

**ESTUDIO DE LA NATURALEZA DE LA  
ELECTRODEPOSITACIÓN DE METALES PRECIOSOS EN  
FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE SOLUCIONES  
COMPLEJAS DE TIUREA**

**TESIS QUE PRESENTA**

**MARÍA ELENA POISOT DÍAZ**

**PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

**FEBRERO DE 2006**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ESTUDIO DE LA NATURALEZA DE LA  
ELECTRODEPOSITACIÓN DE METALES PRECIOSOS EN  
FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE SOLUCIONES  
COMPLEJAS DE TIUREA**

**TESIS QUE PRESENTA**

**MARÍA ELENA POISOT DÍAZ**

**PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)  
FEBRERO DE 2006**

*Arletta S. Gajardo G.*

*Ignacio Rojas*

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

Esta tesis se realizó bajo la dirección de la **Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine** del área de Ingeniería Química del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, y del **Dr. Ignacio González Martínez** del área de Electroquímica del Departamento de Química. Ambos pertenecientes a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México, por la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría. Así mismo, agradezco a becas PRONABES por el apoyo financiero para la terminación de esta tesis.

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a:

**DIOS** por darme vida, salud, amor y la obstinación necesaria para continuar con mi camino a pesar de las caídas. Por que, si bien a veces el sendero se ha tornado difícil, Él me a guiado para encontrar la felicidad haciendo aquello que algún día soñé.

A mi mamá, **María Elena Díaz Pérez**, por su fuerza, seguridad y entereza, que me han servido de ejemplo para continuar, porque sé que a pesar de todo nos lleva siempre en su corazón. Por enseñarme lo que es honestidad, lealtad y sobre todo, a tener fe.

A mi papá, **Roberto Poisot Moreno**, porque si bien decidió continuar por un camino diferente, me enseñó que hay que luchar y trabajar por los que se quiere, sin vergüenza ni dilación, dejándome un hermoso recuerdo en mi corazón.

A mis hermanos **Leticia, Gustavo** (aunque se haya adelantado en el camino), **Fredy, Grisel** (que siempre ha sido y será mi mejor amiga) y **Roberto** (que se convirtió en mi “padre” siendo aún tan joven y que sin su apoyo no hubiera logrado todas mis metas. Muchas Gracias) y **Manuel** (que lo siento como un hermano); a todos infinitas gracias por ser mi familia.

A mis sobrinos **Raquel, Uri, Alberto** alias “**cacha**”, **Mali** y **Jesús**, por todas sus risas que contagian alegría.

A **Alejandro** (que afortunadamente nuestros caminos se cruzaron), por todo su amor y paciencia, y que sin su apoyo incondicional y sus enseñanzas quizá no hubiera alcanzado este sueño. Gracias por hacerme tan feliz.

A **Fer**, que ha estado a mi lado cuando más lo he necesitado y deseo de corazón que siga siendo así.

A todos mis compañeros y amigos de Ing. Química y Electroquímica, Ita, Rosa, Carlos, Jaime, Roberto, Juan Carlos, Ángel, Alejandro, César, Felipe, Ana, José Luis, Maya, y todos aquellos que por falta de espacio me es imposible mencionar.

1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 ANTECEDENTES.....	9
1.1.1 Lixiviación .....	10
1.1.2 Recuperación.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	16
1.2.1 Objetivo general.....	16
1.2.2 Objetivos particulares.....	16
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	16
2.1 Estudio termodinámico de las soluciones complejas de tiourea - disulfuro de formamidina.....	16
2.2 Experimental.....	17
2.2.1 Estudios de microelectrólisis .....	17
2.3 Desarrollo experimental .....	18
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	20
3.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LAS SOLUCIONES SIMPLES Y COMPLEJAS DE TIOUREA.....	20
3.1.1 Sistemas Tiourea – Agua y Tiourea – Agua – Ácido Sulfúrico.....	21
3.1.2 Sistema Tiourea-Agua.....	24
3.1.3 Sistema Tiourea - Agua – Acido sulfúrico.....	28
3.2 Diagramas de zonas de predominio de los diferentes iones metálicos.....	29
3.2.1 Diagramas de zonas de predominio y de Pourbaix para el sistema Plata–Tiourea.....	29
3.2.1.1 Diagramas de zonas de predominio para el sistema Plata / Tiourea / Ácido.....	30
3.2.2 Diagramas de zonas de predominio y de Pourbaix para el sistema Oro–Tiourea.....	35
3.2.2.1 Diagrama de zonas de predominio para el sistema Oro / Tiourea / Ácido.....	35
3.2.3 Sistema Plata – Oro – Tiourea.....	38
3.2.4 Diagrama de zonas de predominio para Cobre-Tiourea y Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Plata-Cobre-Tiourea.....	40
3.2.5 Diagrama de zonas de predominio de Plomo–Tiourea y Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Plata-Plomo-Tiourea.....	42
3.2.6 Diagrama de zonas de predominio de Zinc – Tiourea y Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Plata-Zinc-Tiourea.....	45

3.2.7 Diagrama de zonas de predominio de Hierro – Tiourea y Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Plata-Hierro-Tiourea.....	48
4. ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS .....	53
4.1 Determinación de los límites de electroactividad.....	53
4.1.1 Electroactividad del electrodo de Titanio .....	54
4.1.2 Electroactividad del electrodo de Acero Inoxidable A304 .....	58
4.1.3 Electroactividad del electrodo de Carbón Vítreo.....	62
4.2 Estudios de microelectrólisis para el electrodeposición de oro y plata en presencia de otros iones metálicos sobre un electrodo de carbón vítreo.....	65
4.2.1 Sistema Plata/Tiourea .....	65
4.2.2 Sistema Oro/Plata/Tiourea .....	67
4.2.3 Sistema Oro/Plata/Zinc/Tiourea.....	70
4.2.4 Sistema Oro/Plata/Hierro/Tiourea.....	73
4.2.5 Sistema Oro/Plata/Cobre/Tiourea.....	75
4.2.6 Sistema Oro/Plata/Plomo/Tiourea .....	78
5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	82
6. BIBLIOGRAFÍA.....	84
7. APÉNDICE A.....	87
8. APÉNDICE B.....	89

# 1. INTRODUCCIÓN

La extracción de metales preciosos a nivel mundial, ha estado dominada por el proceso de lixiviación denominado cianuración, el cual fue desarrollado hace más de un siglo y cuyos principios básicos han permanecido sin alteraciones.

En el proceso de lixiviación es necesario que se encuentren presentes en la solución, un agente oxidante y uno complejante, para tener velocidades de lixiviación aceptables. En la cianuración, el oxígeno actúa como agente oxidante del sulfuro en el caso de la acantita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) o para oxidar (disolver) el oro que se encuentra en estado nativo, en tanto que los iones cianuro ( $\text{CN}^-$ ) se utilizan como complejantes para estabilizar los iones metálicos en la solución. Como parte del proceso de cianuración, la posterior recuperación de los metales preciosos se lleva a cabo agregando polvo de zinc (cementación), con lo cual se obtienen el oro y la plata en su forma metálica a partir de una reacción de óxido-reducción. Esta última etapa en el proceso completo de cianuración/cementación se le conoce comúnmente como Merrill-Crowe <sup>(1)</sup>.

A pesar de que la cianuración es muy eficiente para la extracción de metales preciosos y que su costo es relativamente bajo, ésta presenta diversas desventajas, entre las que destacan: poca aplicabilidad en la lixiviación de minerales con alto contenido de carbonatos y la generación de desechos altamente tóxicos; siendo éste el principal inconveniente. Por estas razones, se ha impulsado el estudio de otras alternativas que presenten eficiencias competitivas y con las cuales se disminuya o evite la producción de desechos agresivos con el medio ambiente y los seres vivos <sup>(2)</sup>.

Entre estas alternativas ha destacado el uso de la tiourea, en medio ácido, como agente complejante para la lixiviación de metales preciosos y el disulfuro de formamidina como agente oxidante, obteniéndose porcentajes de extracción (disolución) similares a los obtenidos con la cianuración, en un tiempo considerablemente menor <sup>(3)</sup>. Sin embargo, la utilización industrial de la tiourea no se ha llevado a cabo, debido a su inestabilidad química y por ende el costo elevado del proceso. Como consecuencia, varios investigadores, particularmente de la UAM-Iztapalapa, se han dedicado a resolver este problema, encontrando las condiciones óptimas en las cuales se obtiene una lixiviación

eficiente con la mínima destrucción de tiourea logrando con esto la posibilidad de una máxima recirculación de la solución <sup>(3,4)</sup>.

Una vez que se ha logrado lixiviar los metales preciosos de sus minerales, por medio de este proceso alternativo, se ha propuesto la recuperación de valores por diferentes vías teniendo en cuenta la naturaleza ácida de la solución. Entre estas rutas se ha estudiado la cementación con aluminio metálico<sup>(5)</sup>, la extracción por solventes<sup>(6)</sup>, la adsorción sobre carbón activado<sup>(7,8)</sup> y el electrodeposito<sup>(9-15)</sup>. Sin embargo, la última opción se ha utilizado principalmente en soluciones reconcentradas obtenidas a partir de las alternativas anteriores (extracción y adsorción). No obstante, se ha planteado la posibilidad de aplicar el método de electrodeposición de metales directamente de las soluciones lixiviantes, lo cual representa una notable disminución de etapas en el proceso y, por lo tanto, un apreciable descenso del costo global del proceso. Sin embargo, en los estudios realizados en el campo del electrodeposito aún no se han encontrado las condiciones adecuadas para llevar a cabo el depósito eficiente de los metales preciosos directamente de las soluciones de lixiviación.

En este trabajo, se propone emplear la electrorecuperación de los valores de las soluciones provenientes directamente de la lixiviación. La ventaja que presenta este proceso es que la materia prima es la adición de electrones y no otro reactivo químico que contamine la solución, como en el caso de la cementación. Mediante este método electroquímico será posible controlar adecuadamente las condiciones energéticas a las cuales se lleve a cabo el depósito selectivo de metales preciosos en forma de aleación (doré), evitando la reducción de otros iones metálicos presentes en la solución, como son: cobre, hierro, plomo y zinc. Dichos metales se encuentran en la solución debido a que la lixiviación frecuentemente se lleva a cabo, a partir de concentrados metálicos tales como: calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) y esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), en los que se encuentran presentes en pequeñas cantidades argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) y oro nativo ( $\text{Au}$ ).

El presente trabajo se llevó a cabo en dos etapas complementarias entre sí. En la primera, se realizó un estudio termodinámico con la finalidad de conocer las condiciones de las soluciones teóricas, a las cuales es posible el depósito de los metales preciosos sin la interferencia de otros iones metálicos presentes en la solución. Así mismo, este análisis permite predecir en qué intervalos de potencial se efectúa selectivamente dicho



depósito, es importante mencionar, que al ser un estudio teórico, no se considera el material del sustrato utilizado como electrocatalizador. En la segunda etapa (experimental), se realizó un estudio electroquímico sistemático para estudiar las condiciones cinéticas (estudio de diferentes sustratos) a las cuales se lleve a cabo el depósito de plata y oro, auxiliado con el estudio termodinámico preliminar.

## 1.1 ANTECEDENTES

Los metales se encuentran en la corteza terrestre en diversos estados químicos, tales como óxidos, sulfuros y oxisales (silicatos, sulfatos y carbonatos), y en menor extensión en otras formas como son la “nativa” y arsenuros. De todos éstos, la forma más común, en lo que se refiere a cantidad y presencia, son los sulfuros. Con respecto a los metales preciosos, la plata generalmente se encuentra formando algún compuesto químico, mientras que el oro, normalmente está presente en forma nativa (valencia cero) dentro de los minerales.

Los minerales metálicos comúnmente están asociados con otros minerales sin valor (ganga) como los silicatos. Por eso, es necesario separar los compuestos de valor (concentrado metálico) antes del proceso de extracción para evitar una baja eficiencia de extracción y lograr obtener metales de alta pureza <sup>(16)</sup>. Los concentrados son obtenidos por flotación, el cual es uno de los métodos de concentración más eficaces, pues permite la separación y clasificación de los minerales y las rocas. Especialmente se aplica esta separación a las menas sulfuradas, con los que se obtienen concentrados metálicos constituidos por una mezcla de compuestos. Dependiendo de la abundancia de cada compuesto, el concentrado recibe el nombre de éste, por ejemplo, el concentrado en el que predomina el sulfuro de zinc (ZnS), se le conoce como esfalerita; la calcopirita recibe su nombre debido al compuesto (CuFeS<sub>2</sub>) y galena debido al sulfuro de plomo (PbS). No obstante, tales concentrados también incluyen metales preciosos como la argentita (Ag<sub>2</sub>S) y oro nativo (Ag<sup>0</sup>) <sup>(17)</sup>.

La metalurgia hasta fines del siglo XIV, se basaba en la fundición (método pirometalúrgico), sin embargo, el contenido de minerales metálicos en la corteza terrestre disminuyó considerablemente debido a la explotación continua de yacimientos, por lo que el uso de este proceso implicó un aumento excesivo del consumo de combustible. Hace

aproximadamente dos siglos, se comenzaron a utilizar industrialmente los procesos hidrometalúrgicos, los cuales son ideales para la extracción de metales de minerales pobres, operando a temperaturas cercanas a la ambiental. Dichos métodos implican bajas velocidades de extracción, pero a su vez, significan ahorro de energía y menor riesgo de originar fenómenos de corrosión.

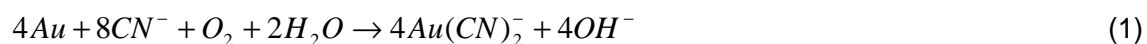
Una de las etapas fundamentales en el proceso hidrometalúrgico es la lixiviación, que se refiere a la disolución de un metal o mineral en una solución acuosa. Se requiere, en la mayoría de los casos, la presencia tanto de un compuesto complejante, como de un oxidante para obtener una velocidad de lixiviación aceptable. Solamente un número limitado de ligandos forman complejos de estabilidad suficiente para su uso en el proceso de lixiviación <sup>(1)</sup>. La otra etapa importante, posterior a la lixiviación, es la separación de los valores de la solución para obtenerlos en forma metálica.

A continuación se expone una breve descripción de la etapa de lixiviación de metales preciosos.

### 1.1.1 Lixiviación

El proceso de lixiviación que se ha utilizado desde 1900 para extraer oro y plata es la cianuración, patentado por McArthur y los hermanos Forrest en 1887 y 1889. La cianuración ha sido reconocida como un poderoso lixivante de ambos metales, formando complejos ciano (CN<sup>-</sup>) muy estables para los dos <sup>(2)</sup>, en tanto que el agente oxidante es O<sub>2</sub>, el cual se toma del aire ambiental. Tanto el agente complejante como oxidante se encuentran solubilizados en una solución alcalina.

El mayor avance en el entendimiento de la química de la cianuración fue hecho por Kudryk y Kellogg <sup>(18)</sup>, quienes demostraron que la disolución de oro en soluciones cianúricas es esencialmente un proceso redox, con la siguiente estequiometría global:



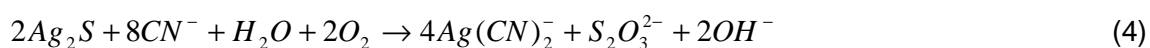
Este proceso redox consiste de reacciones de oxidación y reducción. La reacción de oxidación involucra el cambio de estado de Au(0) a Au(I):



y es acompañada por la reducción de oxígeno en la superficie de la partícula de oro:



En tanto que la estequiometría de la disolución de sulfuro de plata ( $Ag_2S$ ) se representa en la ecuación 4 <sup>(19)</sup>:



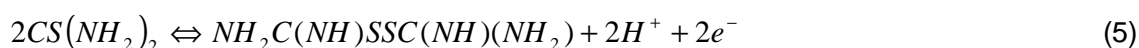
Al comparar la ecuación 1 con la ecuación 4, se observa que el proceso de lixiviación de argentita es mucho más complejo, porque la especie que se oxida es el sulfuro ( $S^{2-}$ ) y las especies reducidas que se obtienen de la reacción redox son muy diversas, es por ello que son representadas de manera general como ( $SO_y$ ), en donde el valor de  $y$  es 1, 3 o 4; por está razón, muchas de estas especies no son muy estables termodinámicamente, como es el caso del ditionato.

Con el desarrollo del proceso de cianuración, a finales del siglo XIX, la hidrometalurgia desempeñó un papel muy importante en la extracción de oro y plata a partir de los minerales metálicos. La cianuración resultó ser simple, eficiente y de bajo costo <sup>(18)</sup>. Este proceso elevó considerablemente la producción de metales preciosos en un período de 50 años, lo que trajo consigo la adopción de esta tecnología a nivel mundial y que ha permanecido casi sin cambio por más de un siglo.

Sin embargo, la cianuración tiene diversos inconvenientes, entre los que destacan: la baja eficiencia de recuperación en minerales con alto contenido de sulfuros o alto contenido de arcillas, ya que éstos encapsulan a los metales preciosos, o bien, en minerales oxidados o carbonatados de metales base, que junto con los primeros, representan un alto consumo de reactivo <sup>(18)</sup>. Sin embargo, los inconvenientes más importantes y de mayor repercusión son los relacionados a las restricciones ambientales y de salud, por los cuales, desde

hace poco menos de 50 años, se han comenzado a investigar nuevos agentes complejantes que compitan eficazmente con este proceso.

Entre los diferentes lixiviantes que se han estudiado, destaca la tiourea, la cual presenta porcentajes de recuperación de metales preciosos similares a los obtenidos con la cianuración en un tiempo significativamente menor. En 1941, Plaskin <sup>(20)</sup> comenzó a estudiar la disolución de oro en soluciones ácidas de tiourea. Sin embargo su trabajo recibió poca atención debido a que no se conocía certeramente el comportamiento químico de estas soluciones, por lo que no fue posible controlar el consumo excesivo del reactivo. Por otro lado, en 1947, Priesler y Berger <sup>(21)</sup>, determinaron el potencial de óxido-reducción del par tiourea-disulfuro de formamidina en 0.420 V (vs. SHE) en medio ácido, adicionando el peróxido de hidrógeno como agente oxidante. La reacción reversible puede escribirse como sigue:



Reescribiendo la ecuación 5 para simplificar nomenclatura, la cual se utilizará más adelante:



Escribiendo la ecuación (5) en términos de la ecuación de Nernst

$$E_h = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(Tu_2^{2+})}{(Tu)^2} \quad (6)$$

En 1963, Gupta <sup>(22)</sup>, realizó una revisión de los diferentes productos de la oxidación de tiourea, tanto en medio alcalino como en medio ácido. Este autor encontró que cuando se utiliza el peróxido de hidrógeno como agente oxidante en medio ácido, el producto principal de la primera etapa de oxidación de la tiourea es el disulfuro de formamidina. Además, menciona que la tiourea forma compuestos de gran estabilidad con una amplia variedad de sales metálicas.

Fue hasta el año de 1975 que Groenewald <sup>(23)</sup> retomó las investigaciones realizadas por Plaskin. Él estudió el comportamiento electroquímico de electrodos de oro en soluciones ácidas de tiourea, así como la formación de iones complejos de oro-tiourea. La reacción redox que describe la disolución de oro a partir de soluciones ácidas de tiourea es



el potencial de reducción ( $E_0$ ) de la reacción (7) fue medido en  $0.380 \pm 0.010$  V (vs. SHE)

De acuerdo a las ecuaciones (5) y (7), la adición de un agente oxidante en las soluciones ácidas de tiourea, no sólo produce la disolución de oro metálico sino que a su vez, provoca la oxidación de tiourea (Tu) a disulfuro de formamidina ( $Tu_2^{2+}$ ) y paulatinamente la oxidación de  $Tu_2^{2+}$  hasta sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ), el cual es el producto final de la oxidación de tiourea.

Debido a que el consumo excesivo de tiourea durante el proceso de disolución de metales preciosos, depende fuertemente del agente oxidante utilizado, las investigaciones posteriores se encaminaron en encontrar un compuesto capaz de oxidar a Au(0) hasta Au(I), sin que este agente provoque una excesiva oxidación o degradación de tiourea.

Groenewald <sup>(24)</sup> continuó haciendo sus investigaciones, y dos años después, en 1977, encontró que se obtenían resultados idénticos en la disolución de oro si se añadía como agente oxidante, peróxido de hidrógeno o disulfuro de formamidina, el principal producto de la primera etapa de oxidación de la tiourea. Esto quiere decir que la tiourea tiene la capacidad de ser tanto agente complejante y, al oxidarse parcialmente una pequeña cantidad de ésta, actuar también como agente oxidante. Esta característica dual de la tiourea tiene la ventaja de evitar la adición de otros compuestos que contaminarían la solución.

