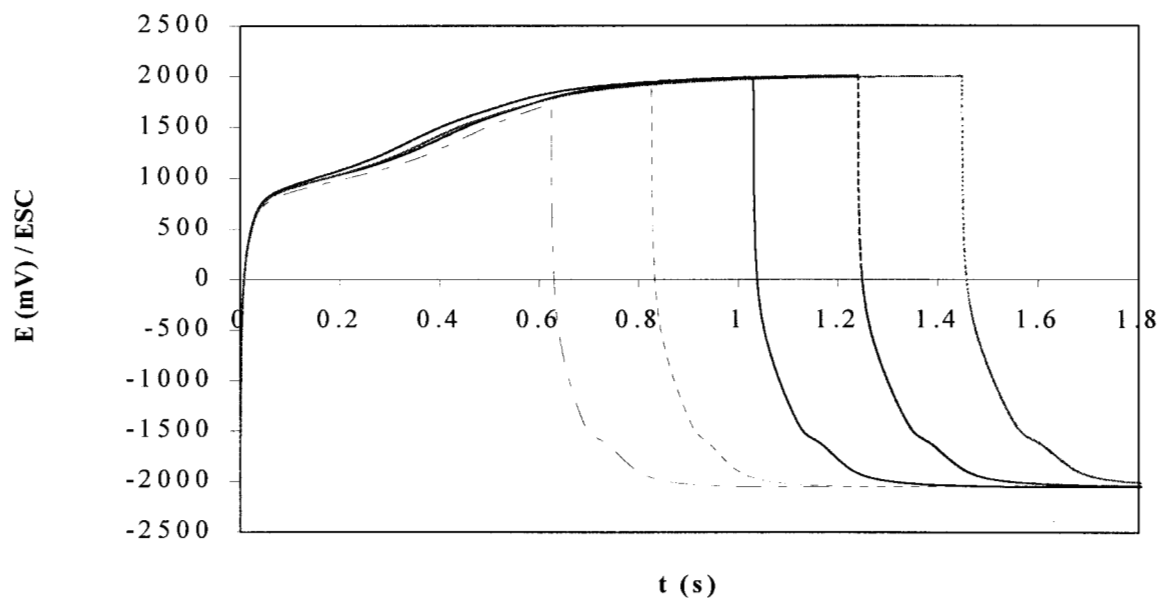
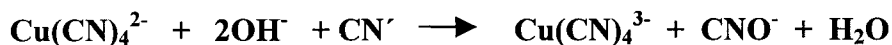
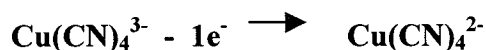


Fig. 3.7.1.4 Cronopotenciometrías obtenidas con doble pulso de corriente (corriente de oxidación $I=4\text{mA}$ y corriente de reducción $I=-4\text{mA}$) sobre una superficie de Carbón Vítreo, de una solución de KCN 0.5M , pH 10 , donde durante la experimentación se mantuvo agitando la solución.

En la figura 3.7.1.4 se presenta la serie de cronopotenciometrías del electrolito soporte (en el intervalo de tiempo de pulso 0.6 s a 1.4 s). Se observa durante el pulso de oxidación, el potencial se incrementan conforme al tiempo de pulso, se tiene 2 especies una en $E=800\text{mV/ESC}$ atribuida a la especie adsorbida de CN^- y la otra en $E=2000 \text{ mV/ESC}$ correspondiente a la especie de CN^- de la solución; al realizar el pulso inverso de reducción, el potencial va decreciendo paulatinamente desde el potencial de oxidación, observándose una pequeña inflección en $E= -1560 \text{ mV/ESC}$ correspondiente a la reducción de los productos de oxidación del medio. La especie que aparece en $E=-1560\text{mV/ESC}$ es la que está asociada a la respuesta de potencial correspondiente a la reducción de Cu(I) a Cu^0 .

Con el estudio cronopotenciométrico realizado se pudo comprobar que la especie cianurada de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ es la que cataliza la oxidación de CN^- , donde el mecanismo de reacción Electroquímica – Química Catalizada que podría estarse llevando a cabo es:



Por último se realizó una electrólisis, a la solución cianurada de Cu(I), de 1 hora manteniendo el potencial constante a $E=600 \text{ mV/ESC}$ sobre el electrodo de Carbón Vítreo con el fin de poder para probar que la especie de Cu(II) se llega a formar en el proceso electroquímico.

3.8.- Electrólisis de la disolución cianurada de Cu(I).

La electrólisis a un potencial constante de $E=600\text{mV/ESC}$, se hizo en una celda de dos compartimentos separados por una membrana catódica de Naftion; en un lado se tenía la solución con de CN^- y en el otro la disolución cianurada de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. A la solución electrolizada se le realizó un estudio de Resonancia Paramagnética Electrónica (**EPR**) que certificó la presencia de la especie electroactiva soluble de Cu(II) que se generó al realizar el proceso electrolítico.

El Cu(II) tiene una configuración d^9 por lo cual presenta propiedades paramagnéticas; si se tiene la presencia de Cu(II) se deben observar cuatro picos (Multiplicidad=4) equidistantes energéticamente en el EPR.

Resonancia Paramagnética Electrónica.

$\nu = 9.44775 \text{ GHz}$.

$g \parallel 2.087$

$A \parallel 77.3 \text{ G}$

$g \perp 1.926$

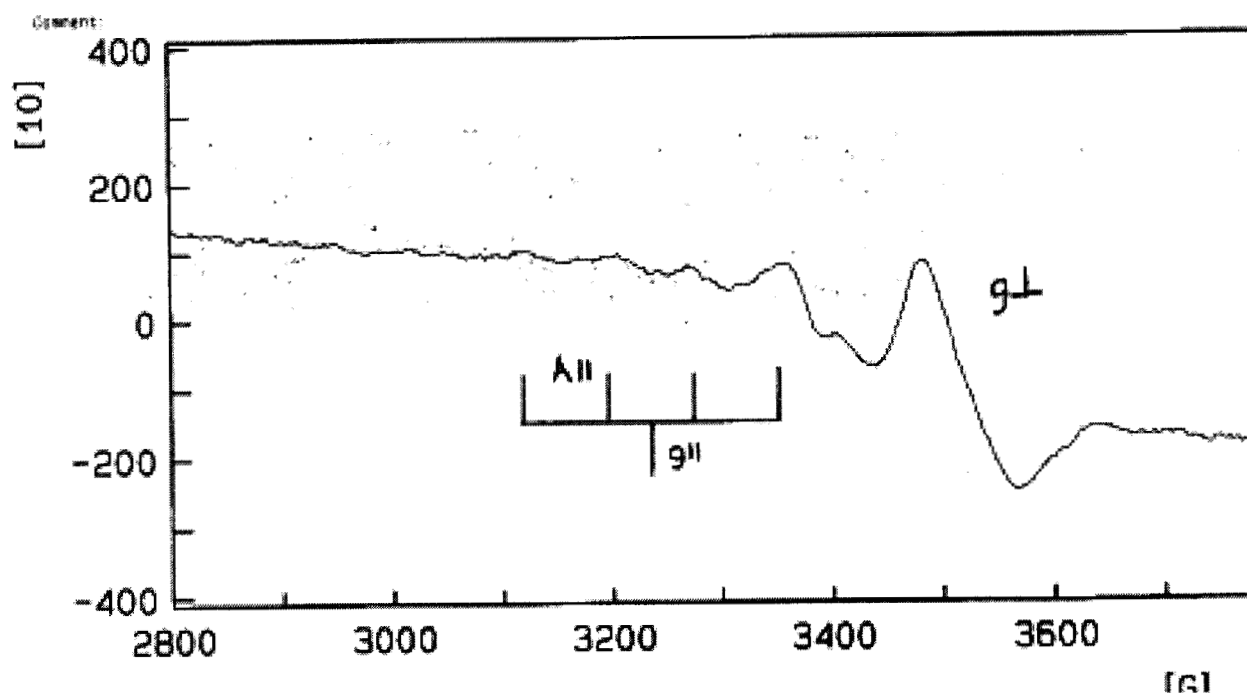


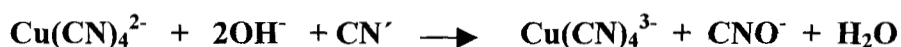
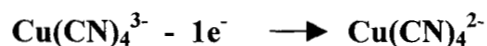
Figura 3.8.1 espectro EPR de la disolución cianurada KCN 0.5M, Cu(I) 0.1M, pH 10, después de ser electrolizada a un potencial de $E=600\text{mV/ESC}$.

En figura 3.8.1 muestra la señal de Resonancia Paramagnética Electrónica de la disolución cianurada de cobre electrolizada, donde se puede observar los cuatro picos correspondientes a la especie de Cu(II).

3.9.- Conclusiones del capítulo:

- ◆ Del estudio termodinámico se determinó cuales son las especies electroactivas de cobre presente en el sistema a $\text{pH}=10$, $\text{pCN}^{\circ}=0.222$ y $\text{pCu}^{\circ}=1$: $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$.

- ◆ El proceso de oxidación de la especie electroactiva de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ da como resultado la misma especie cianurada de Cu(I), debido a que después de formar la especie de Cu(II) por la transferencia de carga, ésta reacciona químicamente formando la especie oxidada CNO^- . El mecanismo de reacción que se lleva a cabo es EC' Catalítico (transferencia de electrones, reacción química catalizada), como se puede observar al tener un incremento grande en la respuesta de densidad de corriente.