No obstante lo anterior, se ha estudiado poco las soluciones de tiourea utilizando al disulfuro de formamidina como agente oxidante, debido a que este reactivo resulta ser muy costoso y es sumamente inestable en solución. En 2002, López Escutia <sup>(3)</sup> investigó la formación de disulfuro de formamidina a partir de la oxidación parcial de tiourea por métodos electroquímicos, determinando el material óptimo para el electrocatalizador, así

como el potencial que se debe aplicar para obtener un porcentaje óptimo de conversión a disulfuro de formamida, con el cual se tiene una lixiviación eficiente con una mínima degradación de tiourea. Lo anterior permite una disminución de costos por reactivo, abriendo la posibilidad de utilizar este sistema como sustituto a la cianuración.

Si bien se ha estudiado la etapa de lixiviación, utilizando soluciones ácidas de tiourea para extraer oro y plata de minerales y concentrados; se han realizado pocos estudios encaminados a la etapa de recuperación de valores a partir de las soluciones lixiviadas.

A continuación se presenta una pequeña semblanza de los avances realizados en materia de la recuperación de valores de soluciones lixiviantes de tiourea.

### **1.1.2 Recuperación**

Hiskey <sup>(25)</sup>, en 1981, elaboró un resumen de los métodos desarrollados por diferentes investigadores para la separación de oro y plata de soluciones ácidas de tiourea. Las técnicas que se han investigado en este campo son la adsorción del complejo oro/tiourea sobre carbón activado (Lodeishohikov y Panchenko, 1968), la extracción por solventes del complejo oro/tiourea con tributil fosfato (TBP) como extractante (Chernyak, 1977) y como una variante a esta técnica, la adsorción del complejo utilizando esponja de poliuretano cargada con TBP (Braun y Farag, 1973); también se ha utilizado como extractante el bis(2-etilhexil) fosfato (Balakirava, 1975). Otro método que se ha investigado es el uso de resinas de intercambio catiónico. Entre los métodos propuestos, sobresale el de electrodeposición, en el que se obtienen altos porcentajes de recuperación en tiempos muy cortos<sup>(4)</sup> y con el que se evita la contaminación de la solución por la adición de agentes externos. De esta manera, se podría recircular la mayoría del reactivo, y se reducen las etapas posteriores de refinamiento. Es más, con el fin de disminuir las etapas en este proceso hidrometalúrgico, algunos investigadores han propuesto utilizar el electrodeposición de valores directamente del licor de lixiviación, utilizando electrodos de oro principalmente<sup>(14,15)</sup>.

Bek <sup>(26)</sup>, en 1997 determinó, que las reacciones de disolución y depósito de oro se ven considerablemente influenciadas por la edad de las soluciones y por el tiempo de contacto entre el electrodo y la solución, lo cual se debe posiblemente, a la adsorción de moléculas de tiourea y de las impurezas derivadas de la descomposición de ésta.

Posteriormente, Juárez y Dutra <sup>(27)</sup> en el 2000, estudiaron el efecto de la variación de concentración de tiourea y disulfuro de formamidina sobre el electrodeposición de oro a partir de soluciones de tiourea. Descubrieron que el complejo oro-tiourea se adsorbe sobre la superficie de un electrodo de oro haciendo más fácil su reducción, en comparación con las otras especies presentes en la solución. Además encontraron que el incremento en la concentración de tiourea desplaza la reducción del complejo a potenciales más negativos. Así mismo, determinaron que se logra una mejor recuperación de oro si el proceso se lleva a cabo a temperaturas superiores a 60°C, sin embargo no pudieron realizar más pruebas a esta temperatura debido a la inestabilidad de la tiourea. Además, observaron la reducción del complejo Au-Tu en un potencial de 0.0 V vs. SCE (0.2412 V vs. SHE) mediante un mecanismo controlado por difusión, mientras que a potenciales más negativos, la superficie del electrodo de oro se bloquea debido probablemente a la adsorción de tiourea.

Finalmente, en 2003, Rodríguez et al <sup>(4)</sup>, realizaron un estudio preliminar para el electrodeposición de plata a partir de soluciones de tiourea sobre diferentes sustratos (aluminio, carbón vítreo y acero inoxidable). Encontraron, que tanto el acero inoxidable como el carbón vítreo presentaban altos porcentajes de reducción de plata a partir de una solución sintética que solamente contenía este ión metálico. Sin embargo, este trabajo presenta resultados cualitativos únicamente en lo que se refiere a las condiciones electrocinéticas adecuadas para el electrodeposición de oro y plata. Además, no estudiaron el efecto de la presencia de otros iones metálicos en la solución sobre el depósito de los metales preciosos.

La investigación realizada sobre el proceso que integra la lixiviación de metales preciosos (oro y plata) con soluciones ácidas de tiourea y su posterior recuperación ha sido relativamente escasa, sin embargo, los resultados hasta ahora obtenidos abren las posibilidades de implementar este proceso a nivel industrial.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo general**

Realizar un estudio electroquímico sistematizado para determinar la naturaleza del electrodepósito de metales preciosos en función de la composición de soluciones complejas de tiourea, provenientes de la etapa de lixiviación.

### **1.2.2 Objetivos particulares**

- ◆ Realizar un análisis termodinámico que permita predecir las condiciones energéticas y de acidez, a las cuales se lleva a cabo el depósito selectivo de metales preciosos.
- ◆ Encontrar una superficie adecuado para efectuar el depósito eficiente de metales preciosos.
- ◆ Encontrar el intervalo de potencial conveniente en el cual es posible realizar el electrodepósito de doré (oro-plata) con la mínima interferencia de otros iones metálicos.

## **2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **2.1 Estudio termodinámico de las soluciones complejas de tiourea - disulfuro de formamidina.**

En la parte inicial de este trabajo, se realizó el análisis termodinámico de las soluciones de tiourea con y sin la presencia de especies metálicas. Este estudio es de vital importancia ya que permite predecir termodinámicamente que especies se encuentran presentes en las soluciones lixiviantes a partir de las cuales se llevará a cabo el electrodepósito de los metales preciosos evitando el depósito de otros metales, así como también la destrucción de la tiourea.



El análisis se efectuó con base en las constantes de estabilidad para la formación de complejos metálicos de tiourea con los diferentes iones metálicos (plata, oro, cobre, zinc, plomo, hierro), los cuales, como se mencionó anteriormente, se encuentran comúnmente en las soluciones provenientes de la lixiviación de concentrados metálicos, además se requirieron los potenciales de equilibrio para la formación de  $Tu_2^{2+}$  (DSFA); todos ellos fueron tomados de diversas fuentes bibliográficas y se muestran en el Apéndice A.

Reunidos los datos, se introdujeron en el programa MEDUSA <sup>(28)</sup>, el cual permite realizar diagramas de especiación y de existencia-predominio, teniendo como parámetros a especificar, la concentración de reactivos y los intervalos de acidez y potencial en los que existen cada una de las especies de interés. De esta manera se cuenta con una representación gráfica sobre el comportamiento termodinámico de las soluciones complejas de tiourea, y se dispone de una base sólida para proponer y analizar sistemas experimentales de microelectrólisis. Es importante mencionar que los diagramas obtenidos mediante la metodología descrita anteriormente son proyecciones estrictamente termodinámicas y no considera los efectos electrocinéticos debidos al sustrato utilizado para la reducción de las especies sobre los potenciales a los cuales se presenten los fenómenos de reducción. Se han omitido las cargas de los iones complejados con tiourea para simplificar la notación.

## **2.2 Experimental**

Para la determinar el intervalo de potencial a imponer en el electrodo de trabajo (cátodo), en el cual se efectúa el depósito de doré evitando el depósito de los demás metales en soluciones ácidas de tiourea, se adoptó la siguiente estrategia:

### **2.2.1 Estudios de microelectrólisis**

- Estudio voltamperométrico de soluciones de ácido sulfúrico en agua, tiourea con ácido sulfúrico y soluciones ácidas de tiourea con plata utilizando diferentes sustratos (titanio, acero inoxidable 304 y carbón vítreo), aplicando barridos cíclicos a diferentes potenciales de inversión, para determinar el sustrato que permite disminuir las interacciones entre éste y la soluciones ácidas.

- Una vez elegido el sustrato adecuado, realizar nuevamente un estudio voltamperométrico para determinar el intervalo de potencial en el cual se obtiene el depósito selectivo de doré e identificar cualitativamente el efecto sobre el depósito de la aleación oro-plata por la presencia de los otros metales.
- Mediante el análisis de las cargas anódicas, determinar cuantitativamente el intervalo de potencial en el cual se lleva a cabo el depósito de doré sin la reducción de cobre, hierro, plomo o zinc.

### 2.3 Desarrollo experimental

Se utilizó una celda electroquímica típica de tres electrodos, empleando un electrodo de referencia de sulfatos ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  con solución saturada de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $E' = 0.64 \text{ V vs. SHE}$ ), una barra de grafito como electrodo de referencia y como electrodos de trabajo, discos planos con un área geométrica de  $0.0804 \text{ cm}^2$  de titanio y de  $0.19635 \text{ cm}^2$  para acero inoxidable 304 y carbón vítreo. Antes de cada estudio voltamperométrico y cronoamperométrico, los discos fueron pulidos con alúmina tamaño de partícula de  $0.03 \mu\text{m}$  hasta obtener acabado espejo y enjuagados con agua desionizada. Posteriormente fueron sometidos a vibraciones ultrasónicas entre 5 y 10 minutos para eliminar las partículas de alúmina.

Las condiciones de las soluciones utilizadas durante los experimentos fueron:

- a) Solución blanco: 0.01M de ácido sulfúrico ( $\text{pH}=2$ ).
- b) Solución ácida de tiourea: 0.2M de tiourea, 0.01M de ácido sulfúrico.
- c) Tiourea con plata: 0.9271mM de plata (100 ppm), 0.2M de tiourea, 0.01M de ácido sulfúrico.
- d) Tiourea con oro: 0.0508mM de oro (10 ppm), 0.2M de tiourea, 0.01M de ácido sulfúrico.
- e) Tiourea con cobre: 3.1473 mM de cobre (200 ppm), 0.2M de tiourea, 0.01M de ácido sulfúrico.
- f) Tiourea con hierro: 1.7906 mM de hierro (100 ppm), 0.2M de tiourea 0.01M de ácido sulfúrico.

- g) Tiourea con plomo: 0.0483 mM de plomo (10 ppm), 0.2M de tiourea, 0.01M de ácido nítrico.
- h) Tiourea con zinc: 0.153 mM de zinc (10 ppm), 0.2M de tiourea, 0.01M de ácido sulfúrico.

Las tres primeras soluciones (a) a (c) se utilizaron en los estudios voltamperométricos empleando los tres diferentes sustratos (titanio, acero inoxidable y carbón vítreo), en tanto que en las voltamperometrías para las soluciones (d) a (h) solamente se emplea el electrodo de carbón vítreo.

En el caso de la solución (g), el pH se ajustó con ácido nítrico para evitar la precipitación de sulfato de plomo.

Para las soluciones con más de un ión metálico, se prepararon con las mismas concentraciones de reactivos y metales descritas en los incisos (a) a (h) de esta sección.

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada ( $10\text{M}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) y reactivos de grado analítico. Antes de cada experimento, las soluciones se desoxigenaron con un flujo de nitrógeno durante aproximadamente 20 minutos y después se mantuvo una atmósfera inerte.

Se utilizó un potenciostato AUTOLAB conectado a una computadora provista con el software GPES (General Purpose Electrochemical System) para obtener y registrar los datos de potencial y corriente.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **3.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LAS SOLUCIONES SIMPLES Y COMPLEJAS DE TIOUREA**

##### **Diagramas termodinámicos**

En esta sección se realizaron los diagramas termodinámicos para las soluciones de tiourea sin y con presencia de iones metálicos. En el caso del análisis de las soluciones simples de tiourea, se realizaron los cálculos al equilibrio para la oxidación completa de tiourea con el fin de determinar qué especies, producto de estas reacciones, están presentes en las soluciones lixiviantes y poder hacer un electrodepósito eficiente de metales sin destruir la materia prima y tener la posibilidad de recircularla. En los diagramas termodinámicos de las soluciones de tiourea con iones metálicos, al igual que en el caso anterior, se llevo a cabo para conocer qué complejos metálicos se encuentran en la solución.

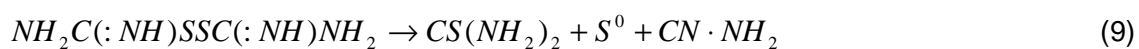
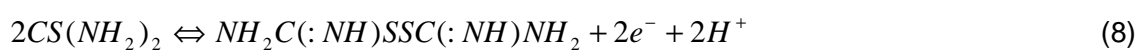
Los diagramas termodinámicos se realizaron empleando el Chemical Equilibrium Software<sup>©(28)</sup>. Este programa utiliza un algoritmo reportado por Ericsson en 1979 <sup>(29)</sup>, el cual se basa en la minimización de la energía libre de cada reacción considerada. El programa, además cuenta con una base de datos (HYDRA) en donde se pueden encontrar las constantes de complejación de un número limitado de ligantes, por ello es necesario combinar su uso con una base de datos más amplia, como la que ofrece el National Institute of Standards and Technology (NIST)<sup>(30)</sup>, en la que se pueden encontrar datos de constantes de complejación, para un número considerablemente mayor de ligantes que en HYDRA.

El empleo de este software y de la base de datos arriba citada, permite obtener representaciones gráficas bidimensionales de hasta noventa especies diferentes, a partir de un archivo de entrada en el que se pueden definir hasta nueve componentes iniciales. En estas representaciones gráficas, es posible elegir tanto la magnitud como la escala de cada uno de los dos ejes, por lo que se pueden obtener diagramas de zonas de predominio, de existencia-predominancia, de tipo Pourbaix y de distribución de fracciones, entre otros. Asimismo, presenta la opción de realizar los cálculos para una fuerza iónica

definida por el usuario, debido a que la concentración de cada especie es sustancialmente diferente de su actividad a elevados valores de la fuerza iónica.

### 3.1.1 Sistemas Tiourea – Agua y Tiourea – Agua – Ácido Sulfúrico

Antes de presentar los diagramas de especiación es necesario presentar el esquema de reacción dado por Groenewald <sup>(23)</sup> y Hiskey <sup>(25)</sup> para la oxidación completa de tiourea, para tener conocimiento de las especies que se forman y/o desaparecen.



donde  $CS(NH_2)_2$  es Tiourea,  $NH_2C(NH)SSC(NH)NH_2$ , es Disulfuro de formamidina ( $Tu_2^{2+}$  o DSFA como se expresa en la literatura),  $CN \cdot NH_2$  es cianamida (Cian),  $HSO_4^-$ , es bisulfato y  $SO_4^{2-}$  es sulfato.

El empleo del Chemical Equilibrium Software© <sup>(28)</sup> requiere que los datos se introduzcan en forma de constantes de equilibrio, los cuales se calcularon mediante la ley de Hess utilizando como base los potenciales de celda de las ecuaciones 8 a 11, sin embargo se utilizaron algunos otros equilibrios <sup>(32)</sup>, los cuales se detallan más adelante. Para obtener las constantes de equilibrio de estas reacciones, se recurrió a la relación fundamental que existe entre el potencial de celda y el cambio de energía de Gibbs <sup>(33)</sup> que acompaña a la reacción de celda obtenida para la celda Daniell, la cual se escribe en forma general como:

$$nFE \leq -\Delta G \quad (12)$$

donde  $n$  es el número de electrones que participan en la reacción;  $F$  es la constante de Faraday y  $E$  es el potencial de celda. Las observaciones muestran que el valor de  $E$  depende de la corriente extraída en el circuito externo. El valor límite de  $E$  medido conforme la corriente tiende a cero, se llama fuerza electromotriz de la celda (la fem de la celda) o el potencial de la celda reversible,  $E_{rev}$ , por tanto

$$\lim E = E_{rev} \quad \text{cuando } I \text{ (corriente)} \rightarrow 0$$

entonces la ecuación 12 se convierte en

$$nFE_{rev} = -\Delta G \quad (13)$$

La fem de la celda es, por tanto, una propiedad intensiva del sistema; no depende del tamaño de la celda ni de los coeficientes escogidos para balancear la ecuación química de la reacción de la celda. Utilizando este resultado es posible obtener la Ecuación de Nernst, considerando que para cualquier reacción química, la energía de Gibbs de reacción se expresa

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (14)$$

donde  $K$  es el coeficiente propio de concentraciones. Combinando las ecuaciones 13 y 14 se obtiene

$$-nFE = \Delta G^0 + RT \ln K$$

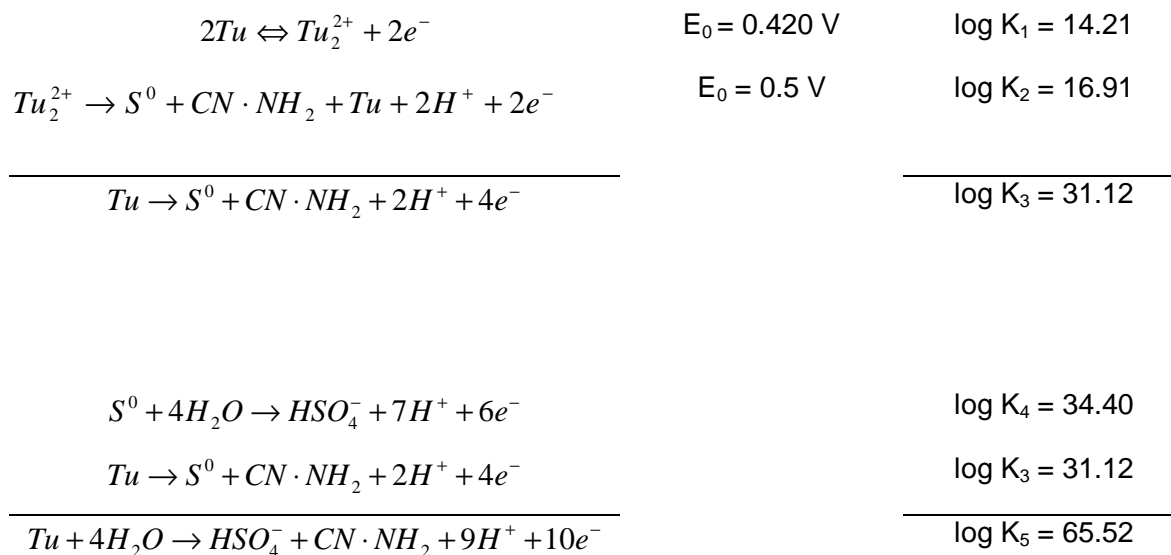
El potencial de la celda estándar está definido por

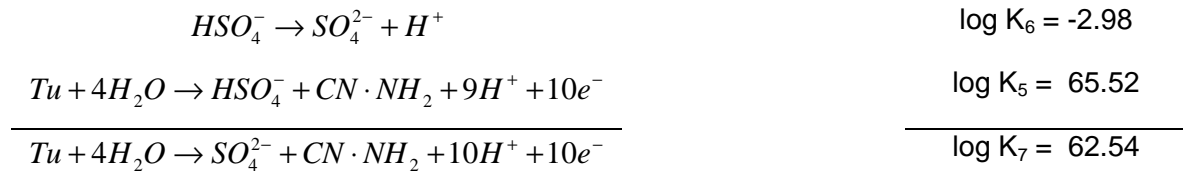
$$-nFE^0 = \Delta G^0 \quad (15)$$

introduciendo este valor de  $\Delta G^0$  y dividiendo por  $-nF$ , se obtiene

$$E = E^0 - \frac{0.05916V}{n} \log K \quad (16)$$

Para poder hacer el cálculo de log K, es preciso partir de un potencial de celda (E) conocido, por lo que para poder aplicar la ecuación 16 es necesario establecer un cero arbitrario de potencial como referencia, el cual ha sido asignado al electrodo de hidrógeno en su estado estándar ( $E^0 = 0$ ), al cual están referenciados los valores de potencial reportado en tablas. Con base en este desarrollo teórico, se llevo a cabo los cálculos de las constantes de equilibrio para el esquema de reacciones desarrollado a continuación. El potencial de equilibrio de formación de azufre a partir de la descomposición de tiourea fue considerado en 0.5 V (vs. SHE), ya que, experimentalmente se observó que después de la primera oxidación de la tiourea, la solución antes cristalina, se torna ligeramente turbia y presenta el color característico del azufre. Cabe señalar que se hizo esta suposición debido a que no existen datos reportados en la literatura. A partir de lo anterior, se calcularon los potenciales de equilibrio para la formación de bisulfito y sulfato producidos, de igual manera, por descomposición de tiourea, con base en la ley de Hess. A continuación se presentan las ecuaciones de equilibrios para los procesos oxidativos de tiourea, para obtener los valores de las constantes de formación, que fueron introducidos al programa MEDUSA.





El análisis de los sistemas tiourea/agua y tiourea/agua/ácido sulfúrico, permite determinar termodinámicamente la composición del medio en el cual resulta más favorable la formación del agente oxidante, disulfuro de formamidina (Tu<sub>2</sub><sup>2+</sup>), a partir de la electro oxidación de tiourea. Dicho conocimiento es importante para optimizar los parámetros en la etapa de lixiviación, disminuyendo al mínimo nivel la degradación de la tiourea.

En esta sección se proyectan los diagramas de especiación o distribución, en los que se puede apreciar más claramente la formación y/o desaparición de las especies, así como sus concentraciones. En este caso, los parámetros que se especificaron fueron la concentración de tiourea y el valor de pH. La concentración de cianamida se mantuvo fija para todos los cálculos termodinámicos y se variaron las concentraciones totales de las especies y el potencial redox (vs. SHE).

### 3.1.2 Sistema Tiourea-Agua

En las Figuras 1, 2 y 3, se muestra la distribución en la concentración de las diferentes especies con respecto al potencial. Debido a que los cálculos termodinámicos se representan en gráficas bidimensionales, es preciso fijar algunos parámetros, mientras que dos de ellos permanecen variables. Particularmente en este caso, para las figuras antes mencionadas, se fijó una concentración de 0.2M de tiourea y de 10<sup>-6</sup>M de cianamida, además, como se desea conocer el efecto de la acidez de la solución sobre la formación del agente oxidante (Tu<sub>2</sub><sup>2+</sup>) principalmente, el pH de la solución se estableció en 1,2 y 3 para las Figuras 1 a 3, respectivamente. También se consideró la formación de azufre elemental, bisulfato y sulfato exclusivamente a partir de la degradación de la tiourea.



En la Figura 1 se puede observar que en un intervalo de potencial entre 0.2 y 0.25V aproximadamente, se comienzan a formar, casi simultáneamente,  $Tu_2^{2+}$ , azufre elemental ( $S_{(c)}$  de Tu) y bisulfato, alcanzando una concentración máxima de log -5 ( $1 \times 10^{-5}$  M), log -6 ( $1 \times 10^{-6}$  M) y log -4 ( $1 \times 10^{-4}$  M), respectivamente. La concentración de bisulfato se mantiene constante una vez que alcanza su valor máximo. Cuando la concentración de  $Tu_2^{2+}$  y  $S_{(c)}$  de Tu comienzan a disminuir, principia la formación del producto final de la oxidación que es el sulfato y cuando éste alcanza la concentración máxima, la concentración de Tu comienza a disminuir rápidamente hasta agotarse. Se observa que a este pH, el disulfuro de formamidina desaparece a potenciales más positivos de 0.3 V, oxidándose completamente.

Es muy notable que la diferencia de potencial en el que existe el  $Tu_2^{2+}$  es muy pequeño, un poco más de 130 mV (aproximadamente en el intervalo de 0.19 hasta 0.325V). Es por esto que, experimentalmente, se requiere tener un control muy eficiente del potencial redox para lograr formar esta especie que es muy importante para la lixiviación del mineral debido a que actúa como agente oxidante.

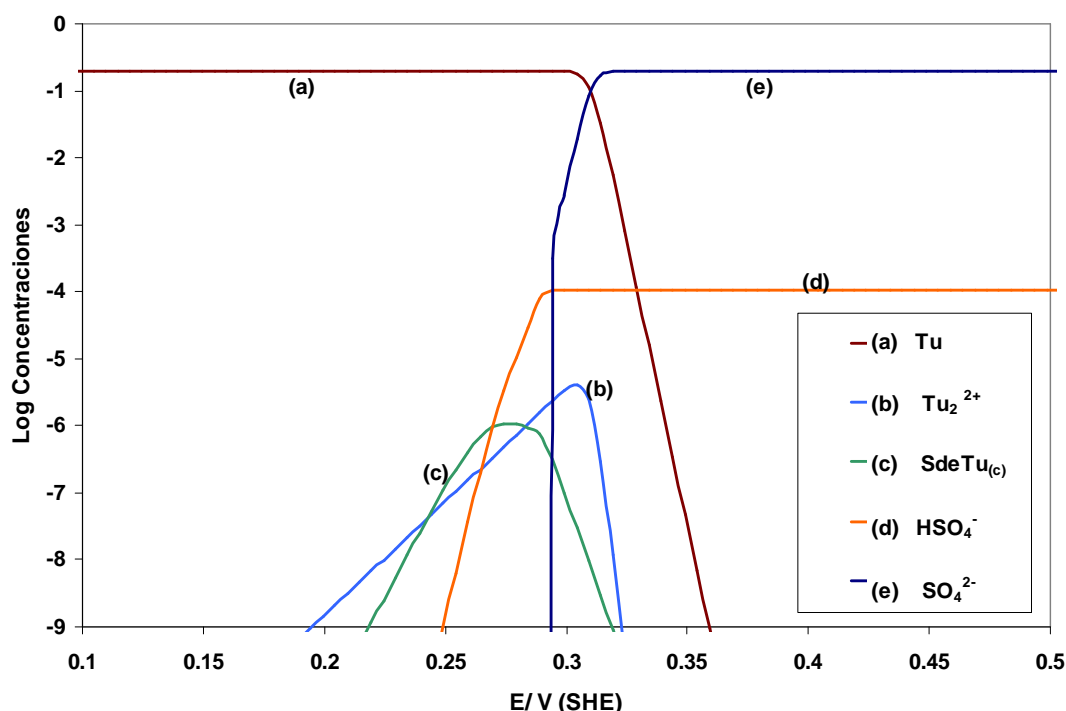


Figura 1. Distribución de las diferentes especies que se forman en la solución de tiourea (Tu)/disulfuro de formamidina ( $Tu_2^{2+}$ ) en función del potencial de la solución. El diagrama fue construido con las siguientes condiciones: 0.2M de Tu,  $10^{-6}$ M de cianamida y 0.1 M de ácido sulfúrico (pH=1).

En la Figura 2, se observa que al aumentar el pH la concentración de  $Tu_2^{2+}$  disminuye notablemente hasta  $\log -7$  ( $1 \times 10^{-7}$  M) en comparación con lo mostrado en la Figura 1 ( $\log -5$  o  $1 \times 10^{-5}$  M), además de que la diferencia de potencial decrece aproximadamente 70 mV acortándose el intervalo hasta 0.255V. Así mismo, la formación de bisulfato y sulfato comienza en potenciales más pequeños, y por tanto la tiourea se descompone a un potencial menor.

Experimentalmente es aún mucho más difícil formar esta especie debido a la creciente inestabilidad del  $Tu_2^{2+}$  en medios menos ácidos, produciéndose sólo una cantidad muy pequeña.

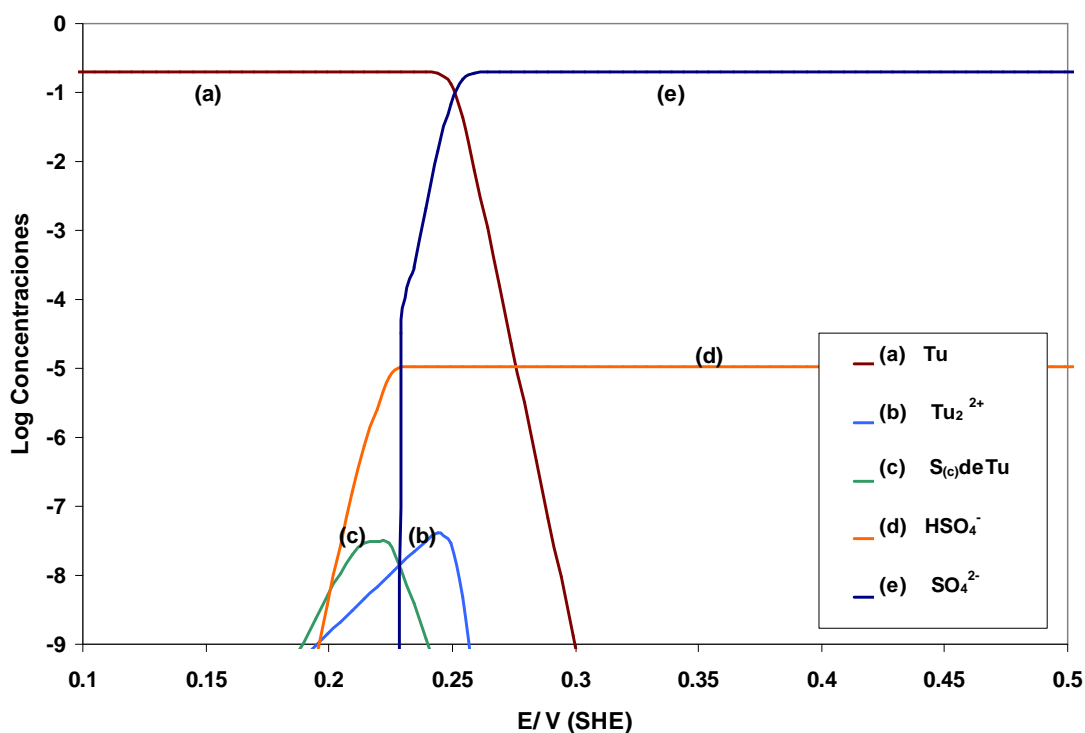


Figura 2. Distribución de las diferentes especies que se forman en la solución de tiourea (Tu)/disulfuro de formamidina ( $Tu_2^{2+}$ ) en función del potencial de la solución. El diagrama fue construido con las siguientes condiciones: 0.2M de Tu,  $10^{-6}$ M de cianamida y 0.1 M de ácido sulfúrico (pH=2).

En la Figura 3 se observa que al aumentar nuevamente el pH hasta 3, la tiourea se destruye completamente (por oxidación) para formar el sulfato directamente, sin advertir la la formación de  $Tu_2^{2+}$ , de azufre elemental ni bisulfato. Por tanto, es inconveniente llevar a cabo la lixiviación del mineral bajo estas condiciones, debido a que no se tendría el agente oxidante en la solución y por tanto no existiría la disolución de los metales.

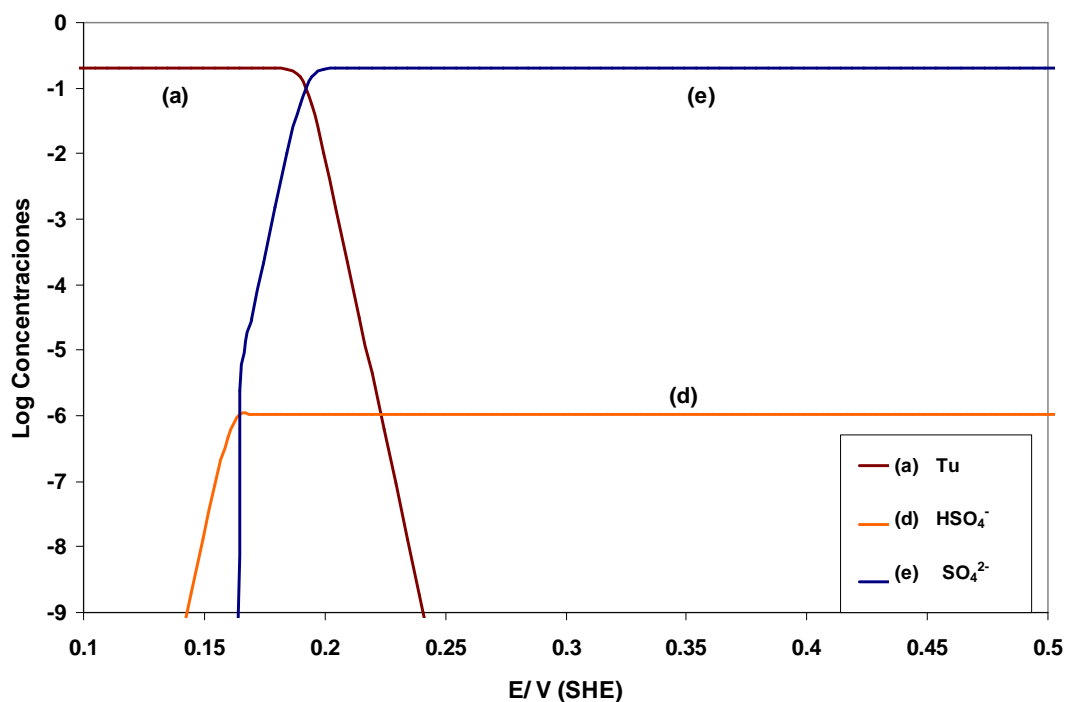


Figura 3. Distribución de las diferentes especies que se forman en la solución de tiourea (Tu)/disulfuro de formamida ( $Tu_2^{2+}$ ) en función del potencial de la solución. El diagrama fue construido con las siguientes condiciones: 0.2M de Tu,  $10^{-6}$ M de cianamida y 0.1 M de ácido sulfúrico (pH=3).

Como ya se ha señalado anteriormente, para que la velocidad de lixiviación sea aceptable, se requiere la presencia tanto de un agente complejante (Tu) como de un agente oxidante ( $Tu_2^{2+}$ ), sin la presencia de éste último la lixiviación sería inviable.

De las Figuras 1 a 3, se aprecia que al aumentar el pH de la solución (menos ácida), la concentración del  $Tu_2^{2+}$  decrece notablemente hasta desaparecer a pH =3, lo cual infiere que la condición de la solución más adecuada, para formar mayor cantidad de  $Tu_2^{2+}$  es a pH=1, en el cual esta especie es más estable en un intervalo de potencial relativamente amplio (0.19 a 0.325V).

### 3.1.3 Sistema Tiourea - Agua – Acido sulfúrico.

Para demostrar el efecto de la presencia de ácido sulfúrico en el medio sobre la formación de  $Tu_2^{2+}$ , se hicieron nuevamente los cálculos termodinámicos con las mismas condiciones que las representadas en la Figura 2. Cabe señalar que la concentración total de bisulfato y sulfato aumentará, debido a la contribución por la disociación del ácido.

En la Figura 4, se proyecta el diagrama de especiación de este sistema, a una concentración de tiourea de 0.2 M,  $1 \times 10^{-6}$  M de cianamida, 0.01 M de sulfato y el pH se ajusta automáticamente en 2 por la adición de ácido sulfúrico.

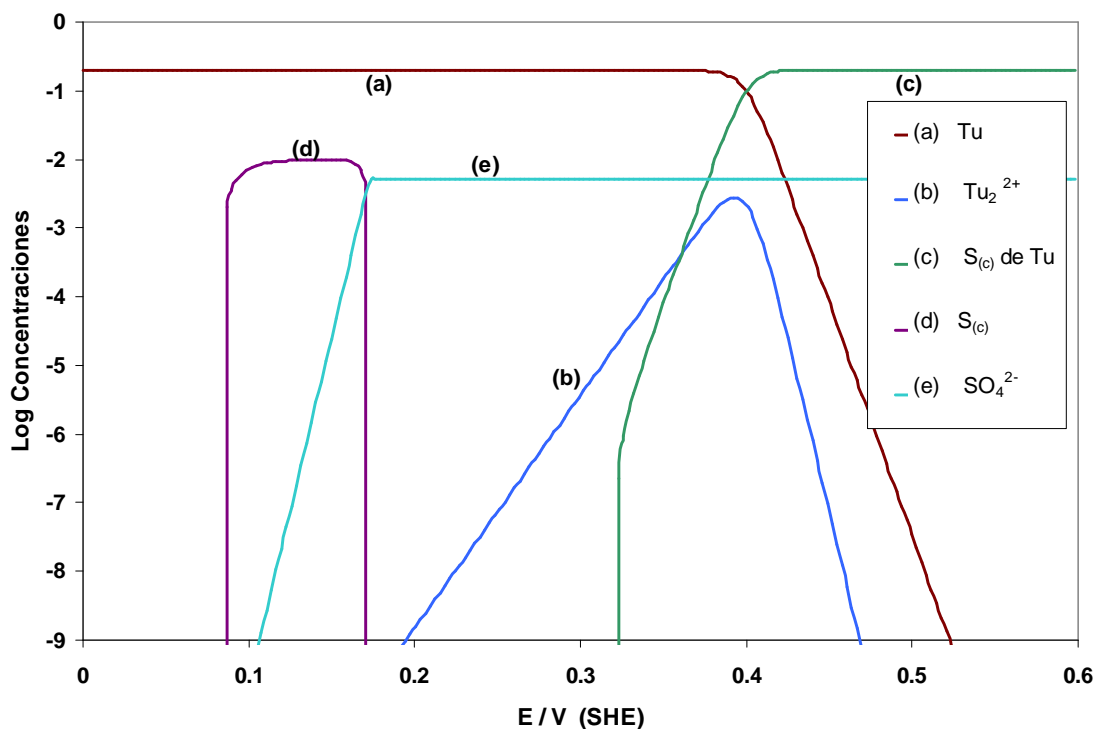


Figura 4. Distribución de las diferentes especies que se forman en la solución de tiourea (Tu)/disulfuro de formamida ( $Tu_2^{2+}$ ) en función del potencial de la solución. El diagrama fue construido con las siguientes condiciones: 0.2M de Tu,  $10^{-6}$ M de cianamida y 0.1 M de ácido sulfúrico (pH=3). La etiqueta S de Tu corresponde al azufre formado por la oxidación de tiourea.

En la Figura 4 se observa que al considerar la disociación de ácido sulfúrico, la especie  $Tu_2^{2+}$  se hace más estable, aumentando la concentración hasta log -2.5 aproximadamente (0.003 M), y el intervalo de potencial se incrementa siendo la diferencia

de éste de prácticamente 300 mV (de 0.19 hasta 0.47V), esto se debe a que la presencia de sulfatos en la solución desplaza el equilibrio de las reacciones 10 y 11 hacia la izquierda y consecuentemente favoreciendo la formación de  $Tu_2^{2+}$ . A la mitad de este intervalo, también comienza la formación de azufre debido a la oxidación de tiourea. Experimentalmente, es substancial producir  $Tu_2^{2+}$  evitando la formación de azufre, lo cual se presenta en un intervalo de potencial de 0.2 a 0.32 V. Sin embargo, la concentración de  $Tu_2^{2+}$  alcanza solamente  $\log -5$  ( $1 \times 10^{-5}M$ ) en este intervalo. Aunque esta cantidad es mayor que la alcanzada cuando no se considera la adición de sulfatos, la concentración de oxidante aún no es suficiente para lixiviar adecuadamente los minerales, sin embargo estas son predicciones estrictamente termodinámicas.

Una vez que se han determinado las condiciones bajo las cuales se limita la destrucción de tiourea, es necesario analizar la forma en la que este ligante compleja a algunos iones metálicos que comúnmente se encuentran en los minerales que contienen oro y plata.

### **3.2 Diagramas de zonas de predominio de los diferentes iones metálicos**

El estudio termodinámico del comportamiento de las soluciones ácidas de tiourea realizado, es útil para mostrar las especies predominantes que se forman entre este ligante y los iones metálicos de oro, plata, cobre, plomo, zinc y hierro.

Para encontrar cuál especie compleja es la que predomina, se introdujeron las constantes de formación para los complejos metálicos de tiourea<sup>(30)</sup> (Apéndice A) al programa MEDUSA, el cual construye los diagramas conocidos como de zonas de predominio. Es importante aclarar que en estos diagramas no se considera el cambio de estado de oxidación de los iones metálicos, ni tampoco las etapas de oxidación de tiourea.

#### **3.2.1 Diagramas de zonas de predominio y de Pourbaix para el sistema Plata–Tiourea.**

Como se señaló anteriormente, el propósito de realizar estos diagramas termodinámicos es para determinar qué especies se encuentran presentes en las soluciones lixiviantes y con base a esto analizar otro tipo de diagramas (Pourbaix), que permitan predecir el

intervalo de potenciales al cual se tendría un eficiente electrodepósito de metales preciosos (oro y plata).