- ◆ Después de realizar la electrólisis se determinó que si se tiene la especie cianurada de Cu(II) la cual se identifica por medio de EPR (Resonancia Paramagnética Electrónica).
- ◆ Se puede utilizar la reacción anódica en presencia de Cu(I) para realizar la destrucción de cianuros.
- ◆ El estudio de la oxidación del cianuro se llevó a cabo en el sustrato de carbón Vítreo, pero se observó que el Acero Inoxidable proporciona más densidad de corriente, por lo cual este material puede ser utilizado como ánodo en el proceso de oxidación de soluciones cianuradas de cobre, debido a que éste proporciona una mayor cantidad de especie transformada.

CAPITULO 4 REACTOR ELECTROQUÍMICO.- Depósito de Ag(I) en un reactor electroquímico sobre un electrodo tridimensional de Carbón Vítreo.

4.1.- Introducción

4.2.- Importancia del área específica A_e en los electrodos tridimensionales.

4.3.- Planteamiento experimental.

4.3.1.- Reactor Batch con recirculación.

4.3.2.- Condiciones experimentales.

4.4.- Resultados del depósito de Ag en un reactor tipo Batch con recirculación continua y compartimientos separados.

4.4.1.- Variación de la concentración de la especie electroactiva de plata.

4.4.2.- Microscopía electrónica de barrido

4.4.3.- Estudio de dispersión de rayos X.

4.5.- Conclusiones del capítulo.

4.1.- Introduccion:

Los reactores electroquímicos han jugado un papel importante en el avance de la tecnología durante los últimos 30 años. La recuperación de metales por métodos electroquímicos ha sido ampliamente desarrollada y muchos procesos electroquímicos han sido comercializados. En algunos de los casos las soluciones que contienen baja concentración de metales, requieren un tratamiento previo antes de la reducción catódica. Generalmente es necesario ajustar el pH, y la filtración o la adición de electrolito a fin de mejorar la eficiencia en la recuperación. La reducción catódica de metales proporciona éstos en su estado más valioso. La recuperación de metales preciosos en los procesos hidrometalúrgicos mediante electrólisis se lleva a cabo en 1) reactores de forma cilíndrica (Electrodo de cilindro rotatorio) y 2) reactores de forma rectangular. En este tipo de reactores se tiene baja eficiencia en la recuperación de oro y plata, en el caso de concentraciones por abajo de 10 ppm de oro ó de plata y en concentraciones mayores a 154 ppm para el oro. La eficiencia de recuperación decrece en bajas concentraciones de oro o plata por que se requiere un aumento en la transferencia de masa y en concentraciones altas de oro la eficiencia de recuperación decrece por que hay la competencia de las reacciones de reducción del oxígeno y de la plata. Por otra parte, en el tratamiento de efluentes se han realizado trabajos para la recuperación de metales pesados como cobre, níquel, zinc y cadmio en concentraciones desde 1 hasta 1000 ppm. Esto se ha llevado a cabo en reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales (23,47-53). En uno de estos trabajos se utilizó en un reactor tipo Batch con recirculación continua y compartimentos separados para la recuperación de Pb (53). Es por esto que este tipo de electrodos y reactor podrían resultar convenientes para recuperar Au(I) y Ag(I) que se encuentren en bajas concentraciones.

En los capítulo 2 se abordó el depósito electroquímico (reacción catódica) de oro y plata en medios cianurados sobre diferentes sustratos; determinándose que la presencia de un alto contenido de Cu(I) no interfiere en la reducción de Au(I) ó Ag(I), además de elegir cual es el sustrato más adecuado para realizar el proceso de recuperación de estos metales. Por otra parte, al tener la solución cianurada libre de oro y plata se estudió la oxidación de Cu(I) con el fin de incorporar como una parte integral del proceso de recuperación de metales preciosos a la reacción anódica; determinándose que el proceso de oxidación que se está llevando a cabo es la oxidación

de cianuros, favorecida por la presencia de cobre. Con la información hasta aquí obtenida podemos plantear una unidad de proceso (Reactor Batch con recirculación), donde en el compartimento catódico se realice la recuperación de metales preciosos con electrodos tridimensionales y en el compartimento anódico la oxidación de soluciones cianuradas que ya no puedan ser reutilizadas en el proceso de lixiviación de minerales; separando los compartimentos con una membrana catiónica, lo cual permitirá tener: a) una alta selectividad de un ion (manteniendo de esta forma en la solución del anolito solo la presencia de cobre), b) Un bajo transporte de solvente y otras moléculas neutras, c) Estabilidad química de reactivos, productos y electrolito, d) una alta conductividad iónica, e) mantener el rendimiento a alta densidad de corriente y f) que la reacción anódica no interfiere con la reacción catódica.

4.2.- Importancia del área específica A_e en los electrodos tridimensionales.

El costo de inversión específico de un reactor electroquímico está determinado por el rendimiento espacio-tiempo: $\rho = \phi M A_e k_L C$, el cual proporciona la cantidad de metal recuperado por unidad de volumen por unidad de tiempo. Este parámetro depende de la concentración de las especies electroactivas C , el área específica del electrodo A_e , del régimen de transferencia de masa k_L , y de la eficiencia de corriente ϕ . El incremento de este parámetro para los reactores electrolíticos depende del coeficiente de transporte de masa y del área del electrodo. Es importante tener un diseño óptimo de celda a fin de maximizar el área del electrodo y poder alcanzar al mismo tiempo altas velocidades de flujo con altas conversión de reactivo. Los electrodos tridimensionales cumplen con la función de incrementar el área específica en los procesos electroquímicos.

Asumiendo que el potencial de reducción de cada metal, es determinante en la selectividad y pureza del producto (11), el reactor electroquímico propuesto en este trabajo se hará funcionar de manera que se depositen los metales preciosos, selectivamente, sobre un electrodo tridimensional, en lugar de hacerlo sobre una placa.

4.3.- Planteamiento experimental.

Se realizará el depósito electroquímico de la especie electroactiva de Ag(I) presente en un baño que simula las condiciones de una lixiviación con cianuros en presencia de un alto contenido de Cu(I), con el propósito de comprobar que se está realizando el depósito selectivo de plata y determinar el coeficiente de transporte de masa relacionado con el área específica.

Se decidió utilizar la plata por ser ésta la de mayor disponibilidad; el sustrato fue de Carbón Vítreo reticulado por ser el que menor sobrepotencial requiere para realizar el depósito electroquímico de Ag, además de que este sustrato se encuentra en el mercado como material reticulado de Carbón Vítreo, el cual es un material de poro abierto que asemeja una estructura de panal de abeja y es fabricado por medio de la pirólisis de una resina polimérica (54). Está disponible comercialmente en varios grados de porosidad. Ofrece buenas características como:

1. Alta área superficial, hasta $66\text{cm}^2/\text{cm}^3$ para un electrodo de 100 poros por pulgada, y un gran volumen vacío 90-97%.
2. Conductividad eléctrica isotrópica debido a su estructura rígida continua.
3. La alta porosidad permite el uso de altas velocidades de flujo sin una caída significativa de la presión.
4. Un amplio rango de voltaje de operación.
5. El material es químicamente inerte y puede ser moldeado en diferentes formas para diferentes configuraciones de celda (54).

Se utilizó un reactor Batch con recirculación, en un arreglo tipo ElectroCell AB (56).

4.3.1.- Reactor Batch con recirculación.

El reactor electroquímico se diseñó y construyó en el laboratorio de electroquímica de la UAM-Iztapalapa. Con la finalidad de tener una unidad de proceso que pueda realizar el depósito selectivo de Ag.

Para la construcción del reactor, primeramente se diseñaron sus dimensiones y se eligió el tipo de material para su construcción.

1.- Se manufacturaron 4 placas de acrílico de $(12 \times 7 \times 0.9) \text{ cm}^3$. A dos de éstas se les hizo un canal de $(3 \times 8 \times 0.9) \text{ cm}^3$, donde están los electrodos y circula la solución; las otras 2 placas son el cuerpo del reactor electroquímico.

2.- Se manufacturaron 6 placas de teflón de $(12 \times 7 \times 0.2) \text{ cm}^3$. A cuatro de estas placas se les realizó un canal, el cual direcciona el flujo dentro del reactor; las otras 2 placas son utilizadas para evitar el contacto de la solución con el acrílico.

3.- Se manufacturaron 2 placas de nylon con plástico de $9 \times 4 \times 0.1 \text{ cm}$, que sirve como difusores de la disolución cianuradas.

Teniendo las piezas que forman el reactor electroquímico, se procedió al armado de ella:

1.- Se realizó el contacto de grafito en una placa de cobre con pegamento Leit-C, el grafito se utilizó como contraelectrodo en el compartimento anódico.

2.- Se pegó una placa de Carbón Vítreo reticulado (45 poros por pulgada) de $(7 \times 2 \times 0.6) \text{ cm}^3$ en una placa de cobre con pegamento Leit-C. La placa de Carbón Vítreo se utiliza como electrodo de trabajo.

3.- Se elaboró un capilar de Luggin con un tubo de plástico de 2 mm de diámetro y en una de sus extremos se adhirió una junta de vidrio donde se colocó el electrodo de referencia.

4.- Se activó la membrana catiónica (Naftion) en una solución de Ac. nítrico (20% en volumen).