### 3.2.1.1 Diagramas de zonas de predominio para el sistema Plata / Tiourea / Ácido sulfúrico.

En la Figura 5(a) se fija la concentración de Ag(I) en 1mM (100 ppm), mientras que en la Figura 5(b), la concentración de Ag(I) es de 10 mM (alrededor de 1000 ppm). En ambas la concentración de sulfatos se establece en 10 mM y se varía tanto la concentración de tiourea como el valor de pH.

En la Figura 5(a) se observa que en el intervalo de concentración de tiourea entre log -4 y log -3.25 ( $1 \times 10^{-4}$  y  $5.62 \times 10^{-4} \text{M}$ ) y en un intervalo de pH de 0 hasta 9.5, predomina el ión soluble (Ag(I)); para pH's superiores de 9.5, se observa la existencia de la especie sólida de  $\text{Ag}_2\text{O}_{(c)}$  hasta un concentración de tiourea de log -2.75 (0.002M), debido a que no hay suficiente tiourea en la solución para formar complejos de plata. Mientras que conforme la concentración de tiourea aumenta, se observa la predominancia de la especie de  $\text{AgTu}$  (entre log -3.5 y log -2.75/0.002M) en un intervalo de pH de 0 a 9.5, y entre log -2.75 y log -2.5/0.003M y para todo el intervalo de pH. Al continuar con el incremento de la concentración de tiourea se observa el predominio de las especies de  $\text{AgTu}_2$  (entre log -2.5 y log -2.25/0.006M), de  $\text{AgTu}_3$  (entre log -2.25 y log -0.65/0.22M) y de  $\text{AgTu}_4$  (entre log -0.65 y log 0/1M) para cualquier valor de pH.

En la Figura 5(b) se muestra el efecto en la formación de complejos al aumentar 10 veces la concentración de Ag(I). Se puede observar que la zona de predominio de la especie Ag(I) aumenta hasta log -2.25/0.006M limitándose el intervalo de pH a 8.5, que es cuando comienza la zona de existencia de la especie sólida  $\text{Ag}_2\text{O}_{(c)}$  y cuyo intervalo de concentración crece hasta log -1.65/0.022M restringiendo las zonas de predominio de las especies  $\text{AgTu}$  y  $\text{Ag}_2\text{Tu}_3$ . Así mismo se aprecia la disminución de la zona de predominio de la especie  $\text{AgTu}$  el cual se encuentra entre log -2.30/0.005M y log -1.8/0.016M. También se puede advertir que a esta concentración de Ag(I) no hay predominio de la especie  $\text{AgTu}_2$ , la cual es sustituida por el complejo bimetálico  $\text{Ag}_2\text{Tu}_3$  cuyo predominio se encuentra limitado entre log -1.8 y log -1.6/0.025M. Al aumentar la concentración de tiourea, nuevamente se observa la disminución de la zona de predominio de la especie  $\text{AgTu}_3$  localizándose entre log -1.6 y log -0.6/0.25M y consecuentemente el predominio de  $\text{AgTu}_4$  disminuye, ambos para todo el intervalo de pH.

Las condiciones de las soluciones lixiviantes que se han utilizado experimentalmente<sup>(4)</sup> son: 0.2M de tiourea y pH 2 obtenido por la adición de ácido sulfúrico, se ha reportado que la especie más estable es  $\text{AgTu}_3^{(24)}$ ; de las Figuras 5(a) y 5(b) se comprueba termodinámicamente la predominancia de esta especie.

En las Figuras 5(a) y 5(b) se observa que a una concentración de ión sulfato de 10mM, no se advierte el predominio de la especie  $\text{AgSO}_4^-$  (ión sulfato de plata) ya que ésta solamente se presenta a concentraciones muy bajas de tiourea y desde concentraciones de sulfatos de 100mM.

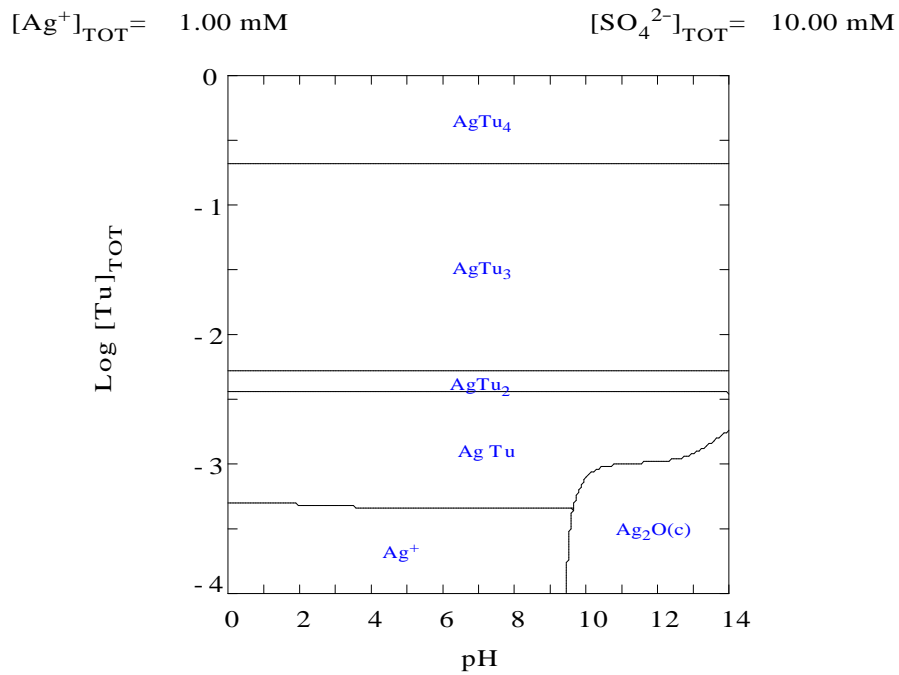
### 3.2.1.2 Diagramas de Pourbaix para el sistema Plata / Tiourea / Ácido sulfúrico.

Se construyeron diagramas de tipo Pourbaix en los que se representa el potencial contra el pH, en los que se fijó la concentración de tiourea en 0.2M y en 10mM de sulfatos y se consideró la concentración del ión metálico de 0.93mM (100 ppm) el cual es característico de un licor de lixiviación.

En esta parte del estudio, se hicieron los cálculos al equilibrio para este sistema, en donde se incluyen los cambios de oxidación para el ión metálico (Ag(I)), así como también la oxidación de tiourea, en función del potencial y del pH de la solución.

En el diagrama de Pourbaix, mostrado en la Figura 6, se puede apreciar el predominio de la especie soluble Ag(I), en un intervalo de potencial entre 0.625 y 0.875V y hasta un pH de 9.5, así mismo a potenciales mayores de 0.875 V y hasta un pH de 6.5, por arriba de este valor, la frontera de predominancia con la especie sólida de plata (AgO) se ve fuertemente afectada por el pH de la solución. Es importante señalar que la existencia de plata soluble a altos potenciales, se debe, probablemente, a que la tiourea que formaba las especies complejas, se oxida completamente, por lo que las especies complejas se rompen, dejando al ión metálico libre y por tanto observándose la existencia de los óxidos de plata a valores de pH mayores de 6.5.

(a)



(b)

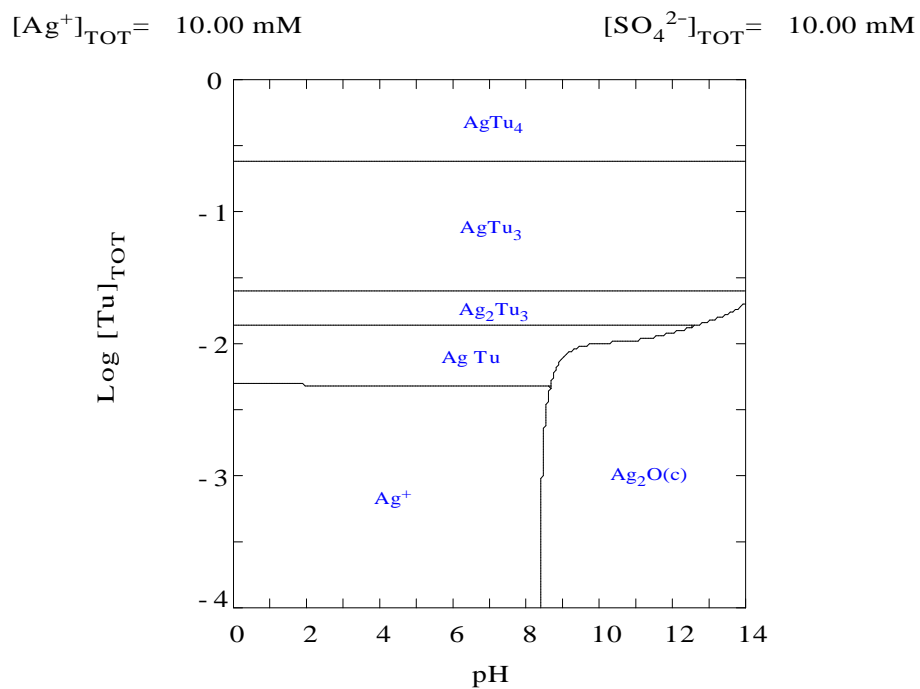


Figura 5. Diagramas de zonas de predominio para la especie de  $\text{Ag}(\text{I})$  a concentraciones de  $1 \text{ mM}$  ( $\approx 100 \text{ ppm}$ ) en (a) y de  $10 \text{ mM}$  ( $\approx 1000 \text{ ppm}$ ) en (b), variando  $\text{pH}$  y la concentración de tiourea ( $\text{Tu}$ ).



En la zona de potencial entre 0 y 0.65 V se encuentran las zonas de predominio de las especies  $\text{AgTu}$ ,  $\text{AgTu}_2$  y  $\text{AgTu}_3$ , en donde la especie más abundante es  $\text{AgTu}_3$ . Se puede apreciar que la zona de predominio de la especie  $\text{AgTu}_2$  es muy pequeña debido a que es muy inestable y que las fronteras entre estas tres especies, dependen del pH debido a que la tiourea se descompone progresivamente en azufre elemental, formando posteriormente el sulfato, como ya se había mencionado anteriormente. A potenciales menores de 0 V, se observa reducción del complejo  $\text{AgTu}_3$  advirtiéndose la existencia de la especie metálica,  $\text{Ag}(0)$ , para todo el intervalo de pH, sin embargo se observa una zona de existencia de la especie  $\text{Ag}_2\text{S}_{(c)}$ , entre 0.25 y -0.5 V, en el intervalo de pH próximo a 1 y hasta 12, la cual se debe a la presencia de sulfatos en la solución debida a la adición de ácido sulfúrico.

Es importante mencionar, que existe una pequeña zona, a un pH entre 0 y 1, en donde es posible reducir el ión metálico  $\text{Ag}(I)$  presente en la especie compleja  $\text{AgTu}_3$ , a plata metálica ( $\text{Ag}(0)$ ), sin formar la especie sulfurada insoluble. Experimentalmente, este resultado es muy alentador, ya que se podría depositar plata a partir del licor de lixiviación, con un bajo consumo de energía y en un intervalo de pH en el cual la tiourea no se descompone, haciendo posible su reutilización. Como se verá más adelante, además es posible ampliar la zona de depósito de plata metálica mediante el manejo de la cinética de la reacción de reducción de la plata, encontrando un electrocatalizador adecuado que minimice la reducción a sulfuro.

Las líneas a y b corresponden a la oxidación (evolución de oxígeno) y reducción de agua (evolución de hidrógeno) respectivamente; se puede observar que línea de reducción de agua (línea b) coincide con la reducción de  $\text{Ag}(I)/\text{Ag}(0)$  a partir de la especie de sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}_{(c)}$ ) lo cual podría interferir en el depósito de este metal, sin embargo hay que tener en cuenta que el mecanismo de la formación catódica de hidrógeno está en función de la naturaleza del electrodo y de la composición de la solución.

En la Figura 7 se representa el diagrama de Pourbaix para los iones sulfato en el cual se aprecia más adecuadamente la desprotonación del ácido sulfúrico, así como también la reducción del azufre que lo constituye. Se puede observar que para potenciales altos, las especies predominantes son los iones bisulfato y sulfato, conforme el potencial tiende hacia valores negativos se presenta la reducción de azufre del estado 6+ hasta 0 (estado elemental) en un intervalo de pH entre 0 y 6, esta zona de predominancia es muy

pequeña y además se encuentra inmersa dentro de la zona de sulfuro de plata. Esto es, que en estas zonas hay procesos químicos asociados que, posiblemente permitan explicar la reducción-oxidación-reducción del azufre en un pH determinado y en potenciales más negativos. Se aprecia que las fronteras de estas zonas de predominio de las especies  $S_{(c)}^0$  y  $Ag_2S_{(c)}$  dependen fuertemente del pH. Al hacer el potencial más negativo se observa la predominancia de las especies de  $H_2S$  y  $HS^-$ , la frontera horizontal que divide a estas zonas no se debe a una reducción de azufre ya que se encuentra como sulfuro, sino a la reducción de plata ( $Ag(I)/Ag(0)$ ) a partir de la especie de sulfuro de plata  $Ag_2S_{(c)}$  liberándose el sulfuro.

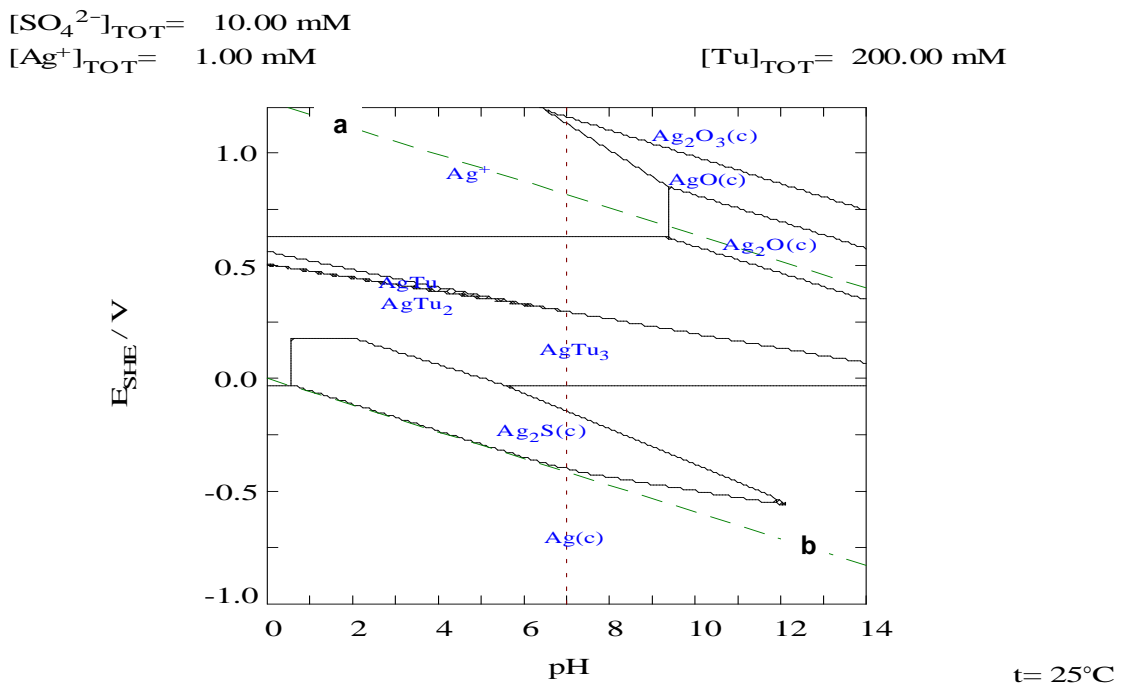


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para el sistema Plata -Tiourea-Ácido sulfúrico. Las condiciones del sistema son  $[Tu] = 200\text{mM}$ ,  $[SO_4^{2-}] = 10\text{mM}$ ,  $[Ag^+] = 1\text{mM}$  ( $\approx 100 \text{ ppm}$ ).

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = 0.93 \text{ mM}$$

$$[\text{Tu}]_{\text{TOT}} = 200.00 \text{ mM}$$

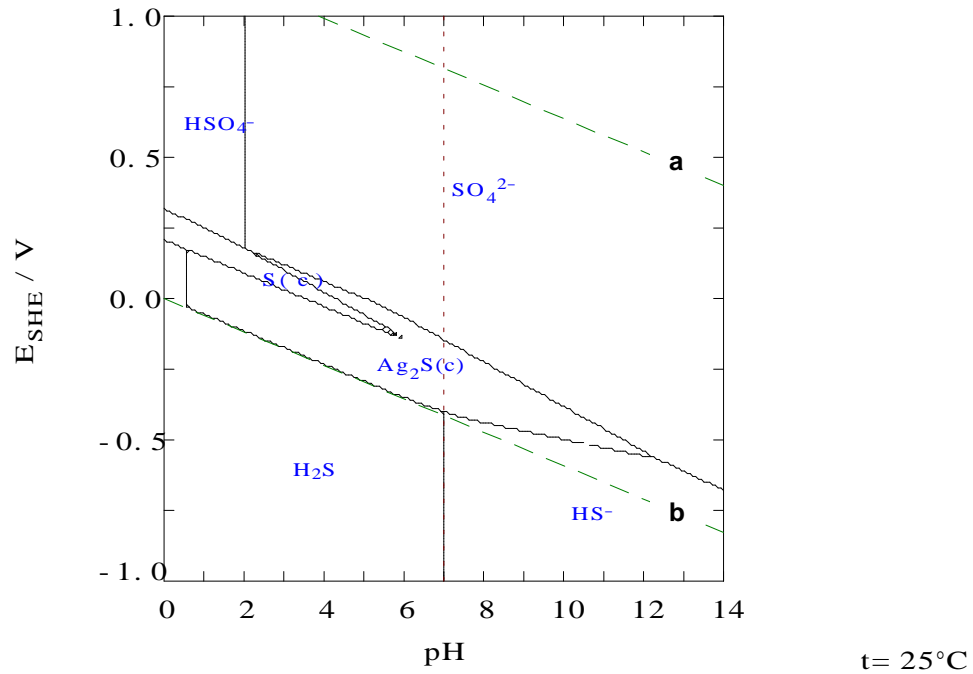


Figura 7. Diagrama de Pourbaix del sistema Plata-Tiourea-Ácido sulfúrico, para los iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Las condiciones del sistema son  $[\text{Tu}] = 200\text{mM}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 10\text{mM}$ ,  $[\text{Ag}^+] = 0.93\text{mM}$  (100 ppm).

### 3.2.2 Diagramas de zonas de predominio y de Pourbaix para el sistema Oro-Tiourea.

Al igual que en el caso del sistema anterior (plata/tiourea/ácido sulfúrico) se presentan los diagramas termodinámicos y de Pourbaix para el sistema de oro con la finalidad de conocer que especie compleja de oro predomina en las soluciones lixiviantes (termodinámicos) y por tanto el potencial al cual se tiene el depósito de éste (Pourbaix).

#### 3.2.2.1 Diagrama de zonas de predominio para el sistema Oro / Tiourea / Ácido sulfúrico

En la Figura 8, se proyecta el diagrama de zonas de predominio para el sistema complejo de oro con tiourea. La concentración de oro se fija en  $5.08 \mu\text{M}$  (1 ppm), debido a que esta

cantidad de metal es la que se encuentra comúnmente en los licores de lixiviación que se han estudiado experimentalmente<sup>(4)</sup>.

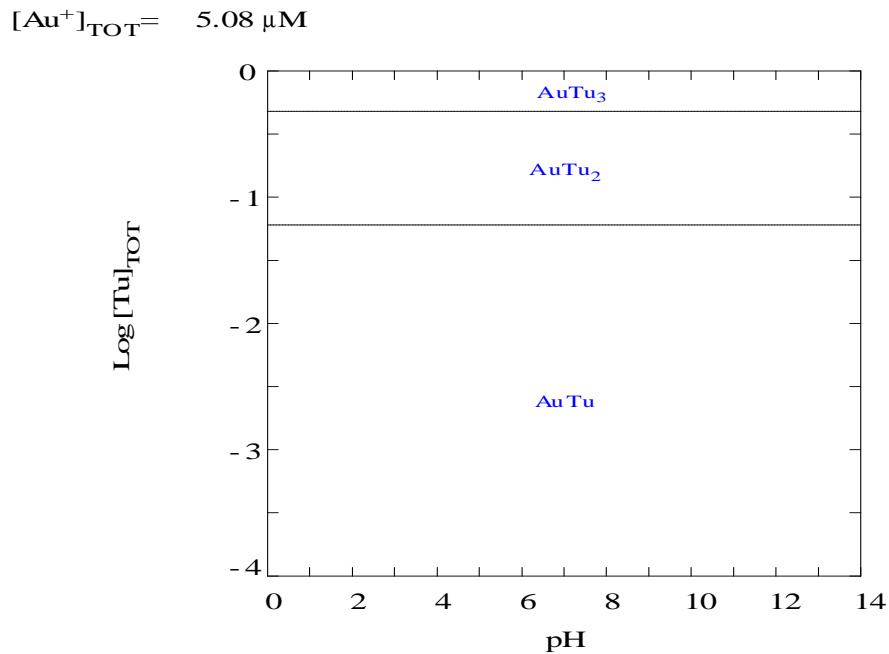


Figura 8. Diagrama de zonas de predominio para el sistema Oro-Tiourea, para una concentración de  $\text{Au}^+$  de  $5.08 \mu\text{M}$  (1 ppm) a diferentes concentraciones de tiourea y en todo el intervalo de pH.

En la Figura 8 se puede observar que, la especie predominante es  $\text{AuTu}$  para concentraciones de tiourea por debajo de  $\log -1.25/0.05\text{M}$ , en todo el intervalo de pH. Cuando la concentración de tiourea se encuentra entre  $\log -1.25/0.05\text{M}$  y  $\log -0.3/0.5\text{M}$ , la especie predominante es  $\text{AuTu}_2$ , y sólo para concentraciones superiores a ésta ( $\log -0.3$ ) predomina la especie  $\text{AuTu}_3$ , para todos los valores de pH. Al aumentar 10 veces la concentración del ión  $\text{Au(I)}$ , las zonas de predominio son prácticamente iguales (figura no incluida), por tanto en las secciones siguientes se considera una concentración de 10 ppm de  $\text{Ag(I)}$  la cual aún se encuentra dentro de las condiciones características de un licor de lixiviación.

### 3.2.2.2 Diagrama de Pourbaix para el sistema Oro / Tiourea / Ácido sulfúrico

En la Figura 9, se proyecta el diagrama de zonas Pourbaix para este sistema, en función del potencial y del pH de la solución. Las condiciones del sistema son 50.08 $\mu$ M(10 ppm) de oro, 10mM de sulfatos y 0.2M de tiourea.

En la Figura 9 se observa la zona de predominancia de la especie compleja de tiourea (AuTu<sub>2</sub>) localizada en un intervalo de potencial entre 0.38 y 1.88 V y a valores de pH inferiores a 12, sin embargo, la frontera superior de esta zona depende fuertemente del pH de la solución, además de que se encuentra por arriba de la línea (a) que corresponde a la evolución de oxígeno, apreciándose la oxidación de oro (Au(I)/Au(III)), el cual se compleja con los iones hidróxido y por tal razón se observa la zona de existencia de la especie de hidróxido de oro Au(OH)<sub>3</sub>(c). En tanto que para potenciales superiores a 1.875V y pH's cercanos a 0, la especie predominante es AuOH<sup>2+</sup>; mientras que en un intervalo de pH entre 13 y 14 y potenciales superiores de 0.75V se aprecia la predominancia de las especies de Au(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> y Au(OH)<sub>5</sub><sup>2-</sup>.

Se observa que la zona de predominancia de la especie de AuTu<sub>2</sub> está limitada por la de las especies de AuOH y Au(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup> a partir de un pH=12 y en un intervalo de potencial entre 0.25 y 0.75V.

Así mismo, se puede observar que el potencial de óxido-reducción para el par Au(I)/Au(0) se encuentra alrededor de 0.38 V para el intervalo de pH entre 0 y 12 aproximadamente, el cual ya ha sido reportado por Groenewald <sup>(23)</sup>, apreciándose que esta reducción se presenta a un potencial más positivo que la frontera de evolución de hidrógeno (línea b), por tanto, este último proceso reductivo no afectará el depósito de oro, de acuerdo con estas predicciones termodinámicas.

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Au}^+]_{\text{TOT}} = 50.80 \text{ } \mu\text{M}$$

$$[\text{Tu}]_{\text{TOT}} = 200.00 \text{ mM}$$

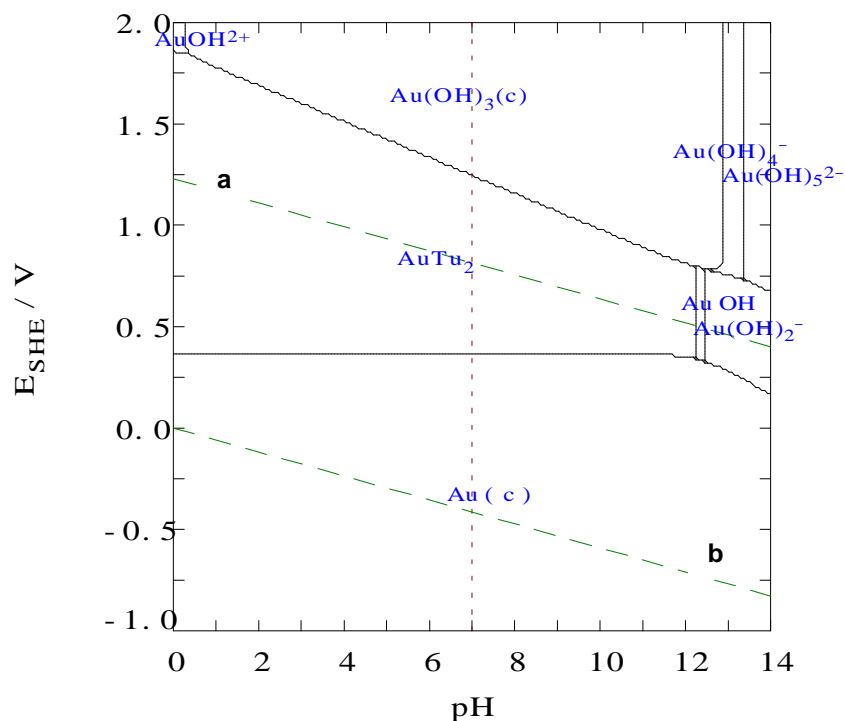


Figura 9. Diagrama de Pourbaix para el sistema Oro-Tiourea-Ácido sulfúrico. Las condiciones del sistema son,  $[\text{Tu}] = 200\text{mM}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 10\text{mM}$ ,  $[\text{Au}^+] = 50.8\text{E}-06 \text{ M}$  (10 ppm).

### 3.2.3 Sistema Plata – Oro – Tiourea.

En la Figura 10, se muestra el diagrama de Pourbaix construido considerando la presencia simultánea de oro y plata en soluciones ácidas de tiourea y considerando un intervalo de pH de 0 a 4 con el fin de apreciar más claramente la reducción de Ag(I) y de Au(I). Suponiendo concentraciones de  $50.8\mu\text{M}$  de Au(I),  $0.93\text{mM}$  de Ag(I),  $200\text{mM}$  (0.2M) de Tu y  $10\text{mM}$  de sulfatos.

En la Figura 10 se puede observar que la diferencia entre los potenciales de reducción de oro y plata es de aproximadamente  $400\text{mV}$  en un intervalo de pH de 0 a 0.5 aproximadamente, lo que indica que sería posible la recuperación de los metales por separado, sin embargo, se ha reportado que en medios fuertemente ácidos se presenta la descomposición de tiourea<sup>(36)</sup>. Particularmente para las condiciones de la solución que se han trabajado experimentalmente<sup>(3,4)</sup>, a un  $\text{pH}=2$ , la diferencia de potencial al cual se

presenta la reducción de oro y la formación de sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}_{(c)}$ ) (debido a la reducción del azufre a sulfuro proveniente del ácido sulfúrico) es de aproximadamente 200 mV. Sin embargo esto sólo es una predicción termodinámica, ya que experimentalmente el electrodepósito depende fuertemente de la cinética de la reacción, la cual a su vez, se ve afectada por el sustrato utilizado.

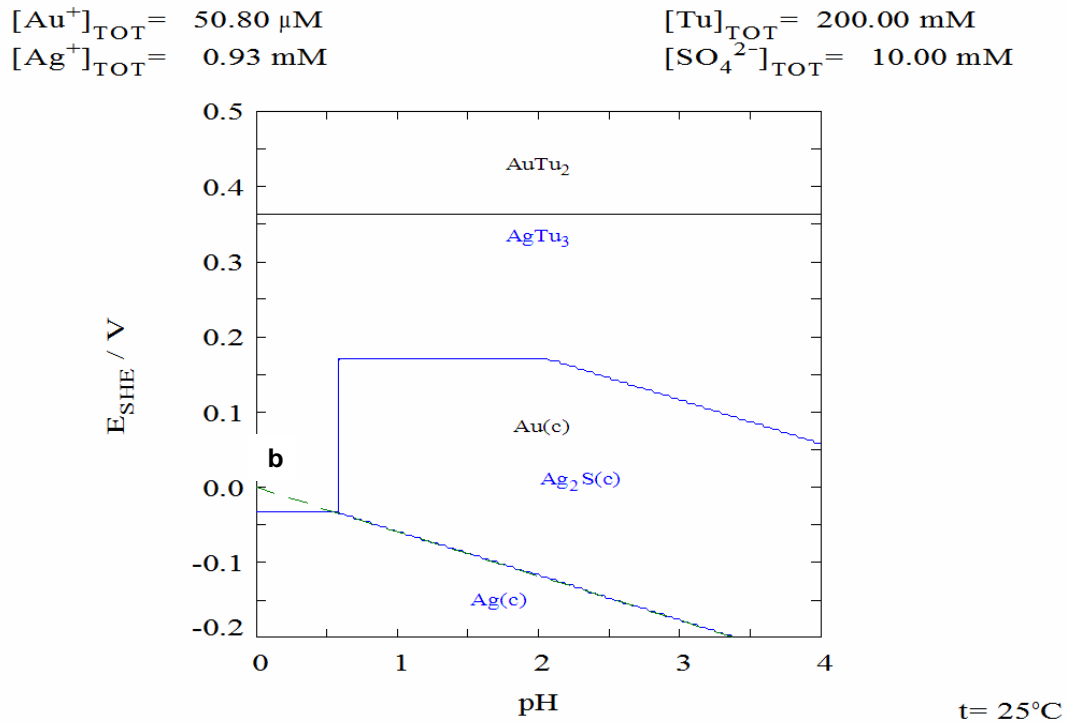


Figura 10. Diagrama de Pourbaix para el sistema Oro/Plata/Ácido sulfúrico. Las condiciones del sistema son,  $[\text{Tu}] = 200\text{mM}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 10\text{mM}$ ,  $[\text{Au}^+] = 50.8 \mu\text{M}$  (10 ppm),  $[\text{Ag}^+] = 0.93 \text{ mM}$  (100 ppm).

A continuación se presentan los diagramas de zonas de predominio para cobre, plomo, zinc y hierro para conocer qué complejos metálicos se encuentran presentes en la solución de lixiviación. Se efectuaron diagramas de tipo Pourbaix para cada uno de estos sistemas en los que se sobrepone el sistema de plata/tiourea y de esta manera se aprecie más claramente los potenciales a los cuales se observa la reducción de cada metal.

### 3.2.4 Diagrama de zonas de predominio para Cobre-Tiourea y Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Plata-Cobre-Tiourea.

En la Figura 11, se proyecta el diagrama de zonas de predominio para el sistema cobre-tiourea, con una concentración de cobre 15 mM ( $\approx 1000$  ppm) y 10 mM de sulfato, variando igualmente la concentración de tiourea y los valores de pH. Se considera dicha concentración de cobre, debido a que, en ocasiones, se lixivian grandes cantidades de este metal<sup>(4)</sup>. Se utiliza el ión cuproso ( $\text{Cu(I)}$ ) debido a que el ión cúprico espontáneamente se reduce en medios de tiourea.

En la Figura 11, se observa que por debajo de  $\text{pH} = 1$  y muy bajas concentraciones de tiourea (entre  $\log -4(1 \times 10^{-4} \text{M})$  y  $\log -1.8(0.016 \text{M})$ ), la especie predominante es la especie de cobre soluble, mientras que para pH's superiores a 1 se presenta la existencia de la especie sólida de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cuya frontera con las especies solubles depende de la concentración de tiourea y del pH de la solución cuando éste es mayor a 7. Conforme la concentración de tiourea se incrementa, comienzan a aparecer las especies complejas de cobre ( $\text{CuTu}_2$ ,  $\text{CuTu}_3$  y  $\text{CuTu}_4$ ). A concentraciones altas de tiourea ( $\log -1(0.1 \text{ M})$  hasta  $\log 0(1 \text{ M})$ ), la especie predominante es el complejo  $\text{CuTu}_4$ , indicando que el consumo de tiourea por complejación podría afectar la extracción de los metales preciosos. Puede observarse que el medio de sulfatos no tiene ningún efecto sobre la complejación del ión cuproso con tiourea, asimismo no se aprecia la formación de sulfato de cobre, contrariamente a lo observado en el caso de plata.



$$[\text{Cu}^+]_{\text{TOT}} = 15.00 \text{ mM}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$$

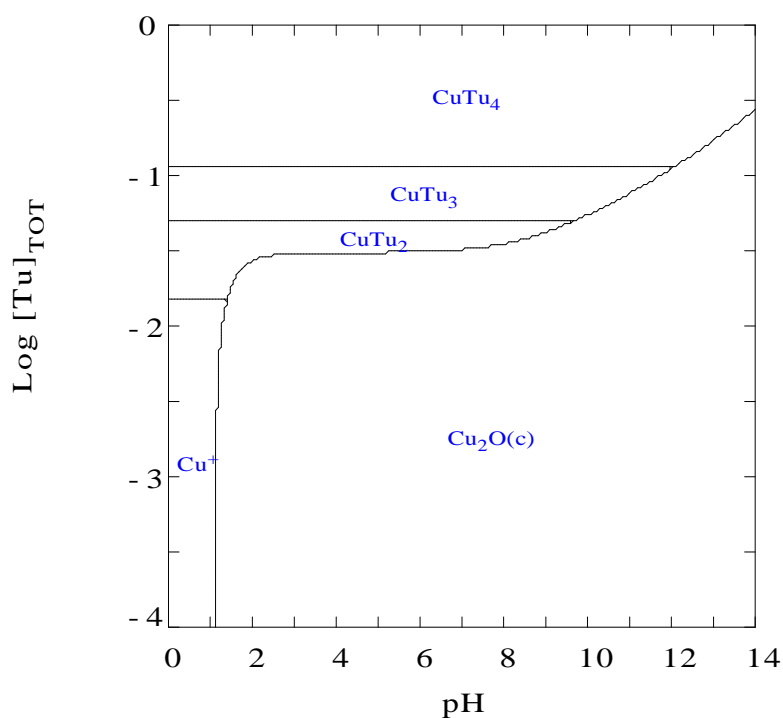


Figura 11. Diagrama de zonas de predominio para el sistema Cobre-Tiourea, para una concentración de  $\text{Cu}^+$  de 15 mM (1000 ppm) y 10 mM de  $\text{SO}_4^{2-}$ , a diferentes concentraciones de tiourea y en todo el intervalo de pH.

Como resultado de este diagrama, se puede concluir que existe un límite a la solubilidad de cobre, sin embargo, con elevadas concentraciones de tiourea se formará complejos con este ión, promoviendo la extracción de este metal.

En la Figura 12 se muestra el diagrama de tipo Pourbaix para el sistema complejo de tiourea con plata y cobre. Aunque el oro está considerado en los cálculos, no se presenta en el diagrama la superposición de éste, debido a que el potencial de reducción de  $\text{Au(I)}/\text{Au(0)}$  no sufre ningún efecto por la presencia de los iones de cobre.

En la Figura 12 se observa que la diferencia de potencial entre la reducción de plata y de cobre es de aproximadamente 350 mV a pH's inferiores de 0.5, lo cual significa que termodinámicamente, es posible el depósito de plata y por ende de oro, sin que se presente la reducción de cobre a estas condiciones. Sin embargo, las condiciones de operación de la tiourea obligan a trabajar a pH's cercanos a 2, en donde se tiene la

formación de  $\text{Ag}_2\text{S}_{(c)}$  y  $\text{CuS}_{(c)}$  en un potencial cercano a 0.2 V, separados únicamente por 50 mV aproximadamente.

$$\begin{array}{ll} [\text{Au}^+]_{\text{TOT}} = 50.80 \mu\text{M} & \\ [\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = 0.93 \text{ mM} & [\text{Tu}]_{\text{TOT}} = 200.00 \text{ mM} \\ [\text{Cu}^+]_{\text{TOT}} = 3.15 \text{ mM} & [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM} \end{array}$$

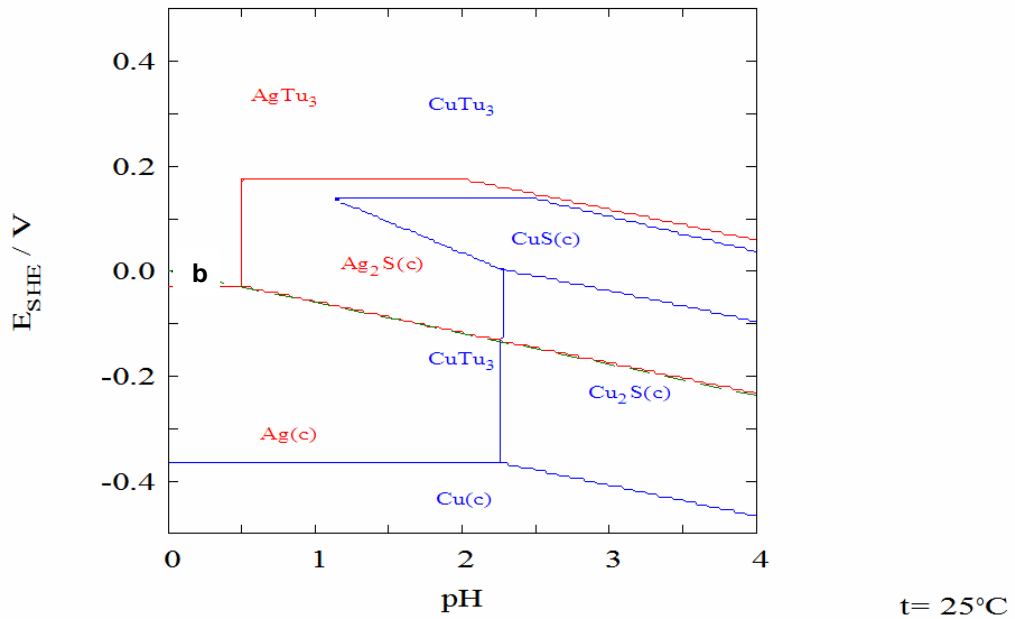


Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cobre/Oro/Plata/Ácido sulfúrico. Las condiciones del sistema son,  $[\text{Tu}] = 200\text{mM}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 10\text{mM}$ ,  $[\text{Au}^+] = 50.8 \mu\text{M}$  (10 ppm),  $[\text{Cu}^+] = 3.15 \text{ mM}$  (200 ppm),  $[\text{Ag}^+] = 0.93 \text{ mM}$  (100 ppm).

### 3.2.5 Diagrama de zonas de predominio de Plomo–Tiourea y Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Plata-Plomo-Tiourea.

En la Figura 13, se proyecta el diagrama de zonas de predominio para el sistema plomo-tiourea, con una concentración de plomo de  $48.30 \mu\text{M}$  (10 ppm) y 10 mM de sulfato, variando igualmente la concentración de tiourea y los valores de pH. Al igual que en las secciones anteriores, se considera dicha concentración de plomo debido a que es característica de un licor de lixiviación<sup>(3,4)</sup>.

En la Figura 13, se aprecia la existencia de la especie de sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_{4(c)}$ ) en un intervalo de pH desde 0.5 hasta 6.5 y desde concentraciones muy bajas de tiourea hasta alcanzar una concentración muy cercana a  $\log 0(1 \text{ M})$ . Para medios altamente ácidos, cerca de  $\text{pH} = 0$  predomina la especie del ión soluble  $\text{Pb(II)}$  hasta una concentración de tiourea  $\log -0.5 (0.3\text{M})$ , conforme se incrementa la concentración de tiourea se observan unas pequeñas zonas de predominio de las especies de  $\text{PbTu}_2$ ,  $\text{PbTu}_3$  y  $\text{PbTu}_4$  cuyas fronteras con el sulfato de plomo dependen del pH. Al aumentar el pH de la solución por arriba de 6.5, se aprecia la existencia de las especies sólidas de plomo ( $\text{PbO:PbSO}_4$  y  $\text{Pb(OH)}_2$ ) para cualquier concentración de tiourea.