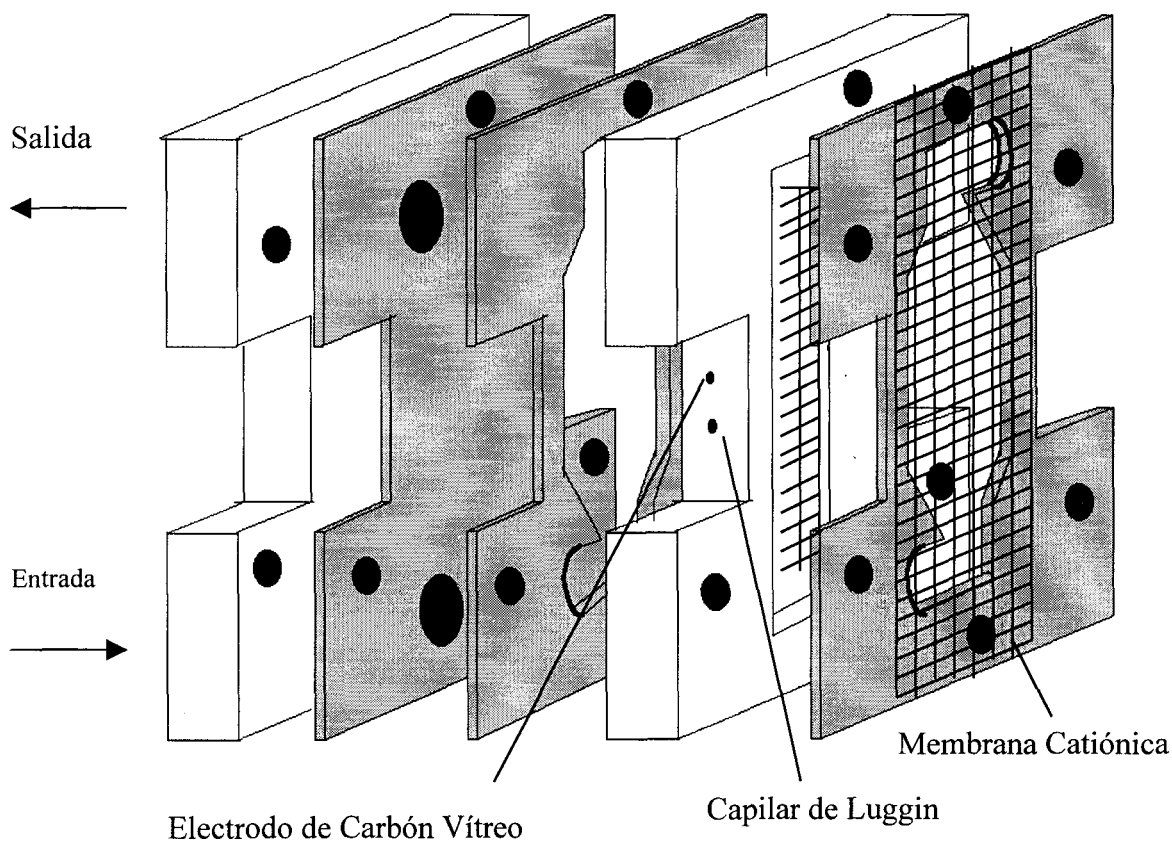


Figura 4.3.1.1.- Diagrama esquemático de la parte catódica del reactor de Batch. Vista detallada de entrada y salida del catolito, así como el cátodo y el capilar de Luggin.

Para el funcionamiento de este reactor, se requiere de un sistema hidráulico para mantener en recirculación constante el flujo de la solución en estudio. El electrolito con el ion metálico de plata se recirculó por la sección catódica del reactor electroquímico a través del Carbón Vítreo reticulado y el electrolito soporte por parte de la sección anódica.

- 1.- Se utilizó una bomba peristáltica con dos cabezales marca Cole Palmer con regulador de velocidad
- 2.- Se usaron 2 matraces erlenmeyer de 250 ml para contener y recircular las soluciones.
- 3.- Se utilizaron mangueras de Latex de $\frac{1}{4}$ in y mangueras MasterFlex de $\frac{1}{4}$ in.

Con el material mencionado se procedió al armado y montaje del sistema hidráulico con el reactor electroquímico. El diagrama esquemático se muestra en la figura 4.3.1.2.

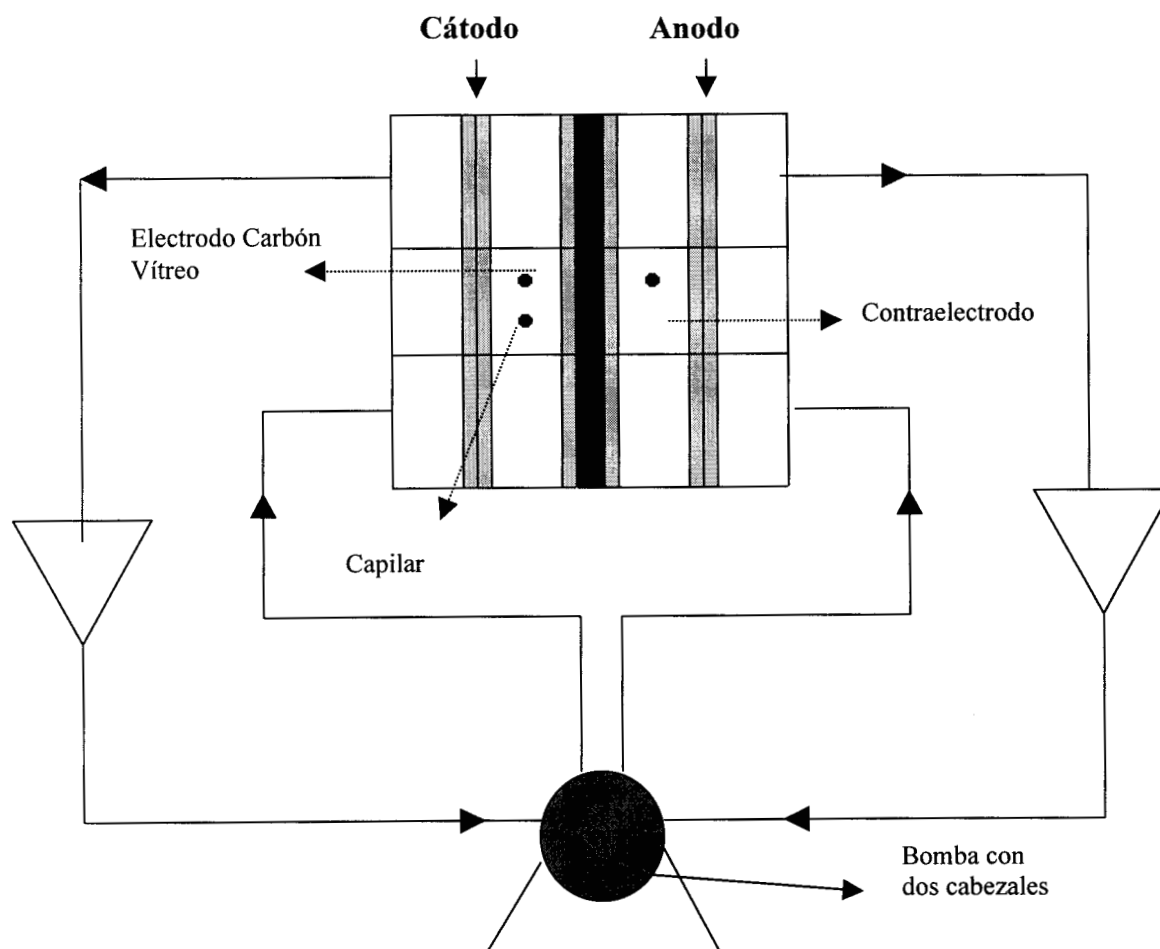


Figura 4.3.1.2.- Diagrama esquemático del circuito hidráulico.

4.3.2.- Condiciones experimentales:

Las soluciones utilizadas se preparan a partir de agua desionizada y se utilizaron reactivos de grado analítico. Se preparó una solución de 250 ml para el compartimento catódico con las siguientes concentraciones:

[CuCN]	[AgNO ₃]	[KCN]
0.1 M	.0001 M	0.5 M

a pH=10 y la respectiva solución del electrolito soporte de 250 ml 0.6M de [KCN] para el anolito, también a pH=10.

4.4.- Resultados del depósito de Ag en un reactor tipo Batch con recirculación continua y compartimientos separados.

Con un electrodo poroso de Carbón Vítreo reticulado de 45 poros por pulgada (volumen de 9.24 cm³) se realizó el depósito de Ag(I) en un reactor tipo Batch con recirculación donde se impuso un potencial de -1500mV (con una fuente Phillips); toda la plata presente en la disolución cianurada de cobre fue depositada en 1 1/2 hr (se realizó el seguimiento del cambio de concentración de Ag con un electrodo selectivo de iones de plata comercial marca ORION Mold. 9616).

4.4.1.- Variación de la concentración de la especie electroactiva de plata en el electrolito circulante del compartimento catódico, conforme transcurre el tiempo de electrolisis.

t (min)	Respuesta de electrodo E (mV)	Concentración de iones de Ag ⁺ (ppm)	Ln [C(t)/C(0)]
0	-823.2	11.684	0
30	-825	4.7619	-0.89755
60	-825.8	1.96	-1.7853
80	-821	----	---

El modelo matemático que nos permite conocer el decaimiento de la concentración de la especie electroactiva con respecto al tiempo (reactor Batch con recirculación) (52), durante la electrólisis, es el siguiente:

$$C(t)/C(0) = \exp(-k_L A_e V_e t / V_R) \quad \text{Ec. 4.4.1.1}$$

Donde $C(t)$ es la concentración de la especie electroactiva en función del tiempo, $C(0)$ es la concentración de la especie electroactiva inicial, k_L es el coeficiente de transporte de masa, A_e es el área específica del electrodo, V_e es el volumen del electrodo, t es el tiempo y V_R es el volumen del reactor. Al graficar $\ln C(t)/C(0)$ vs t es posible calcular el coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo $k_L A_e$ y demostrar que el reactor se comporta como un reactor Batch con recirculación, como se ve en la figura 4.4.1.1.