Si se aumenta la concentración de  $\text{Pb}^{2+}$ , la zona de existencia del sulfato de plomo crece, desapareciendo la zona en la que predomina el ión libre y disminuyendo de igual forma las zonas de las especies complejas de plomo con tiourea (figura no incluida), por lo que se requerirían concentraciones muy elevadas de reactivo para poder extraer este metal de los minerales.

Lo anterior implica que la tiourea compleja muy poco a los iones de plomo, por lo que se puede anticipar una alta selectividad para la extracción de metales preciosos (plata y oro).

En la Figura 14, se muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema complejo de tiourea con plata y plomo. Al igual que en el caso del cobre, se consideraron los cálculos para el sistema complejo de tiourea-oro, sin embargo no se superpone.

En la Figura 14 se observa la predominancia del ión soluble en un intervalo de potencial entre 0.4 y 0.2V para pH's entre 0 y 1 y entre 0.2 y -0.28V para pH's entre 0 y 0.5. Por arriba de  $\text{pH}=1$  y para potenciales más positivos se aprecia la existencia de la especie sólida  $\text{PbSO}_{4(c)}$  cuya frontera con la especie  $\text{PbS}_{(c)}$  depende del pH de la solución debido a la reducción de ácido sulfúrico. Hacia potenciales negativos se observa la reducción de plomo ( $\text{Pb}_{(c)}$ ) cuya frontera con la especie con la especie de sulfuro de plomo nuevamente depende del pH debido ahora por la reducción del ión metálico. Se observa que para un intervalo de pH entre 0 y 0.5 la diferencia de potencial entre la reducción del par  $\text{Ag(I)/Ag(0)}$  y del par  $\text{Pb(II)/Pb(0)}$  es de aproximadamente 200 mV. Sin embargo para las condiciones de la solución lixivante,  $\text{pH}=2$ , se observa la formación simultánea de las especies de  $\text{Ag}_2\text{S}_{(c)}$  y de  $\text{PbS}_{(c)}$  a un potencial muy cercano a 0.2V. Es importante mencionar que la formación del sulfuro de plomo se debe a la reducción del ión sulfato de

la especie de sulfato de plomo, lo cual confirma la baja afinidad de la tiourea hacia los iones de plomo.

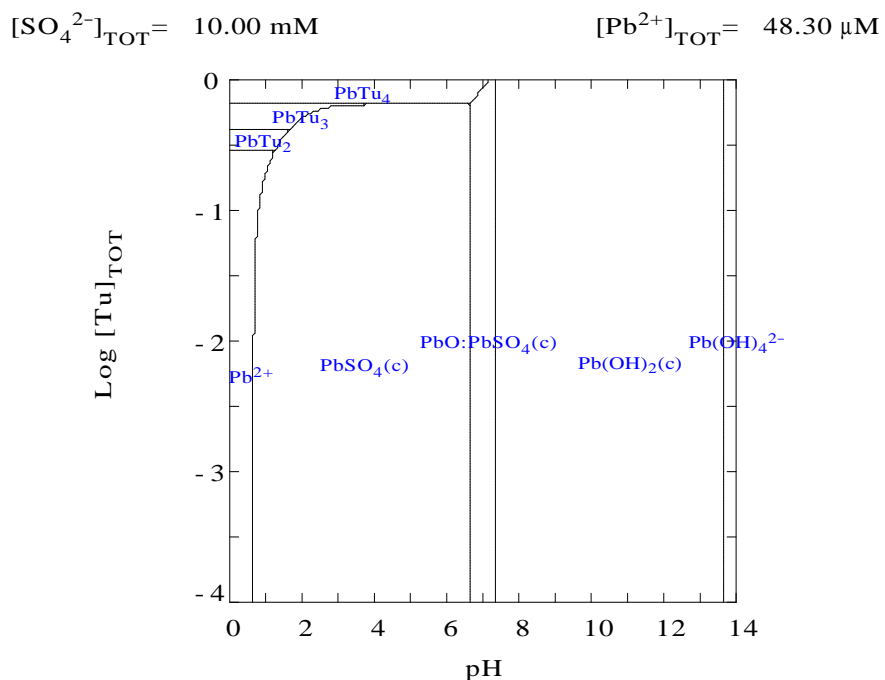


Figura 13. Diagrama de zonas de predominio para el sistema Plomo-Tiourea, para una concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  de  $48.30 \text{ } \mu\text{M}$  (10 ppm) y  $10 \text{ mM}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ , a diferentes concentraciones de tiourea y para todo el intervalo de pH.

$[\text{Au}^+]_{\text{TOT}} = 50.80 \mu\text{M}$        $[\text{Tu}]_{\text{TOT}} = 200.00 \text{ mM}$   
 $[\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = 0.93 \text{ mM}$        $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$   
 $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 48.30 \mu\text{M}$

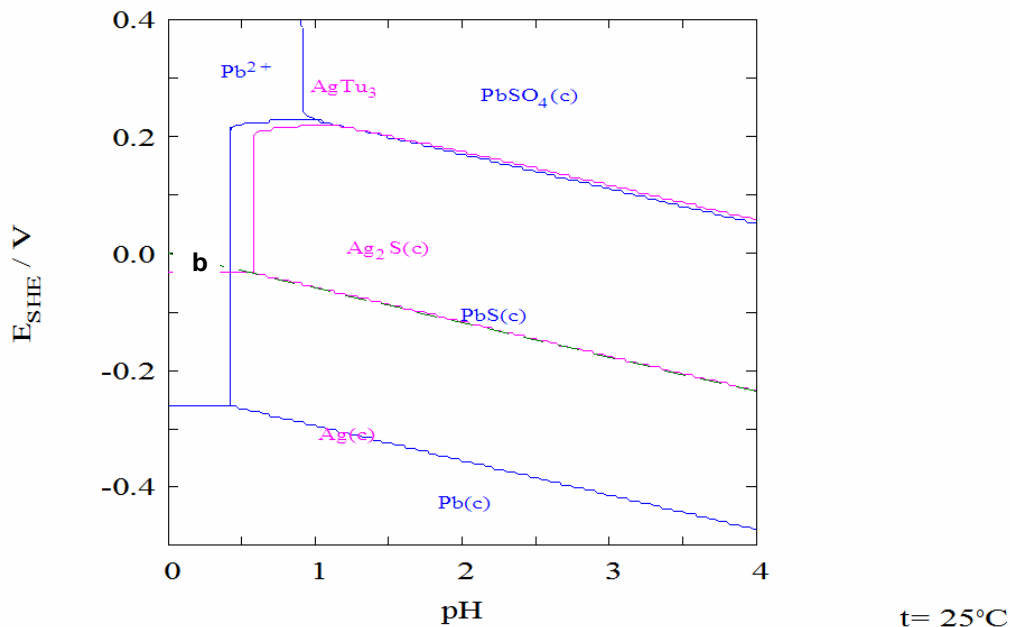


Figura 14. Diagrama de Pourbaix para el sistema Plomo/Oro/Plata/Ácido sulfúrico. Las condiciones del sistema son,  $[\text{Tu}] = 200 \text{ mM}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 10 \text{ mM}$ ,  $[\text{Au}^+] = 50.8 \mu\text{M}$  (10 ppm),  $[\text{Pb}^{2+}] = 48.30 \mu\text{M}$  (10 ppm),  $[\text{Ag}^+] = 0.93 \text{ mM}$  (100 ppm).

### 3.2.6 Diagrama de zonas de predominio de Zinc – Tiourea y Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Plata-Zinc-Tiourea.

Al igual que en el caso del plomo, debido a que las constantes de estabilidad para la formación de complejos de tiourea con este ión son tan pequeñas, las especies de Zinc-Tiourea solamente existen para concentraciones muy elevadas de tiourea.

En la Figura 15 se puede apreciar que la especie que predomina en un intervalo de pH entre 0 y 2 y desde muy bajas concentraciones de tiourea hasta  $\log -0.5$  (0.3M) es el ión soluble,  $\text{Zn}^{2+}$ , al incrementar la concentración de tiourea, la existencia de las especies de  $\text{ZnTu}_2$ ,  $\text{ZnTu}_3$  y  $\text{ZnTu}_4$  se tornan dominantes no obstante las zonas son muy pequeñas. En un intervalo de pH entre 2 y 8 y aproximadamente todo el intervalo de concentraciones de tiourea se presenta el predominio de sulfato de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ). Mientras que al aumentar el

pH de la solución por arriba de 8 y hasta 13, para cualquier concentración de tiourea, las especies de mayor fracción son el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) y el ión hidroxilo  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  en el intervalo de pH de 13 y 14. Lo anterior se observa aún a bajas concentraciones de este metal, por lo que se presume teóricamente, que no habrá consumo de reactivo debido a la extracción de esta especie metálica.

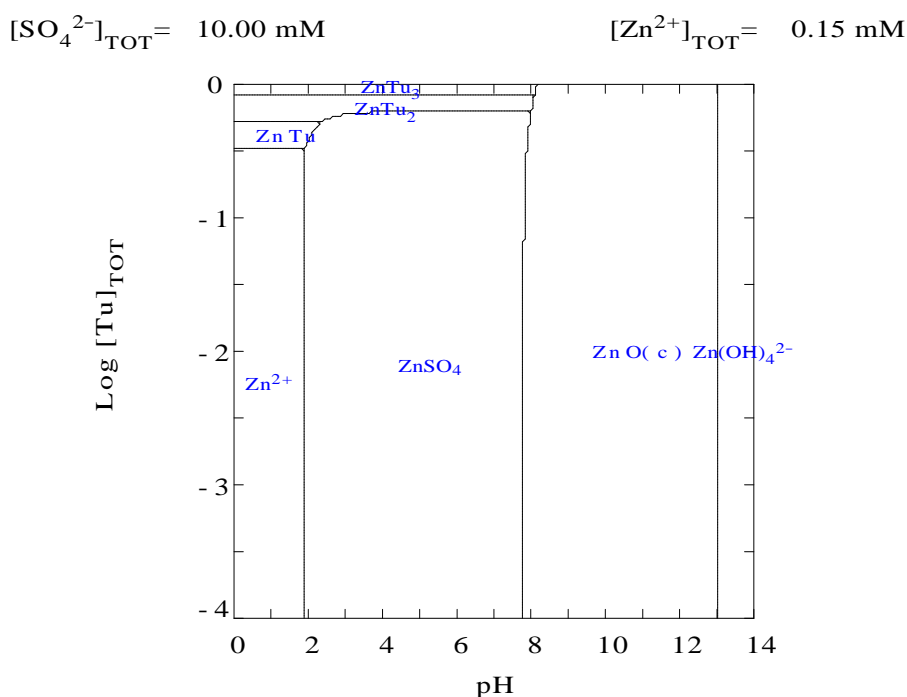


Figura 15. Diagrama de zonas de predominio para el sistema Zinc-Tiourea, para una concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  de 0.15 mM (10 ppm) y 10 mM de  $\text{SO}_4^{2-}$ , a diferentes concentraciones de tiourea y para todo el intervalo de pH.

En la Figura 16, se muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema complejo de tiourea con plata y zinc, cuyas condiciones son 200 mM de tiourea, 10 mM de sulfatos, 0.15 mM (10 ppm) de  $\text{Zn}^{2+}$ , 50.80  $\mu\text{M}$  (10 ppm) de  $\text{Au}^+$  y 0.93 mM (100 ppm) de  $\text{Ag}^+$  para un intervalo de pH de 0 a 4. Al igual que en las secciones anteriores (3.2.4 y 3.2.5), se consideraron los cálculos para el sistema complejo de tiourea-oro, sin embargo no se superpone.

En la Figura 16 se observa el predominio de la especie soluble  $\text{Zn}^{2+}$  para un intervalo de potencial entre 0.2 y 0.4V aproximadamente y pH's entre 0 y 1.8, y para un intervalo de 0.2 y -0.9V para pH's menores de 1. Para valores de pH superiores a 1.8 y potenciales superiores a 0.2V se aprecia el predominio del sulfato de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ) cuya frontera con

la especie de sulfuro de zinc ( $ZnS_{(c)}$ ) depende del pH debido a la reducción del ión sulfato. Para pH's superiores a 0.8, se observa la existencia de  $ZnS_{(c)}$  en un intervalo de potencial entre 0.2 y -0.9V. Para potenciales más negativos de -0.9V y un intervalo de pH entre 0 y 2.75, se advierte la reducción del par  $Zn(II)/Zn(0)$ .

Se observa que para valores de pH's entre 0 y 0.6 la diferencia de potencial entre la reducción del par  $Ag(I)/Ag(0)$  y del par  $Zn(II)/Zn(0)$  es de aproximadamente 850 mV. Sin embargo, para  $pH=2$  (condiciones lixiviantes), al igual que en caso de plomo, se observa la formación simultánea de las especies de  $Ag_2S_{(c)}$  y de  $ZnS_{(c)}$  a un potencial muy cercano a 0.2V, esta última especie se debe a la reducción de  $ZnSO_4$ , el cual se forma debido a la presencia de sulfatos en la solución y no por la descomposición de tiourea.

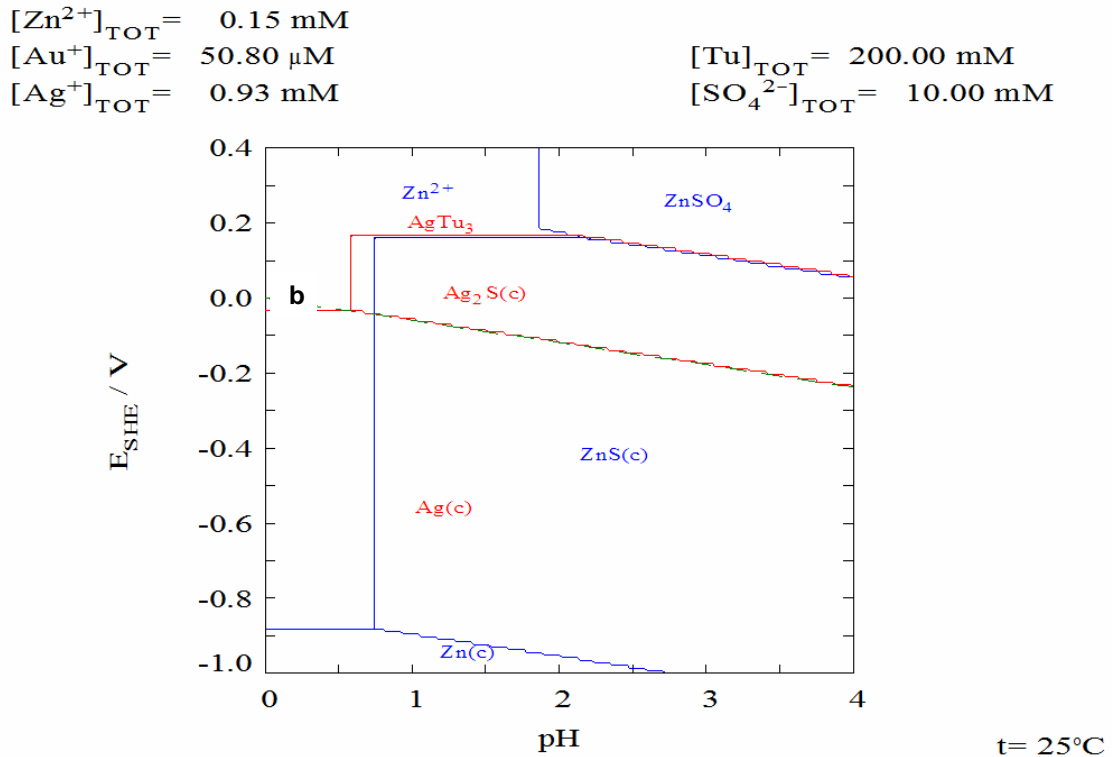


Figura 16. Diagrama de Pourbaix para el sistema Zinc/Oro/Plata/Ácido sulfúrico. Las condiciones del sistema son,  $[Tu] = 200 \text{ mM}$ ,  $[SO_4^{2-}] = 10 \text{ mM}$ ,  $[Au^+] = 50.8 \text{ } \mu\text{M}$  (10 ppm),  $[Zn^{2+}] = 0.15 \text{ mM}$  (10 ppm),  $[Ag^+] = 0.93 \text{ mM}$  (100 ppm).

### 3.2.7 Diagrama de zonas de predominio de Hierro – Tiourea y Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Plata-Hierro-Tiourea.

Para terminar esta sección, se estudió también el comportamiento del ión férrico en soluciones de tiourea, debido a que en trabajos anteriores se extraía un porcentaje similar de esta especie al porcentaje obtenido de plata<sup>(4)</sup>. Para este diagrama se consideró la presencia de sulfatos, ya que el único dato reportado en la literatura para la constante de formación de un complejo de tiourea con esta especie metálica, es uno mixto de hierro,  $[\text{Fe(III)SO}_4(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]^+$  <sup>(24)</sup>.

En la Figura 17 fue construido con una concentración 10 mM de sulfatos y 1.8 mM (100 ppm) de  $\text{Fe}^{3+}$ , considerando un intervalo de concentración de tiourea entre  $\log -4(1 \times 10^{-4} \text{M})$  y  $\log 0$  (1 M) y para pH's entre 0 y 14.

En la Figura 17, se observa que para una concentración de 10mM de sulfatos, las especies que predominan a bajas concentraciones de tiourea entre  $\log -4(1 \times 10^{-4} \text{M})$  y  $\log -2.5$  (0.003M) y pH entre 0 y 1, son el bisulfato y sulfato de hierro debido a que existe un exceso del ión sulfato. Para una concentración de tiourea superior de  $\log -2.5$  (0.003M) y pH's menores de 2, la única especie predominante es el complejo mixto de tiourea ( $\text{FeSO}_4\text{Tu}$ ). Mientras que para valores de pH mayores a 2 y todo el intervalo de concentración de tiourea, solamente existe la especie sólida de  $\text{FeOOH}_{(c)}$ .

De esta Figura se puede apreciar que existirá un consumo importante de tiourea por la formación del complejo mixto, si la solución se encuentra a pH's menores de 2 aún a bajas concentraciones de tiourea. Sin embargo, bajo las condiciones de las soluciones lixiviantes,  $\text{pH}=2$ , la especie existente es  $\text{FeOOH}_{(c)}$ , por lo que, termodinámicamente, se espera que no exista consumo de reactivo debido a la complejación del ión férrico.

En la Figura 18, se muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema complejo de tiourea con plata y hierro, cuyas condiciones son 200 mM de tiourea, 10 mM de sulfatos, 1.79 mM (100 ppm) de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $50.80 \mu\text{M}$  (10 ppm) de  $\text{Au}^+$  y  $0.93 \text{ mM}$  (100 ppm) de  $\text{Ag}^+$  Para un intervalo de pH de 0 a 4. Se realizaron las mismas consideraciones que en las secciones 3.2.4 a 3.2.6 con respecto a los cálculos del sistema complejo de tiourea-oro.



En la Figura 18 se observa que para valores de pH menores de 0.6, la diferencia de potencial entre la reducción del par  $\text{Ag(I)/Ag(0)}$  y del par  $\text{Fe(II)/Fe(0)}$  es de 500 mV aproximadamente, lo cual indica que la reducción a plata metálica ocurrirá sin que se observe la interferencia del depósito de hierro. Sin embargo, para un  $\text{pH} = 2$ , se observa la formación de las especies  $\text{Ag}_2\text{S(c)}$  y  $\text{FeS}_2\text{(c)}$  con una diferencia de potencial menor de 50 mV.

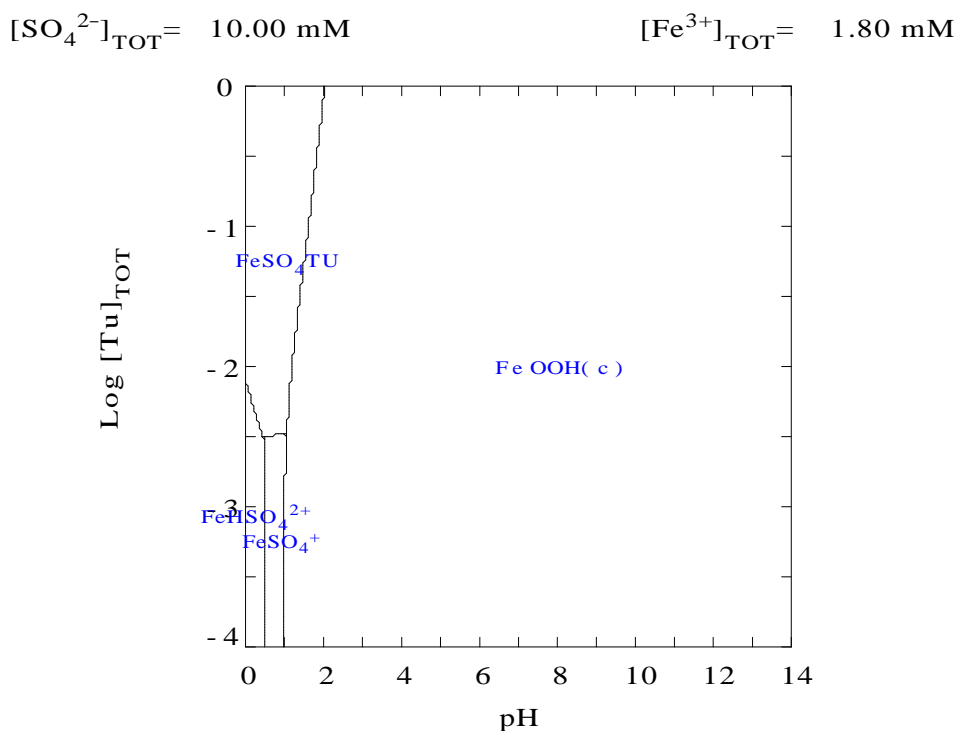


Figura 17. Diagrama de zonas de predominio para el sistema Hierro-Tiourea, para una concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  de 1.80 mM (100 ppm) y 10 mM de  $\text{SO}_4^{2-}$ , a diferentes concentraciones de tiourea y para todo el intervalo de pH.

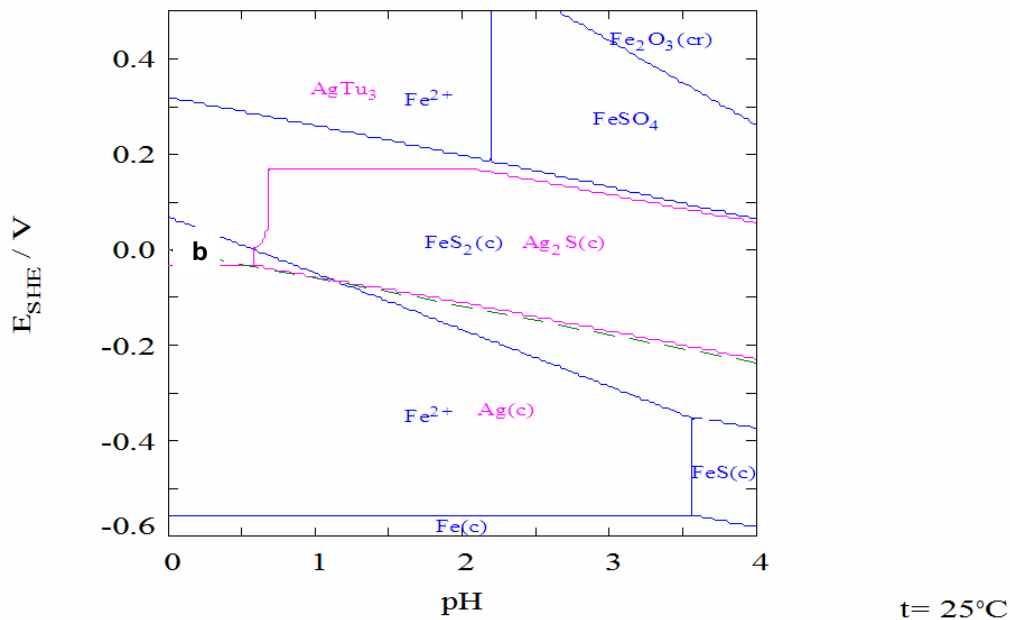


Figura 18. Diagrama de Pourbaix para el sistema Hierro/Oro/Plata/Ácido sulfúrico. Las condiciones del sistema son,  $[\text{Tu}] = 0.2 \text{ M}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 \text{ M}$ ,  $[\text{Au}^+] = 50.8 \text{ } \mu\text{M}$  (10 ppm),  $[\text{Fe}^{3+}] = 1.79 \text{ mM}$  (100 ppm),  $[\text{Ag}^+] = 0.93 \text{ mM}$  (100 ppm).

Hasta este punto se ha presentado el análisis termodinámico para establecer el comportamiento de diferentes iones metálicos en soluciones de tiourea. De los diagramas de predominio se puede resumir que la tiourea es un agente complejante efectivo para obtener altas concentraciones de Au(I) y Ag(I) disueltos en solución, sin embargo, si también están presentes Cu(I) y Fe(III) en la solución, existirá un consumo importante de reactivo debido a la complejación de estos iones, principalmente en el caso del cobre. En cambio, se presume que habrá un bajo consumo por complejación de tiourea con Pb(II) y Zn(II) debido a la limitada afinidad de la tiourea con éstos.

En las Figuras 10, 12, 14, 16 y 18, se muestran los diagramas de Pourbaix en los que se representan los sistemas redox de oro y plata con los correspondientes sistemas de cobre, plomo, zinc y hierro, en soluciones de tiourea respectivamente, los cuales fueron contruidos a concentraciones similares a las que se esperan tener en las soluciones lixiviantes de concentrados minerales. Como ya se había mencionado en la sección 2.1, la

construcción de estos diagramas se efectuó con el uso del programa MEDUSA en el cual se introducen las constantes de complejación y las constantes de formación de todas especies consideradas, por tanto, en ellos se reflejaran tanto los procesos oxidativos como reductivos de todos los componentes que constituyen la solución (iones metálicos, tiourea, ácido sulfúrico y agua).

De estos diagramas de Pourbaix es posible establecer que, termodinámicamente, el oro y la plata pueden reducirse selectivamente sin que los otros iones metálicos afecten en este depósito, ya que las diferencias entre los potenciales de reducción entre oro y plata y los otros iones metálicos son mayores a 200 mV siempre y cuando el pH de la solución sea menor de 0.5 (Tabla 1). A pesar de que este resultado es muy favorable, a estos valores de pH (medios fuertemente ácidos), también ocurre la descomposición de tiourea <sup>(36)</sup>.

Sin embargo tomando como base las condiciones de acidez que se han utilizado experimentalmente<sup>(3,4)</sup>, a un valor de pH de 2, este estudio termodinámico predice que el único depósito metálico que se obtendría es el de oro, mientras que los otros metales se obtienen en forma de sulfuros insolubles ( $\text{Ag}_2\text{S}_{(c)}$ ,  $\text{CuS}_{(c)}$ ,  $\text{PbS}_{(c)}$ ,  $\text{ZnS}_{(c)}$  y  $\text{FeS}_{2(c)}$ ). No obstante, es necesario enfatizar que estas predicciones son estrictamente termodinámicas en las cuales no se considera el sustrato (electrodo) ni tampoco la cinética de la reacción, como ya se ha mencionado.

Por tal razón se planteó la realización de experimentos de microelectrólisis con el objetivo de encontrar el sustrato adecuado, que permita llevar a cabo el depósito de los metales preciosos y con el cual se evite la formación de sulfuros insolubles, así como también controlando apropiadamente el potencial redox, evitar el depósito de otros iones metálicos presentes en las soluciones complejas de tiourea.

Tabla 1. Diferencia de potenciales de reducción entre plata y los otros metales a pH menores de 0.5.

<b>Metal 1</b>	<b>Metal 2</b>	<b><math>\Delta E</math></b>	<b>Figura</b>
Plata	Oro	400 mV	10
Plata	Cobre	350 mV	12
Plata	Plomo	200 mV	14
Plata	Zinc	850 mV	16
Plata	Hierro	500 mV	18

La segunda parte de este trabajo se realizó utilizando como principal herramienta a la microelectrólisis y tomando como base, los diagramas termodinámicos presentados en las secciones anteriores. Los estudios de microelectrólisis fueron útiles para determinar el material del sustrato que reaccionaba poco con las soluciones empleadas y también en qué intervalos de potencial se obtenían los electrodepósitos de doré, evitando la reducción de los distintos metales presentes en la solución.

## 4. ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS

Antes de comenzar con la discusión de los resultados obtenidos en microelectrólisis, valdría la pena exponer algunos conceptos básicos como introducción al tema de la electroquímica. Los métodos electroquímicos <sup>(22)</sup> consideran una serie de actividades que permiten estudiar el conjunto de fenómenos asociados con la transferencia de carga, los cuales ocurren entre un conductor iónico y uno electrónico.

Los estudios de microelectrólisis se refieren a la relación que existe entre el área superficial del electrodo y la concentración de las especies electroactivas presentes en la disolución electrolítica (conductor iónico), en donde el área del electrodo es muy pequeña con respecto a la cantidad de especies en solución, esto es, que la concentración de las especies que participan en la reacción electroquímica permanecen prácticamente inalterables a pesar de que la perturbación aplicada dure largo tiempo, por lo que la corriente asociada a la reacción electroquímica sólo depende de la velocidad de transferencia de carga y de la difusión de las especies electroactivas. Lo anterior permite suponer condiciones límite semi infinitas para la difusión de las especies electroactivas, cuya concentración en la solución permanece constante e igual para todo tiempo.

### 4.1 Determinación de los límites de electroactividad

Antes de estudiar el proceso de electrodeposición de metales, fue necesario realizar estudios voltamperométricos con diferentes materiales electrocatalíticos y sin la presencia de iones metálicos en la disolución, con el fin de determinar el electrodo de trabajo con el cual no se presenten procesos de oxidación que pudieran enmascarar los procesos involucrados en el electrodeposición de plata y oro. Con fines comparativos, también se realizaron voltamperogramas a una solución ácida de tiourea con Ag(I), para observar el efecto que se mencionó anteriormente.

Es importante señalar que tanto en el estudio de los límites de electroactividad como en la determinación de los potenciales de electrodeposición selectivo de doré (Ag-Au), se analizaron los picos de oxidación debido a que el potencial de reducción de cualquier especie presente en la solución, se ve afectado por los procesos difusivos, adsorptivos, de transferencia de carga y en el caso de iones metálicos, de electrocristalización (ver Figura 19); lo anterior dificulta y hace impreciso el análisis de los picos de reducción. En cambio,

en los picos de oxidación, se presentan sólo las contribuciones energéticas relacionadas con la redisolución de las especies metálicas. Dichas contribuciones energéticas, serán diferentes para cada especie metálica, por lo que será fácil identificar las zonas de potencial en las que se presenta el depósito selectivo o bien el codepósito de dos o más metales<sup>(35)</sup>.

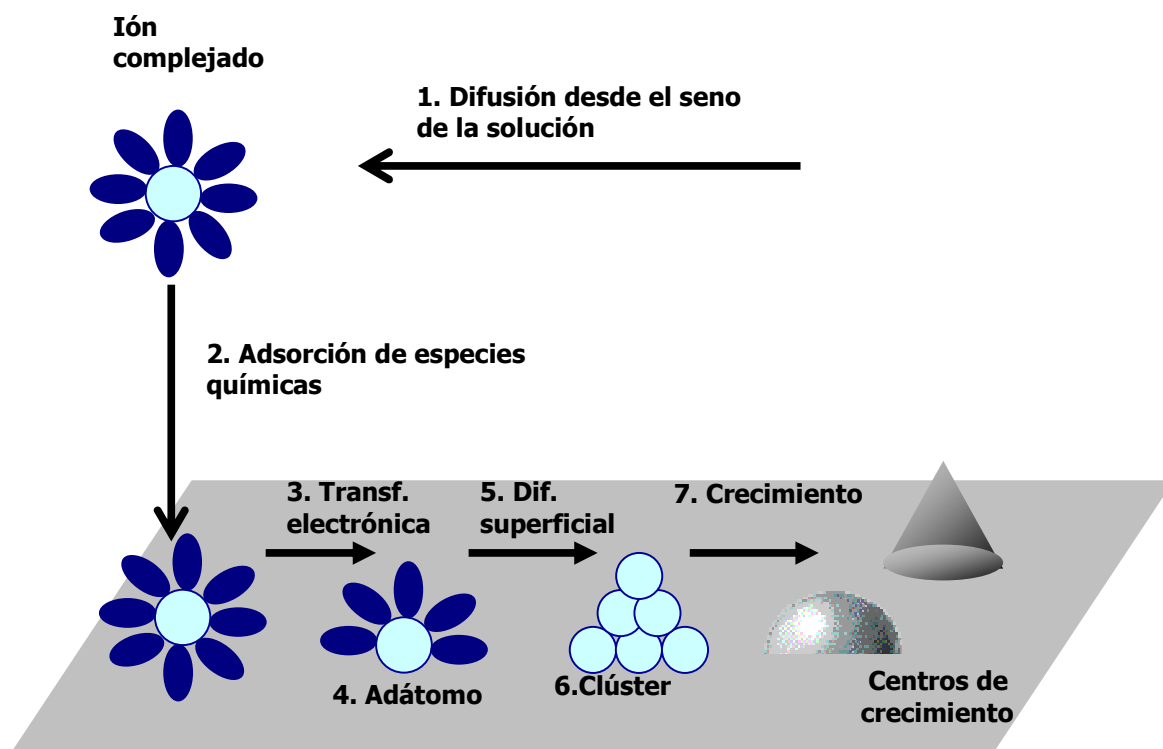


Figura 19. Esquema de los requerimientos energéticos en el proceso reductivo de una especie metálica.

Todos los voltamperogramas se obtuvieron iniciando el barrido de potencial en la dirección que se especifica en cada una de las figuras, partiendo siempre del potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés), con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

#### 4.1.1 Electroactividad del electrodo de Titanio

En la Figura 20 se presentan los voltamperogramas obtenidos al iniciar el barrido de potencial: (i) dirección catódica, (ii) dirección anódica, ambos para una solución 0.01M de ácido sulfúrico, denominada Blanco1, utilizando un electrodo de titanio con área

superficial de  $0.0804 \text{ cm}^2$ . Antes de realizar cada voltamperograma, la superficie del electrodo se limpio con papel filtro o con un paño limpio.

En la Figura 20(ii), se observa un pico de oxidación en el barrido directo de potencial, el cual es asociado a la formación del óxido de titanio sobre la superficie libre del electrodo, esto es, la superficie que aún no se encuentra cubierta por el óxido de titanio que se forma al poner en contacto la superficie del electrodo con la solución.

Sin embargo, en la Figura 20(i) se aprecia un pico de oxidación al invertir el potencial de barrido, el cual se encuentra localizado en el mismo intervalo de potencial que el observado en la Figura 20(ii), pero con una corriente asociada mayor, lo cual se debe probablemente, a que la capa de óxido de titanio que se encontraba en la superficie del electrodo es reducida en el barrido directo con lo cual se activa la superficie del electrodo y por tanto favoreciendo la formación de óxido de titanio cuando la dirección de barrido es invertido.

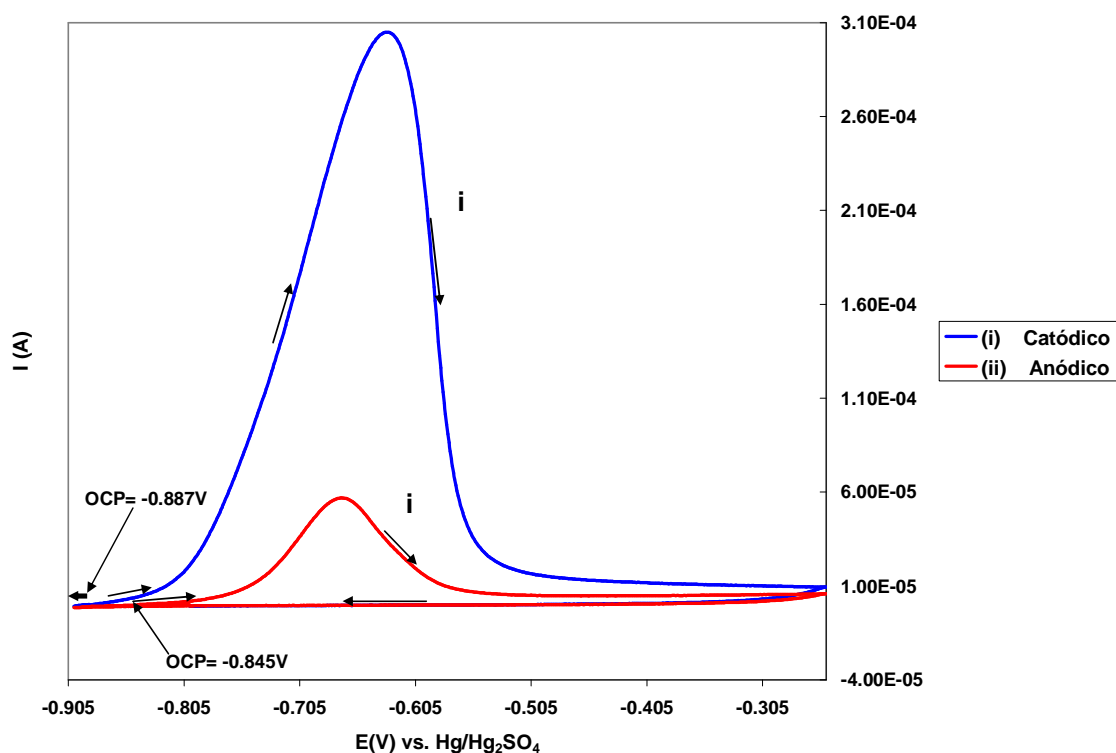


Figura 20. Voltamperogramas cíclicos iniciando los barridos en dirección catódica (i) y anódica (ii) obtenidos sobre un electrodo de titanio ( $A = 0.0804 \text{ cm}^2$ ). Condiciones: 0.01M de ácido sulfúrico ( $\text{pH} = 2$ ) (Blanco 1), Velocidad de barrido =  $20 \text{ mV/s}$ .

En la Figura 21, se presentan los voltamperogramas iniciados en: (i) dirección catódica y (ii) dirección anódica, ambos para una solución 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco 2), sobre un electrodo de titanio con área superficial de 0.0804 cm<sup>2</sup>. Antes de realizar cada voltamperograma, la superficie del electrodo se limpio con papel filtro o con un paño limpio.

En la Figura 21, se observa que ambos picos de oxidación, 21(i) y 21(ii), son prácticamente iguales, sin embargo la corriente asociada a éstos es menor, prácticamente la mitad, que la registrada en el pico de oxidación de la Figura 20(i) (barrido inverso). Lo anterior indica que la presencia de la tiourea en la solución inhibe la disolución de la capa de óxido de titanio, o bien inhibe la activación de la superficie de titanio que da origen a una menor disolución en el barrido catódico directo, debido probablemente a la adsorción de moléculas de tiourea sobre la superficie disponible del electrodo, por tanto, no es posible continuar formando más óxido de titanio al invertir el barrido de potencial; tal comportamiento es semejante al que se observa en la Figura 20(ii) cuando solamente se tiene ácido sulfúrico en solución.