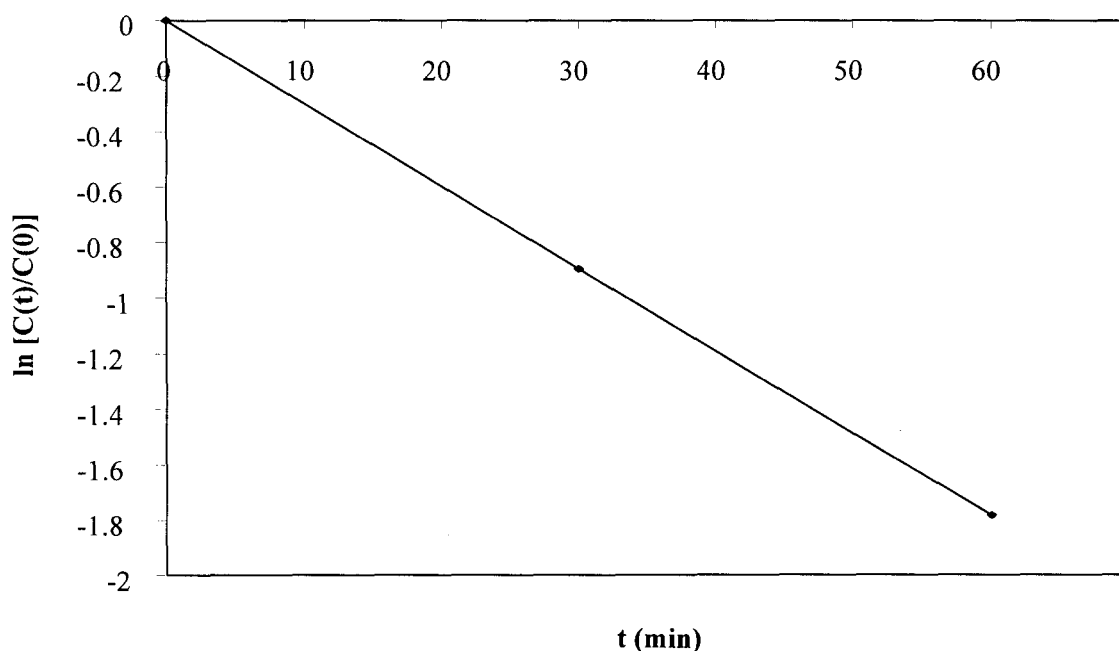


Figura 4.4.1.1.-Variación de la relación de concentración de Ag(I) en la celda con respecto a la concentración de la solución inicial, durante el tiempo que se lleva a cabo la electrolisis.

De la pendiente de esta gráfica se obtiene que el coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo es de $k_L A_e 0.077 \text{ seg}^{-1}$, este valor cae dentro del intervalo de $k_L A_e$ reportados por la literatura (47).

4.4.2.- Microscopía electrónica de barrido

Mediante microscopía electrónica de barrido se comprobó que es posible depositar Ag^0 proveniente de un sistema lixivante con cianuro. Las figuras 4.4.2.1, 4.4.2.2 y 4.4.2.3 muestra las fotografías adquiridas con por Microscopía Electrónica de Barrido (DSM 940 A) del depósito de Ag^0 sobre un electrodo de Carbón Vítreo Reticulado (CVR) a diferentes ampliaciones.

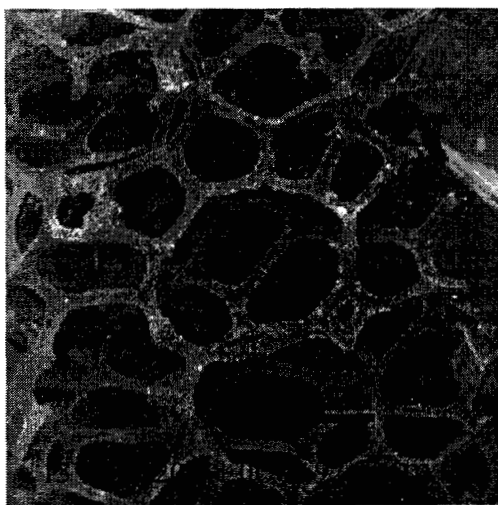


Figura 4.4.2.1.- Depósito de Ag(I) sobre CVR de 45 ppp.

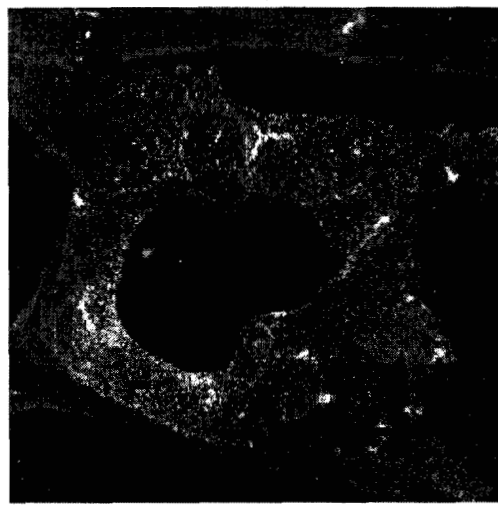


Figura 4.4.2.2.- Depósito de Ag(I) sobre CVR de 45 ppp.

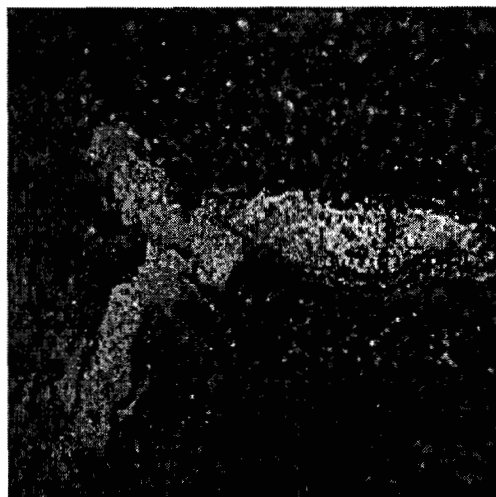


Figura 4.4.2.3.- Depósito de Ag(I) sobre CVR de 45 ppp.

4.4.3.- Microanálisis por dispersión de rayos X, acoplada a la Microscopía Electrónica.

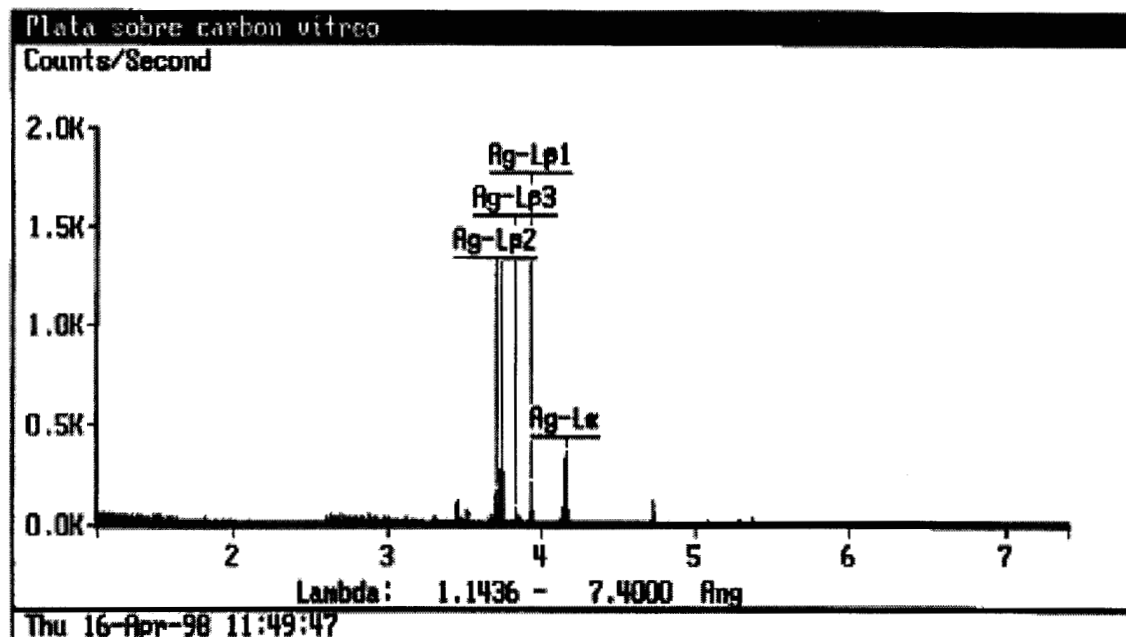


Figura 4.4.3.- Señal de plata sobre la superficie de CVR.

La figura 4.4.3 muestra el análisis por WDX (dispersión de rayos X por longitud de onda) realizado a la superficie de Carbón Vítreo Reticulado de la parte que se fotografió del depósito de plata. Sólo se observan los picos que identifican la presencia de plata y no se encontró cobre en el depósito realizado; comprobándose de esta forma que el depósito del cobre se presenta a potenciales más catódicos.

4.5.- Conclusiones del capítulo:

- ◆ El cambio de la concentración de plata si se ajusta al modelo matemático de un Reactor Batch con recirculación. El coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo calculado mediante el cambio de concentración es de $k_L A_e = 0.077 \text{ seg}^{-1}$.
- ◆ El depósito de plata sobre un electrodo tridimensional de Carbón Vítreo Reticulado (CVR) proveniente de una disolución que simula una lixiviación con cianuro se llevó a cabo con éxito, comprobándose la presencia únicamente de Ag metálica sobre el electrodo por microscopía de barrido electrónico.

La reducción de plata en un reactor Batch, que aquí se presentó corresponde sólo a la verificación del depósito selectivo de este metal sobre el sustrato de Carbón Vítreo, siendo de esta forma un estudio preliminar, debido a que se requiere de realizar el cálculo de la eficiencia de la celda, calcular el coeficiente de transporte de masa por mediciones de corriente límite, calcular el rendimiento espacio-tiempo, para poder determinar las condiciones más adecuadas para diseñar un reactor electroquímico que sea eficiente en el proceso de recuperación de metales preciosos provenientes de un proceso de lixiviación. Sin embargo, hasta ahora se cuenta con una información valiosa respecto a las especies en solución y al tipo de reacciones de electrodo que se pueden esperar.

CONCLUSIONES GENERALES.

El trabajo que aquí se ha realizado establece las bases para mejorar la aplicación específica de la recuperación de oro y plata provenientes de procesos de lixiviación con cianuro por Electrodeposito.

Del estudio del depósito electroquímico de oro y plata provenientes de un baño que simula la disolución proveniente de la lixiviación con cianuros, se tienen las siguientes conclusiones:

1. El estudio termodinámico permitió construir el diagrama de zonas de predominio del oro y los diagramas de Pourbaix de la plata y el cobre, los cuales predicen las especies electroactivas de oro, plata y cobre presentes en los sistemas de estudio. De acuerdo a este estudio, se deposita termodinámicamente primero el Au después la Ag y por último el Cu.
2. La especie cianurada de oro ($\text{Au}(\text{CN}_2^-)$) presenta procesos adsorptivos en el depósito electroquímico de Au sobre los sustratos utilizados (Au y Ti,).
3. El intervalo de potencial donde se tiene la transferencia de masa limitado por difusión es: para $\text{Au(I)}/\text{Au}$ de $E=-1290\text{mV/ESC}$ a $E=-1390\text{mV/ESC}$ y para el $\text{Au(I)}/\text{Ti}$ es de $E=-1350\text{mV/ESC}$ a $E=-1450\text{mV/ESC}$; para $\text{Ag(I)}/\text{Carbón Vítreo}$ $E=-1180\text{mV/ESC}$ a $E=-1500\text{mV/ESC}$ y $\text{Ag(I)}/\text{Ti}$ $E=-1100\text{mV/ESC}$ a $E=-1200\text{mV/ESC}$.
4. La presencia de la especie cianurada de Cu(I) no intervienen en el depósito electroquímico del Au ó de la Ag. El proceso de reducción de la especie electroactiva de Cu(I) se lleva a cabo en potenciales más catódicos, como se pudo comprobar al realizar el depósito de plata en el reactor Batch con recirculación.
5. El sustrato de Ti resultó ser un buen material para realizar el depósito electroquímico de Au(I) , debido a que en él se tiene una mayor transformación de la especie electroactiva de oro.
6. El sustrato de Carbón Vítreo es el más adecuado para realizar el depósito electroquímico de Ag(I) , debido a que el intervalo de potencial donde se lleva a cabo la reducción de plata no está cerca de la reducción del medio.

7. Los coeficientes de difusión calculados para el oro por la técnica de cronoamperometría en estado de difusión estacionario se podrán utilizar para dimensionar un reactor (en cuanto a los factores que influyen en un proceso electroquímico controlado por el transporte de masa).
8. El proceso de oxidación de la especie electroactiva de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ proporciona como resultado la misma especie cianurada de Cu(I), debido a que después de formar la especie de Cu(II) por la transferencia de carga, ésta reacciona químicamente formando la especie oxidada CNO^- . El mecanismo de reacción que se está llevando a cabo es EC' Catalítico (transferencia de electrones, reacción química catalizada), como se puede observar al tener un incremento grande en la respuesta de densidad de corriente. El tipo de sustrato a utilizar tiene una influencia muy importante en la oxidación del CN^- .
9. Después de realizar la electrólisis de una solución de Cu(I), se identificó la especie cianurada de Cu(II) por medio de EPR (Resonancia Paramagnética Electrónica).
10. Se puede utilizar la reacción anódica en presencia de Cu(I) para realizar la destrucción de cianuros, que ya no requiera la industria metalúrgica, utilizando para ello Acero Inoxidable como ánodo, debido a que éste da una mayor cantidad de especie transformada.
11. El cambio de la concentración de plata se ajusta al modelo matemático de un Reactor Batch con recirculación. El coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo calculado mediante el cambio de concentración es de $k_L A_e = 0.077 \text{ seg}^{-1}$.
12. El depósito de plata sobre un electrodo tridimensional de Carbón Vítreo Reticulado (CVR) a partir de un sistema que simula una disolución proveniente de la lixiviación con cianuros, se llevó a cabo con éxito, comprobándose la presencia únicamente de Ag metálica sobre el electrodo por microscopía de barrido electrónico y difracción de rayos X.

Perspectivas

El estudio preliminar realizado en esta tesis, establece los antecedentes para el diseño de un reactor electroquímico con electrodos tridimensionales, que permita la recuperación de oro y plata presentes en sistema de lixiviación con cianuro. Pretendiendo: realizar la recuperación de los metales preciosos después del proceso de lixiviación, sin necesidad de realizar un proceso de preconcentración, eliminar la presencia de otros metales (como el cobre y el Zn) de la solución cianurada, con el fin de que la solución cianurada se reutilice en el proceso de extracción de minerales y por último optimizar los recursos de la industria minera. La continuación de este trabajo permitirá alcanzar estas pretensiones, para lo cual se realizara el siguiente plan de trabajo:

- ◆ Selección de una configuración de reactor electroquímico para el depósito de oro y plata a partir de una solución cianurada.
- ◆ Construcción y caracterización del reactor electroquímico mediante correlaciones de números adimensionales que permitan relacionar la geometría del reactor con la transferencia de masa, para este sistema.
- ◆ Estudio de los efectos de la concentración de las especies electroactivas, la solución lixivante, pH y otras variables que pueden influir sobre el proceso de reducción electroquímica.
- ◆ Determinar la eficiencia de la corriente $\phi = (nFV/q_T) \Delta c$, rendimiento espacio-tiempo $\rho = \phi MA_e k_m$, espacio-velocidad $s = (i_L / FV\Delta c)$ y consumo de energía volumétrico $E_n^V = (E_{cel} q / V_n)$, para diferentes condiciones de operación. Donde n , F , V , q_T , k_m , M , A_e , i_L , V_n son respectivamente el número de electrones, constante de Faraday, volumen del reactor, carga, coeficiente de transferencia de masa, peso molecular, área, corriente límite y volumen de la solución.
- ◆ Establecer las rutas necesarias con objeto de incorporar el proceso electroquímico en el diagrama de flujo de una planta de obtención y refinación de metales preciosos.

Anexo A

A.1- Fundamentos teóricos.

El depósito de metales como un proceso electroquímico, involucra una serie de aspectos fundamentales que es necesario tomar en consideración:

- 1) Establecer las condiciones energéticas de potencial del electrodo a utilizar para garantizar una eficiente transformación de la especie o especies de interés, además de los mecanismos de transferencia de carga-masa para determinar la cinética de la reacción principal.
- 2) Estudiar con precisión como se comporta el tipo de material y geometría del sustrato.
- 3) La influencia de la composición química de la solución del baño, tomando en cuenta los iones de interés, así como la presencia de iones interferentes.
- 4) La reacción en el contra electrodo, la densidad de corriente necesaria para la operación de la celda, geometría de la celda, régimen de flujo, fenómenos de transporte (fluidos, masa y calor).

A.1.1- Transporte de masa.

El movimiento de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo constituyen la base de los procesos electroquímicos. En la figura 2 se muestran los tres posibles pasos limitantes de un proceso electroquímico. Generalmente, se busca que todo el proceso esté controlado por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo, es decir por el transporte de masa, ya que de esta forma se alcanza una mayor conversión del reactivo bajo ciertas condiciones hidrodinámicas. El transporte de masa es especialmente importante cuando la concentración de la especie electroactiva es baja y se requiere de una alta conversión del reactivo.

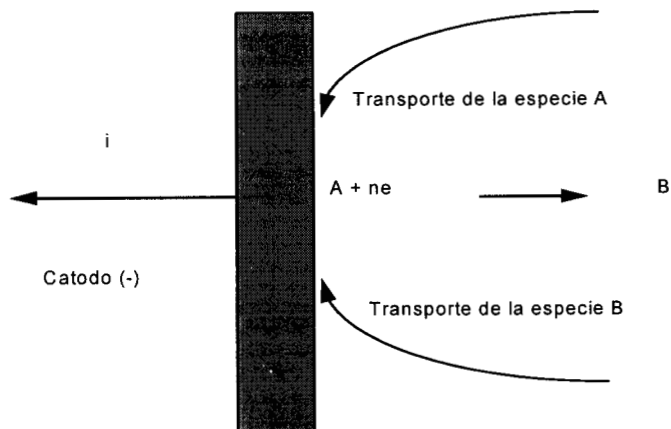


Fig. 2 Esquema de un proceso electroquímico.

Las diferentes formas de transporte de masa para un proceso electroquímico son:

- a) Convección, es el movimiento de la especie originado por un gradiente de velocidad, hay dos tipos de convección: la natural, que es causada por diferencias en la densidad, y la convección forzada en la cual se induce el movimiento del electrodo o del electrolito.
- b) Migración, es el movimiento de las especies cargadas debido a un gradiente de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo. Éste es el mecanismo responsable del flujo de carga a través del electrolito.
- c) Difusión, es el movimiento de las especies debido a diferencias de concentración.

En los experimentos electroquímicos se utiliza un exceso de electrolito soporte, electroquímicamente inerte, para asegurarse que la migración de la especie electroactiva no limite al transporte de masa, de manera que el transporte de masa se lleve a cabo por difusión, convección o por la combinación de estos dos (difusión - convección). Un exceso del electrolito soporte además de disminuir el componente de migración sobre el flujo de la especie electroactiva, incrementa la conductividad de la solución de la celda, mejorando el funcionamiento del circuito electrónico asociado y reduce la caída óhmica en la celda. La presencia del electrolito en exceso hace además que la densidad de la solución sea muy poco dependiente de la concentración de las especies electroactivas inhibiendo así la convección natural.

A.1.2.-Capa límite de Difusión - Convección.

Una combinación de convección-difusión puede producir una velocidad compleja, y perfiles de concentración cerca de la superficie del electrodo. Sin embargo, un modelo sencillo puede asumirse para entender este fenómeno. Este modelo se muestra en la figura 3, asume que la capa de electrolito cerca de la superficie del electrodo puede ser dividida en dos zonas (figura A). Cerca de la superficie de una capa inmóvil (de grosor δ_N) sólo existe el transporte de masa por difusión, y fuera de esta capa para $x > \delta_N$, ocurre un transporte por convección. En la realidad, no hay tal demarcación entre difusión y convección a $x = \delta_D$. Más bien ocurre una transición gradual como se muestra en la figura B. Este comportamiento puede ser razonado al considerar una reacción controlada por transporte de masa puro, donde una serie de valores de corriente van de cero ($I=0$) hasta un valor máximo de velocidad de reacción ($I=I_{lim}$) como se ve en la figura C.

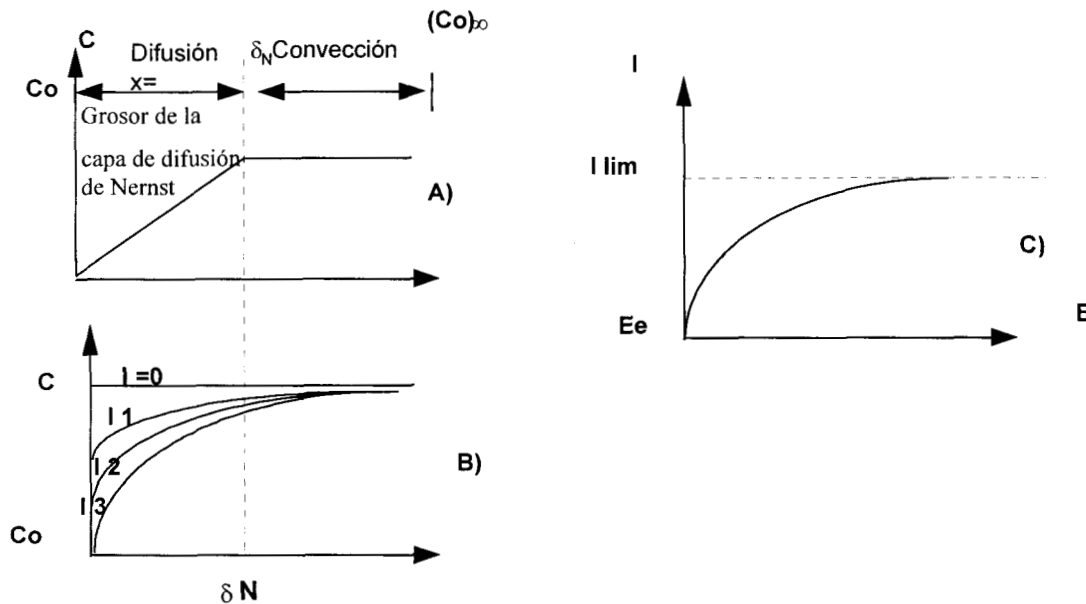


Fig. 3 Modelo de la Capa límite de Difusión-Convección, para procesos electroquímicos que están limitados por transferencia de masa A) perfil de la capa de difusión de Nernst, B) perfiles de concentración a diferentes valores de corriente, C) curva I-E controlada por transporte de masa.

A.1.3.- Corriente límite de Difusión - Convección.

En la figura 4 se muestra la curva típica de corriente-potencial para un depósito metálico controlado por un transporte de masa. Donde se pueden distinguir tres zonas distintas en cuanto al tipo de control del proceso electroquímico.

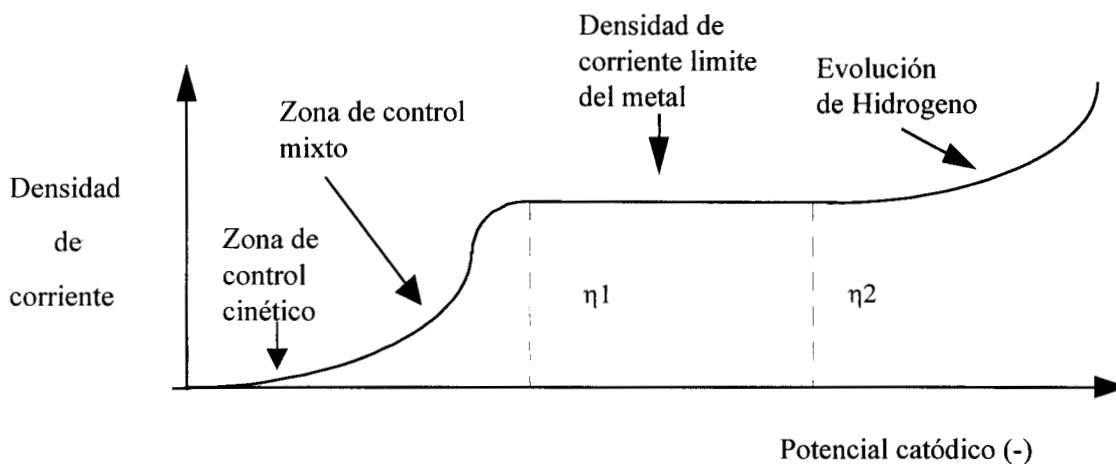


Fig 4 Curva típica de corriente vs potencial para un depósito metálico.

Inmediatamente al potencial de corriente cero la reacción está controlada por transferencia de carga; si el sobre potencial es más negativo la densidad de corriente catódica aumentará exponencialmente. A medida que el potencial impuesto se hace más negativo, la concentración de la especie en la superficie disminuirá con respecto al seno de la solución y el transporte de masa se convierte en un proceso importante. La densidad de corriente continuará incrementándose conforme el potencial sea más negativo. Sin embargo, la relación entre densidad de corriente y el potencial ya no será exponencial. Con potenciales más negativos, la velocidad de transferencia de carga llega a ser más rápida comparada con la llegada de la especie a la superficie del electrodo. Es entonces que la concentración del reactante en la superficie cae hasta cero y la densidad de corriente es totalmente limitada por difusión. Consecuentemente, la corriente es independiente del potencial en esta región y el transporte de masa en esta zona tendrá una fuerte dependencia de las condiciones hidrodinámicas de la solución. Así también a sobrepotenciales más negativos que η_2 , ocurre la evolución de hidrógeno.

A.1.4.- Factores que afectan la recuperación de iones metálicos.

Entre los principales factores que afectan la recuperación de iones metálicos son:

1.- El potencial de reducción. El equilibrio de un ion metálico en solución se encuentra determinado por la ecuación de Nernst ($E_{M/M^{n+}} = E^0_{M/M^{n+}} + (RT/nF) \cdot \ln C_{M^{n+}}$) y es determinado por la estequiometría de la reacción de las especies metálicas presentes en la solución. Para procesos irreversibles la velocidad de electrólisis será pequeña a potenciales cercanos a los predichos por la ecuación de Nernst y los procesos de reducción ocurrirán a potenciales más negativos. A sobrepotenciales negativos altos ($\eta = E - E_{i=0}$) la densidad de corriente j estará dada por :

$$j = -nFC_M^{n+} k^0 \exp \{ (-n\beta F/RT) \cdot (E - E^0_{M/M^{n+}}) \}$$

Cuando se deposita la primera porción del metal en el electrodo inerte, el potencial necesario para depositar en la superficie es un potencial más negativo que el necesario para reducir el ion M^{n+} en el electrodo. Esta diferencia de potencial se conoce como sobrepotencial de nucleación y representa la energía termodinámicamente necesaria para formar un núcleo estable.

2.- El pH. El potencial de reducción será afectado por el pH de la solución; las variaciones en la concentración de protones pueden producir un cambio en las especies predominantes de la solución, lo que puede variar el potencial de reducción de las especies metálicas en forma de iones. Se producirá una evolución de hidrógeno a pH bajos y la corriente en el depósito del metal se puede considerar como la gastada en la reducción de hidrógeno y la de la recuperación del metal.

Cuando se incrementa una evolución de hidrógeno, el pH de la solución se va incrementando en la región cercana a la superficie del electrodo. Esto puede ocasionar una precipitación de hidróxido insoluble en la superficie, si la solución es inicialmente neutra. Estos óxidos afectarán el comportamiento posterior del electrodo.

3.- Reducción de oxígeno. El oxígeno presente en la solución puede afectar la eficiencia del proceso de depósito, dependiendo de que tan negativo sea el potencial de reducción de las especies iónicas metálicas. En el laboratorio el oxígeno disuelto es eliminado si se burbujea nitrógeno, aunque se debe considerar que a escala industrial este proceso no es factible. Conforme la concentración del metal en la solución disminuye, la interferencia debida a la reducción de oxígeno aumenta y es difícil obtener regiones bien definidas de corriente límite.

A.1.5.- Importancia del área específica A_e en los electrodos tridimensionales.

El gran interés por los electrodos tridimensionales (porosos) deriva de la preocupación que acarrea tratar electrolíticamente soluciones diluidas (C_A pequeñas) y por tanto poder suministrar bajas densidades de corriente, dado que la densidad de corriente límite o densidad de corriente máxima admisible, es proporcional a la concentración, como se determina en la ecuación:

$$i_L = n \cdot F \cdot k_L \cdot C_A$$

En el caso de electrodos bidimensionales o clásicos (tipo placa plana), la pequeñez de la densidad de corriente i_L impondría la necesidad de poner una superficie de electrodo específica A_e demasiado grande, dando así lugar a celdas desproporcionadamente voluminosas para poder tener una densidad suficiente y, en consecuencia, una reproductividad aceptable.

El electrodo poroso permite:

- 1.- Mejorar la eficiencia de corriente, dado que la superficie A_e puede ser muy grande y porque actúa, además, como promotor de turbulencia del electrolito que circula entre los poros, dando así lugar a buenos valores de k_L .
- 2.- Esperar buenos valores de la Productividad específica (o productividad por unidad de volumen) ya que ésta es un parámetro que traduce la relación productividad/inversiones. Conviene siempre maximizarlo, sobre todo para el caso de soluciones diluidas.
- 3.- Valorizar el espesor del compartimento de la celda, y por consiguiente sus costos.

Anexo B

B.1.- Estudio de especiación de oro en medio de cianuros, [KCN]=0.1M y [KAu(CN)₂]=0.01M.

Datos de Au(I):

	log B1	referencia
Au-CN	38.3	31
H-CN	9.2	29

Datos para realizar diagrama de Zonas de Predominio del Au(I).

pH	Equilibrio Representativo	PCN'
	$Au^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN_2^-$	
PH<9.2	$Au^+ + 2HCN \rightleftharpoons Au(CN)_2^- + 2H^+$	9.95 + pH
PH>9.2	$Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Au(CN)_2^-$	19.15

B.2.- Estudio de especiación de plata en medio de cianuros, [KCN]=0.6M y [AgNO₃]=0.0001M.

Datos de Ag(I):

	log B1	log B2	log B3	log B4	referencia
Ag-CN		20	20.3	20.8	31
AgCN _(s)	-15.4				31
Ag-(OH)	2	3.99	5.3		31
Ag(OH)CN	12.7				31
H-CN	9.2				29

Datos para realizar diagrama de Zonas de Predominio del Ag(I).

pH	Equilibrio Representativo	PCN'
	$\text{Ag}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{AgCN}_2^-$	
$\text{PH} < 9.2$	$\text{Ag}^+ + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+$	$0.8 + \text{pH}$
$9.2 < \text{pH} < 12$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	10
$12 < \text{pH} < 12.01$	$\text{AgOH} + 2\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$16 - 0.5\text{pH}$
$12.01 < \text{pH} < 12.69$	$\text{Ag}(\text{OH})_2^- + 2\text{CN}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$22.005 - \text{pH}$
$12.69 < \text{pH} < 14$	$\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-} + 2\text{CN}^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$28.35 - 1.5\text{pH}$
	Equilibrio Representativo	
	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	
$\text{PH} < 9.2$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-} + 2\text{H}^+$	$-8.8 + \text{pH}$
$\text{PH} > 9.2$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	0.4

Datos para realizar diagrama de Existencia Predominio para Ag(I).

$$\text{pCN}' = 0.222$$

pH	Equilibrio Representativo	PAg(I)'
	$\text{Ag}'_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}'$	
$\text{PH} < 9.022$	$\text{AgCN}_{(s)} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$4.6 + \text{pCN}' - \text{pH}$
$9.022 < \text{pH} < 9.2$	$\text{AgCN}_{(s)} + 3\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	$22.2 + 3\text{pCN}' - 3\text{pH}$
$\text{pH} > 9.2$	$\text{AgCN}_{(s)} + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	$-5.4 + 3\text{pCN}'$

Datos para realizar diagrama de Pourbaix $p\text{CN}'=0.222$ y $p\text{Ag}'=4$

PH	Equilibrio Representativo $\text{Cu(II)}^* + 1e \rightleftharpoons \text{Cu(I)}^*$ $p\text{Cu}'=1$	E''
$\text{PH} < 0.822$	$\text{AgCN}_{(s)} + \text{H}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + \text{HCN}$	$0.4271 - 0.06\text{pH} + 0.06$ $p\text{CN}'$
$0.822 < \text{pH} < 9.022$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + 2\text{HCN}$	$0.7031 - 0.12 \text{pH} + 0.12$ $p\text{CN}' - 0.06p\text{Ag}'$
$9.022 < \text{pH} < 9.2$	$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Ag}^0 +$ 4HCN	$1.7591 + 0.24p\text{CN}' -$ $0.24\text{pH} - 0.06p\text{Ag}'$
$\text{PH} > 9.2$	$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-} + 1e \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + 4\text{CN}^-$	$-0.4489 + 0.24p\text{CN}' -$ $0.06p\text{Ag}'$

B.3.- Estudio de especiación de cobre en medio de cianuros, $[\text{KCN}]=0.6\text{M}$ y $[\text{Cu}]=0.1\text{M}$.

Datos de Cu(I):

	log B1	log B2	log B3	log B4	referencia
Cu-CN		16.26	21.6	23.1	31
$\text{Cu(OH)}_{(s)}$	14				31

Datos de Cu(II):

Cu(OH)	6.3	12.8	14.5	15.6	31
$\text{Cu(OH)}_{2(s)}$	-18.9				31
Cu-CN				11.8	30
H-CN	9.2				29

Datos para realizar diagrama de Zonas de Predominio del Cu(I)-CN

pH	Equilibrio Representativo $\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^+$	pCN'
pH < 9.2	$\text{Cu} + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2 + 2\text{H}^+$	-1.07 + pH
pH > 9.2	$\text{Cu} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2$	8.13
	Equilibrio Representativo $\text{Cu}(\text{CN})_2^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^+$	
pH < 9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_2 + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3 + \text{H}^+$	-3.86 + pH
pH > 9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_2 + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3$	5.34
	Equilibrio Representativo $\text{Cu}(\text{CN})_3^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^+$	
pH < 9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_3 + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4 + \text{H}^+$	-7.7 + pH
pH > 9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_3 + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4$	1.5

Datos para realizar diagrama de Existencia Predominio para Cu(I)

pCN' = 0.222

pH	Equilibrio Representativo $\text{Cu}^+_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	pCu(I)'
pH < 1.292	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{OH}^- + \text{HCN}$	pH
1.292 < pH < 4.082	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	2.14 - pH + 2pCN'
4.082 < pH < 7.922	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + 3\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	6 - 2pH + 3pCN'
7.922 < pH < 9.2	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + 4\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$	13.7 - 3pH + 4pCN'
pH > 9.2	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + 4\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4 + \text{H}_2\text{O}$	-23.1 + pH + 4pCN'

Datos para realizar diagrama de Existencia Predominio para Cu(II)

pCN'=0.222

PH	Equilibrio Representativo $Cu'_{(s)} \rightleftharpoons Cu'$	pCu(II)'
PH<7.6	$Cu(OH)_{2(s)} + 2H \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2H_2O$	-9.1 +2pH
7.6<pH<12.3	$Cu(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Cu(OH)_2$	6.1
12.3<pH<12.9	$Cu(OH)_{2(s)} + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_3 + H$	18.4-pH
pH>12.9	$Cu(OH)_{2(s)} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_4 + 2H$	31.3-2pH

Datos para realizar diagrama de Pourbaix pCN'=0.222 y pCu'=1

PH	Equilibrio Representativo $Cu(II)^* + 1e \rightleftharpoons Cu(I)^*$ pCu''=1	E''
PH<1	$Cu^{2+} + 1e \rightleftharpoons Cu$	-0.091
1<pH<1.584	$Cu^{2+} + 1e + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_{(s)} + H$	-0.091+0.06pH-0.06pCu'
1.584<pH<4.082	$Cu^{2+} + 1e + 2HCN \rightleftharpoons Cu(CN)_2 + 2H$	-0.2194-0.12pCN'+0.12pH
4.082<pH<5.05	$Cu^{2+} + 1e + 3HCN \rightleftharpoons Cu(CN)_3 + 3H$	-0.451-0.18pCN'+0.18pH
5.05<pH<7.922	$Cu(OH)_{2(s)} + 1e + 3HCN \rightleftharpoons Cu(CN)_3 + 2H_2O + H$	0.095- 0.18pCN'+0.06pH+0.06pCu'
7.922<pH<9.2	$Cu(OH)_{2(s)} + 1e + 4HCN \rightleftharpoons Cu(CN)_4 + 2H_2O + 2H$	-0.367- 0.24pCN'+0.12pH+0.06pCu'
9.2<pH<15.15	$Cu(OH)_{2(s)} + 1e + 4CN + 2H \rightleftharpoons Cu(CN)_4 + 2H_2O$	1.841-0.24pCN'- 0.12pH+0.06pCu'
15.15<pH	$4H + Cu(OH)_4 + 4CN + 1e \rightleftharpoons Cu(CN)_4 + 4H_2O$	3.719-0.24pH-0.24pCN'

PH	Equilibrio Representativo $\text{Cu(I)}^* + 1e \rightleftharpoons \text{Cu(0)}$ $p\text{Cu}^{*'}=1$	E^{*}
$\text{PH} < 1$	$\text{Cu(I)} + 1e \rightleftharpoons \text{Cu(0)}$	0.27
$1 < \text{pH} < 1.584$	$\text{Cu(OH)}_{(s)} + 1e + \text{H} \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + \text{H}_2\text{O}$	$0.27 - 0.06\text{pH}$
$1.584 < \text{pH} < 4.082$	$\text{Cu(CN)}_2 + 1e + 2\text{H} \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 2\text{HCN}$	$0.3984 - 0.06p\text{Cu}^{*'} - 0.12\text{pH} + 0.12p\text{CN}^{*}$
$4.082 < \text{pH} < 7.922$	$\text{Cu(CN)}_3 + 1e + 3\text{H} \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 3\text{HCN}$	$0.63 + 0.18p\text{CN}^{*'} - 0.06p\text{Cu}^{*'} - 0.18\text{pH}$
$7.922 < \text{pH} < 9.2$	$\text{Cu(CN)}_4 + 1e + 4\text{H} \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 4\text{HCN}$	$1.092 - 0.06p\text{Cu}^{*'} + 0.24p\text{CN}^{*'} - 0.24\text{pH}$
$\text{PH} > 9.2$	$\text{Cu(CN)}_4 + 1e \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 4\text{CN}^{-}$	$-1.116 - 0.06p\text{Cu}^{*'} + 0.24p\text{CN}^{*}$
PH	$\text{Cu(II)}^* + 2e \rightleftharpoons \text{Cu(0)}^*$ $p\text{Cu}^{*'}=1$	
$\text{pH} < 2.546166$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu(0)}$	$0.0895 - 0.03p\text{Cu}^{*}$

BIBLIOGRAFIA

1. MacArthur J.S., Forrest R.W. y W. Forrest, (1889), US Patent 403202.
2. Adamson, R.J. The Chemistry of extraction of Gold from its ores; Chamber of Mines of South Africa, Johannesburg, 1972.
3. M.T. Oropeza, Tesis Maestría en Química UAM-I, México, 1991.
4. K.N. Han and M. Xinghui, US Patent 5114687, 1992.
5. M. Palomar, Tesis de licenciatura en Química, UAM-I, México, 1992.
6. M.T. Oropeza, I. González and M. Palomar, Patent Mexicana 9101212, 1991.
7. F. E. Lamb, U. S. Patent 4342592, 1982.
8. R. Pyper and J. L. Hendrix. "Extraction of gold from finely disseminated gold ores by acidic Thiourea solution" in Extraction Metallurgy I. M. M. London (1981), 157-175.
9. Xinag Huai Wang, Thermodynamic Equilibrium Calculation on Au/Ag-Lixiviant Systems Relevant to Gold Extraction from Complex Ores, Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III, 452-477.
10. A. Dadgar and J. Howarth, Gold Leaching and Recovery: The Bromide Process, Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III. 478-503.
11. M. C. Jha, Recovery of Gold and Silver from Cyanide solutions: A comparative study of various processes, The First International Symposium on Precious Metals Recovery. Reno Nevada (1984).
12. M.T. Oropeza, C. Ponce de León, e I. González. "Ingeniería Electroquímica Principios y Aplicaciones" Ed. Sociedad Mexicana de Electroquímica. México D.F., 1995.
13. Y.Y. Wan and C.C. Wan, A comparative study of electrochemical reactor configurations for the decomposition of copper cyanide effluent., Journal of Applied Electrochemistry. (1992), **222**, 12, 1197.
14. Wen and Ten-Chin. Electrodeposited PbO₂ Anode for the Decompositions of Low Concentrations of Cyanide, Journal of Plating and Surface Finishing. (1990), **77**, 11, 54.
15. Ho, S.P.Wang Y.Y. Wan, Electrolytic decomposition of cyanide effluent with an electrochemical reactor packed with stainless steel fiber, Journal of Water research. (1990), **24**, 11, 1317-1321.

16. Beattie, James K.Polyblank, Gregory A.,Copper-catalysed oxidation of cyanide by peroxide in alkaline aqueous solution, *Journal of Australian of chemistry*. (1995), **48**, 4, 861.
17. Glaborg, PeteMiller, James A, Mechanism and Modeling of Hydrogen Cyanide Oxidation in a Flow Reactor, *Journal of Combustion and Flame*. (1994), **99**, 3, 475.
18. Tissot, P.Fragniere, M., Anodic oxidation of cyanide on a reticulated three-dimensional electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*. (1994), **24**, 6, 509-512.
19. Hofseth, C.S.Chapman, T.W, Indirect Electrochemical Processes at a Rotating Disk Electrode: Catalytic Alkaline Cyanide Oxidation, *Journal of the Electrochemical Society*. (1992), **139**, 9, 2525-2529.
20. Kelsall, G.H. Savage, Brandt, D., Cyanide Oxidation at Nickel Anodes II. Voltammetry and Coulometry of Ni/CN-H₂O Systems. *Journal of the Electrochemical Society*. (1991), **138**, 1, 117-124.
21. Kelsall, G.H., Cyanide Oxidation at Nickel Anodes I. Thermodynamics of CN-H₂O Systems at 298 k. *Journal of the Electrochemical Society*. (1991), **138**, 1, 108-116.
22. Wels, B.Johnson, D.C., Electrocatalysis of Anodic Oxygen Transfer Reactions:Oxidation of Cyanide at Electrodeposited copper Oxide Electrodes in Alkaline Media. *Journal of the Electrochemical Society*. (1990), **137**, 9, 2785-2791.
23. Houghton R.W., Kuhn A.T. "Mass transport problems and some desing concep of electrochemical reactors", *Journal Applied Electrochemistry*. (1974), 4, 173-190.
24. Mac Arthur, A Study of Gold Reduction and Oxidation in Aqueous Solutions, *Journal Electrochemical Society*, (1972), **119**, 6, 672-677.
25. Chrzanowski, Y.G. LI, A. Lasia, Study of a mechanism of hard gold electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry* (1996), **26**, 4, 385-396.
26. H. Sánchez, Electrochemical Deposition of silver from a Low Cyanide Concentration Bath, *Journal Electrochemical Society*, (1996), **143**, 9, 2799-2804.
27. Nehl, F.H.Murphy, J.E. Atkinson, G.B., Electrowinning of gold and silver from copper-bearing cyanide solutions. *Journal of Mining Engineering*. (1994), **46**, 6, 568.
28. Bek, R. Yu.Rogozhnikov, N. A. Shuraeva, L.I., Kinetics of Gold Electrodeposition from Cyanide Solutions: The Effect of Adsorption of Electrolyte Components. *Journal of Russian journal of electrochemistry*. (1996), **32**, 12, 1337.

29. R. M. Smith, A. E. Martel; Critical Stability Constants Vol. 4 (inorganic complexes), (1976), p6.
30. Yu Zhang, Zhaoheng Fang, Mamoun Muhammed, On the solution Chemistry of cyanidation of gold and silver bearing sulphide ores. A critical evaluation of thermodynamic calculations, Hydrometallurgy, (1997), 46, 251-269.
31. Ringbom A., Complexation in Analytical Chemistry Wiley-Interscience, New York, (1963), p347,360.
32. Trejo G., Rojas A., Ramírez Ma.T., Diagramas de Zonas de Predominio aplicados al Análisis Químico, (1993) Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, México D. F.
33. José M. Costa, Fundamentos de Electroquímica, Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones, Ed. Alhambra, (1981), p182.
34. D.T Mughogho and F.K. Crundwell, Gold Dissolution in Dilute Cyanide Solutions, Electrochemistry in Mineral and Metal Processing IV, 275-283.
35. E. Bosco and S. K. Rangarajan, J. "Electrochemical Phase Formation (ECPF) and Macrogrowth " Part I. Hemispherical Models. J. Electroanal. Chem. (1981), 129, 25-51.
36. E. Bosco and S. K. Rangarajan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. (1981), 77, 1673-1696.
37. M. Miranda-Hernández, I. González. "Study of the silver electrodeposition with non-stationary techniques in an ethylamina aqueous medium. Electrochimica Acta, (1997), 42, 15, 2295-2303.
38. Stephen Kariuk and Howard D. Dewald. Evaluation of Diffusion Coefficients of Metallic Ions in Aqueous Solution. Electroanalysis (1996), 8, 4, 307-313.
39. H. Sánchez, Tesis de Doctorado en Ciencias UAM-I, México, 1996
40. J. Marsden, I. House, The Chemistry of Gold Extraction, Ellis Horwood, New York, (1992).
41. Digby D. MacDonald. "Transient Techniques in Electrochemistry". (1977), p112.
42. R. K. McAlpine, Anal. Chem. (1953), 25, 331.
43. K. L. Oliver, U.S. Patent 3615192, 1971.
44. Chin. D.T. and Echert B. Destruction of Cyanide wastes with a packed-bed electrode. Platng Surf. Finish. (1976), 38.
45. Basil h. Vassos Galen W. Ewing. Electroquímica Analítica, Ed. Limusa, (1987), p174
46. Allen J. Bard, Larry r. Faulkner, Electrochemical Methods (Fundamentals and Applications), Ed. John Wiley & Sons, (1980), p265.

47. Electrochemistry for a Cleaner Environment, Edited by David Genders and Norman einberg. The electrosynthesis co. Inc. East Amherst, New York, (1992), p13.
48. Fleet B. "Evolution of electrochemical reactor systems for metal recovery and pollution control", Cap 38 Electrochemistry past and present. American Chemical society (1989).
49. Pletcher, F.C. Walsh, Industrial Electrochemistry"2a. Edición, Chapman & Hall, London, (1990), p160.
50. Ponce de León C., Pletcher D. "The influence of the medium on Pb(II) removal on a 3-dimensional electrode" Electrochimica Acta, (1996), 4, 533-541.
51. Valentin G Storck A. "Disolution de potentiel et de la densite de courant dans les electrodes fluidisees en presence de reactions multiples. J. de chimie Physique, (1988), 85, 281.
52. Heitz E. Kreysa . "Principles of Electrochemical Engineering, VCH Publishers, New York, 1997.
53. Carreño Aguilera G. Tesis Maestria en Quimica UAM-I, México, 1996.
54. M.G. Konicek and G.F. Platek. (1983), 2, 232.
55. J. Wang. Electrochim. Acta. (1981), 26, 1724.
56. D. Pletcher and F.C. Walsh. Industrial Electrochemistry (Second Edition), 152.
57. D.G. Davis. Electroanalytical Chemistry, a series of advances, Edited by Allen J. Bard. Vol. 1, p181.