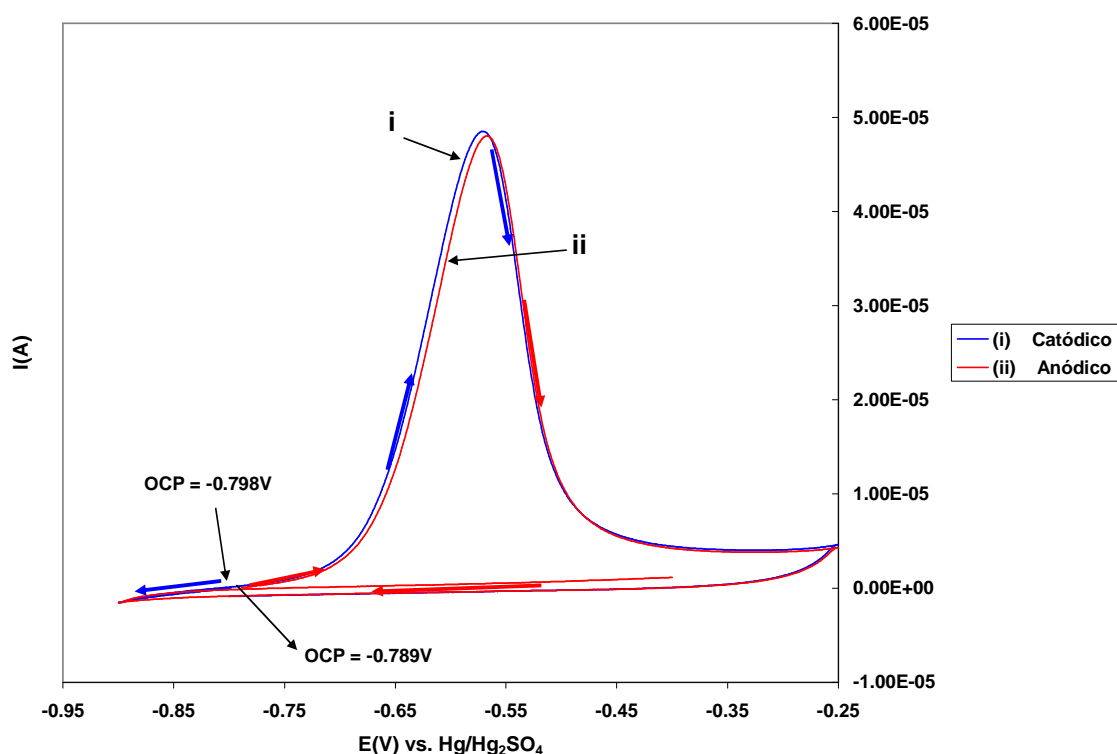


Figura 21. Voltamperogramas cíclicos iniciando los barridos en dirección catódica (i) y anódica (ii) obtenidos sobre un electrodo de titanio ( $A = 0.0804 \text{ cm}_2$ ). Condiciones solución Blanco2: 0.01M de ácido sulfúrico (pH = 2) y 0.2M de tiourea. Velocidad de barrido = 20mV/s.



En la Figura 22 se muestran los voltamperogramas obtenidos cuando se inicia el barrido de potencial en dirección catódica para las soluciones de: (i) 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco1), (ii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco2) y (iii) 0.2 M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico con 100 ppm de Ag(I) (Plata), en un intervalo de potencial de -0.900 a -0.250 V sobre un electrodo de titanio con un área superficial de 0.0804 cm<sup>2</sup>.

Se incluyó el voltamperograma (iii), solución que contiene Ag(I), para apreciar el enmascaramiento del electrodepósito de plata por la electroactividad del sustrato.

En la Figura 22(iii) se puede observar, en el barrido directo, un cruce de electrocristalización en -0.790V (ver recuadro) debido a la reducción de Ag(I) a Ag(0); mientras que, al invertir la dirección del barrido, se observan dos ondas de oxidación localizados entre -0.7 y -0.40V, intervalo similar en el cual se ubica el pico de oxidación correspondiente a la formación de óxido de titanio para la solución Blanco2 (Figura 22(ii)). Al comparar la segunda onda de oxidación (de izquierda a derecha) con el pico de la Figura 22(ii), se observa una disminución de corriente debido a que parte de la energía suministrada es utilizada para llevar a cabo la oxidación de la plata metálica, la cual se presenta a potenciales más negativos (primer onda), mientras que la oxidación de titanio se desplaza hacia potenciales menos negativos (segunda onda). Lo anterior indica que la electroactividad del sustrato en las soluciones de ácido sulfúrico y de las soluciones ácidas de tiourea, disfrazan notablemente los procesos redox del ión metálico, Ag(I), contenido en la solución.

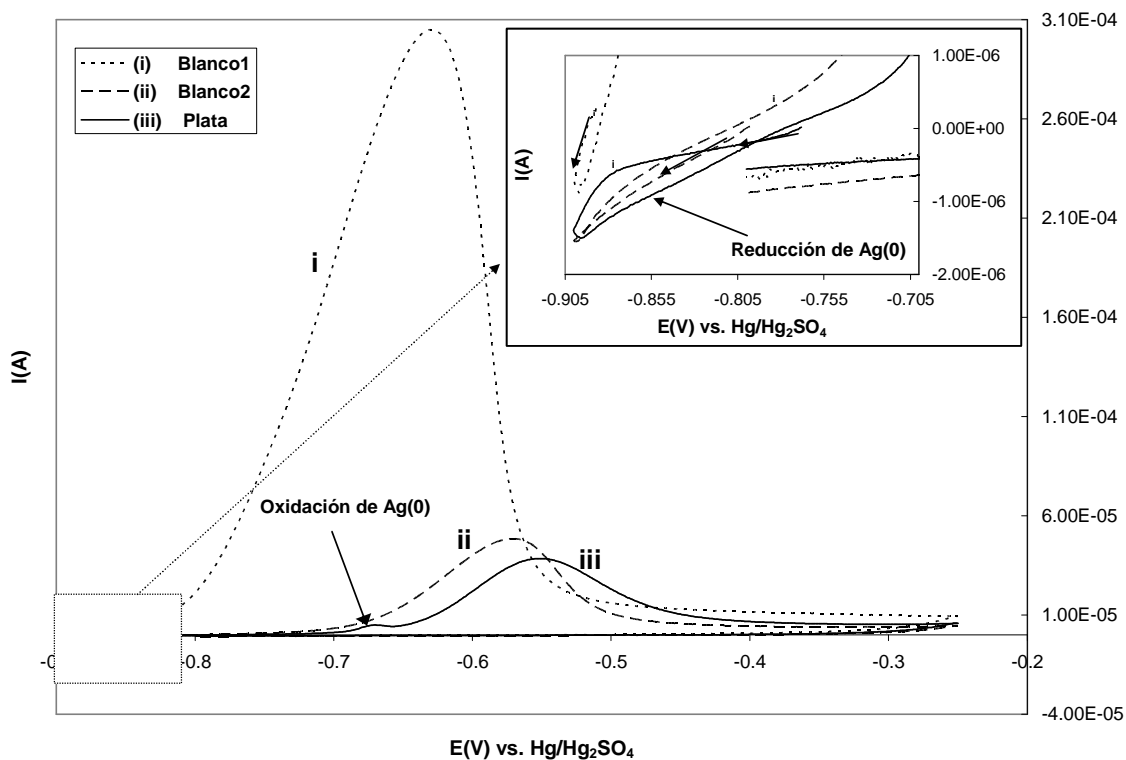


Figura 22. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de titanio (Area = 0.0804 cm<sup>2</sup>), iniciando el barrido en dirección catódica. Condiciones de las soluciones: (i) 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco 1), (ii) 0.01M de ácido sulfúrico y 0.2 M de tiourea (Blanco 2), (iii) 0.01M de ácido sulfúrico, 0.2M de tiourea y 0.001M (100 ppm) de Ag(I) (Plata). Todas las soluciones están a pH = 2 por la adición de ácido sulfúrico. Velocidad de barrido = 20 mV/s.

#### 4.1.2 Electroactividad del electrodo de Acero Inoxidable A304

En la Figura 23 se presentan los voltamperogramas obtenidos iniciando el barrido de potencial en: (i) dirección catódica y (ii) dirección anódica, ambos para una solución 0.01M de ácido sulfúrico sobre un electrodo de acero inoxidable A304 con un área superficial de 0.1963 cm<sup>2</sup>. Antes de realizar cada voltamperograma, la superficie del electrodo se limpio con papel filtro o con un paño limpio.

En el barrido en dirección anódica, Figura 23(ii), no se observa ningún proceso oxidativo tanto en el material del sustrato como en la solución, tal comportamiento se debe a que la superficie del electrodo se encuentra recubierta por una capa de óxido de cromo, el cual protege la superficie evitando la oxidación de acero inoxidable, mientras que en el barrido

inverso se advierte, presumiblemente, la disolución del óxido de cromo y la reducción del medio. En cambio, en la Figura 23(i), en el barrido directo, se aprecia fenómenos reductivos muy parecidos a los observados en la Figura 23(ii), es decir, la reducción del medio y la disolución del óxido de cromo, dejando la superficie del electrodo desprotegida. Al invertir la dirección del barrido de potencial, se observa un pico de oxidación en un intervalo de potencial entre -0.7 y -0.4V, aproximadamente, debido probablemente a la oxidación de acero inoxidable.

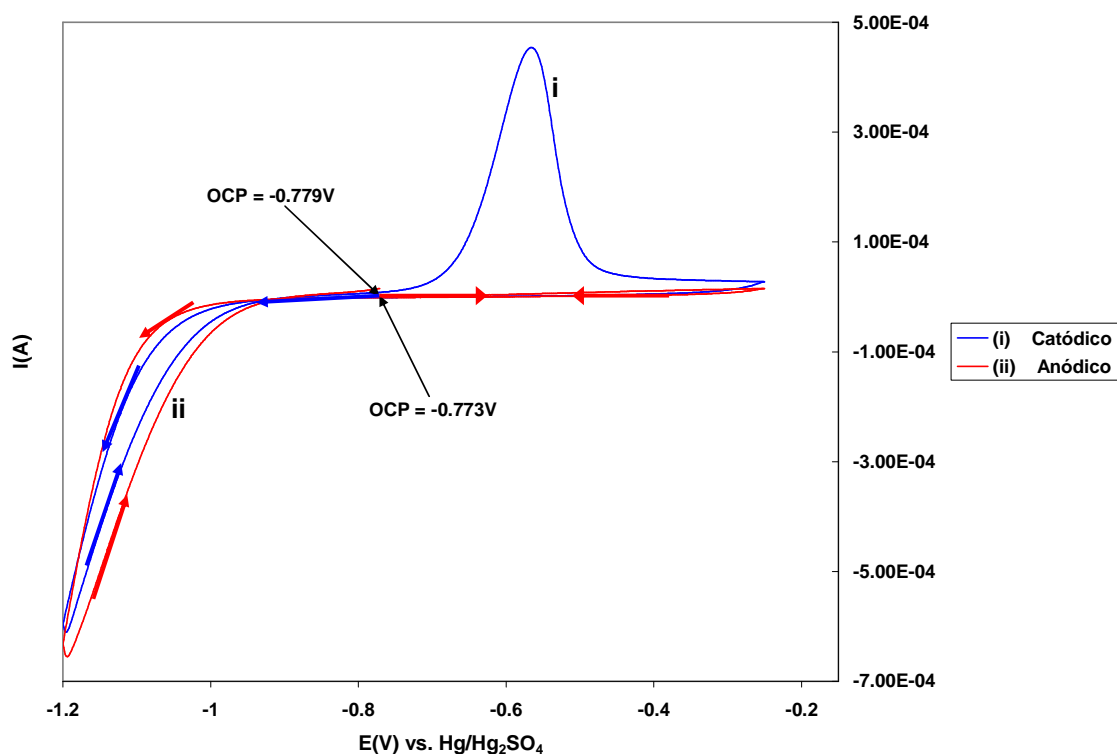


Figura 23. Voltamperogramas cíclicos iniciando los barridos en dirección catódica (i) y anódica (ii) obtenidos sobre un electrodo de acero inoxidable A304 ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ). Condiciones: 0.01M de ácido sulfúrico (pH = 2) (Blanco 1), Velocidad de barrido = 20mV/s.

En la Figura 24, se presentan los voltamperogramas obtenidos al iniciar los barridos de potencial en: (i) dirección catódica y (ii) dirección anódica, en una solución 0.2M de tiourea y 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco2), sobre un electrodo de acero inoxidable A304 ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ , en un intervalo de potencial de -1.3 a -0.25V. Antes de cada corrida, la superficie del electrodo se limpió con un papel filtro o con un paño limpio.

En las Figuras 24 (i) e (ii), se pueden observar comportamientos muy similares a los mostrados en la Figura 23, con la diferencia de que, al tener un potencial de reducción más amplio en la dirección catódica (i), el pico de oxidación registrado en el barrido inverso tiene una corriente asociada mayor, debido a se tiene una mayor de disolución de los óxidos de cromo además de la disolución de las especies del medio reducidas sobre la superficie del electrodo, lo cual se puede inferir debido a que el pico se ensancha y se desplaza ligeramente hacia potenciales menos negativos.

Se puede observar que en este caso, la presencia de tiourea en la solución aparentemente no inhibe la disolución de la capa que protege la superficie del electrodo (óxidos de cromo), como se advirtió con el electrodo de titanio.

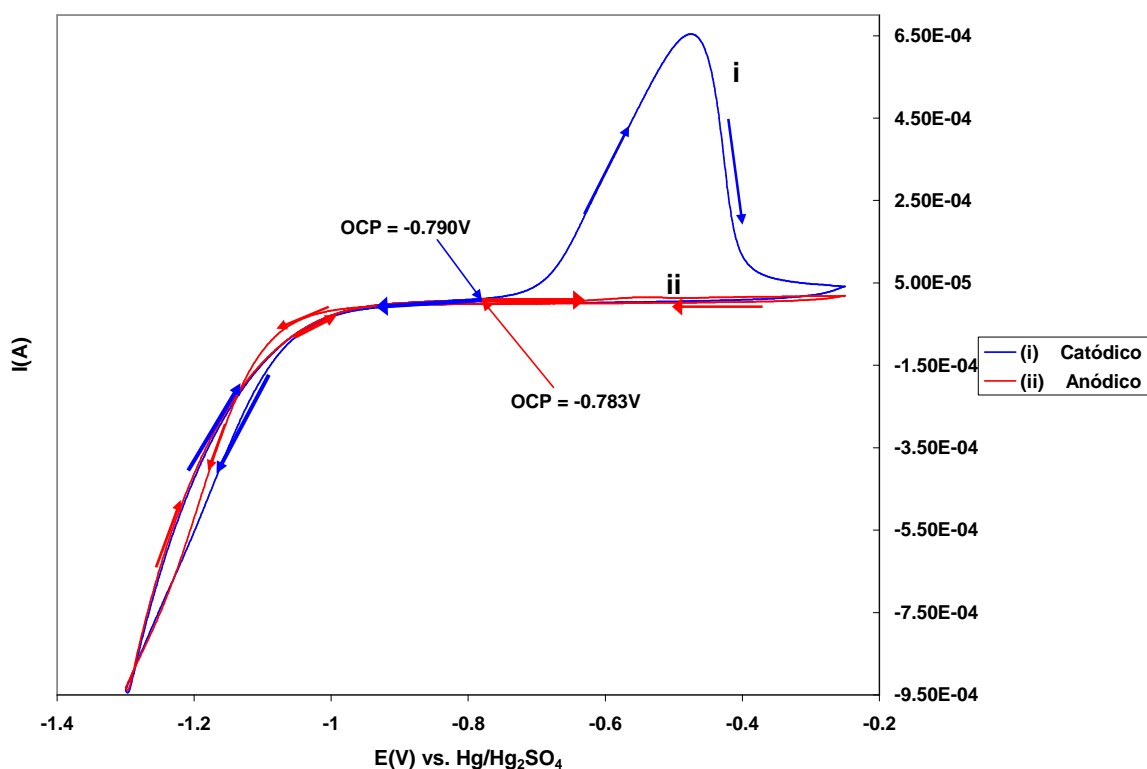


Figura 24. Voltamperogramas cíclicos iniciando los barridos en dirección catódica (i) y anódica (ii) obtenidos sobre un electrodo de acero inoxidable A304 ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ). Condiciones: 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico ( $\text{pH} = 2$ ) (Blanco 2). Velocidad de barrido = 20mV/s.

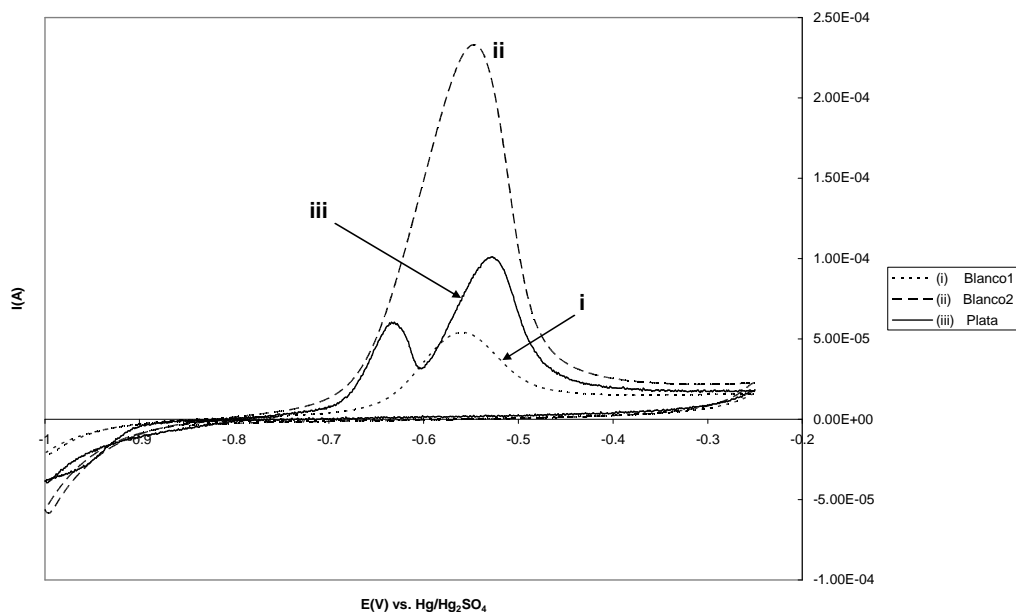


Figura 25. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de acero inoxidable A304 ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ), iniciando el barrido en dirección catódica. Condiciones de las soluciones: (i) 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco 1), (ii) 0.01M de ácido sulfúrico y 0.2 M de tiourea (Blanco 2), y (iii) 0.01M de ácido sulfúrico, 0.2M de tiourea y 0.001M (100 ppm) de Ag(I) (Plata). Todas las soluciones están a pH = 2 por la adición de ácido sulfúrico. Velocidad de barrido = 20 mV/s.

En la Figura 25, se presentan los voltamperogramas obtenidos al iniciar el barrido de potencial en dirección catódica sobre un electrodo de acero inoxidable A304 con un área superficial de  $0.1963 \text{ cm}^2$ . Las soluciones son: (i) 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco1), (ii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco2) y (iii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 0.001M (100 ppm) de Ag(I) (plata).

En los voltamperogramas correspondientes a las soluciones Blanco1 y Blanco2, Figuras 25 (i) y (ii), respectivamente, se observan que los picos de oxidación tienen una forma muy similar al registrado en las Figura 23(i), sin embargo se puede apreciar más claramente el efecto de la tiourea presente en la solución. En la Figura 25(i), solución Blanco1, se observa que la corriente asociada al pico de oxidación es mucho menor que la registrada para la solución que contiene tiourea (Figura 25(ii)), lo cual indica que la tiourea favorece la disolución de los óxidos de cromo que recubren la superficie del electrodo; este comportamiento es totalmente opuesto a lo que sucede con el electrodo de titanio.

En tanto que en la Figura 25(iii), se observan dos picos de oxidación. El primero de ellos ubicado entre -0.7 y -0.6V, es asociado al proceso de oxidación del par Ag(0)-Ag(I) y el

segundo pico, ubicado entre -0.6 y -0.45V aproximadamente, relacionado a la oxidación de acero inoxidable. Lo anterior demuestra que, al igual que en el caso del electrodo de titanio, la electroactividad del sustrato interfiere en el estudio de microelectrólisis para el electrodeposición de metales preciosos.

#### **4.1.3 Electroactividad del electrodo de Carbón Vítreo**

En la Figura 26 se presentan los voltamperogramas obtenidos al iniciar el barrido de potencial en: (i) dirección catódica y (ii) dirección anódica para una solución 0.01M de ácido sulfúrico; (iii) dirección catódica y (iv) dirección anódica para una solución 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico. Todos los voltamperogramas se realizaron sobre un electrodo de carbón vítreo con un área superficial de 0.1963 cm<sup>2</sup>. Antes de comenzar cada voltamperograma, la superficie del electrodo se limpió con un paño limpio o con un papel filtro.

Se puede observar que al iniciar el barrido de potencial en dirección catódica, tanto en la Figura 26(i) como en la 26(iii) se observa la reducción del medio, debido probablemente a la reducción del azufre del ácido sulfúrico a alguna especie como es ditionato, tetrionato, etc., así mismo se observa que la presencia de tiourea en la solución inhibe la reducción del medio (reducción de azufre). Mientras que, en el barrido inverso para la solución Blanco1 (Figura 26(i)), se observan dos ondas de oxidación en un intervalo de potencial entre -0.7 y -0.25V asociados a la oxidación de las especies reducidas del medio, en tanto que para la solución Blanco2, tales ondas de oxidación no se aprecian.

Al iniciar el barrido en dirección anódica, tanto en la Figura 26(ii) como 26(iv) no se aprecian procesos de oxidación de la solución electrolítica importantes, en tanto que, en el barrido inverso se aprecia nuevamente la reducción del medio.

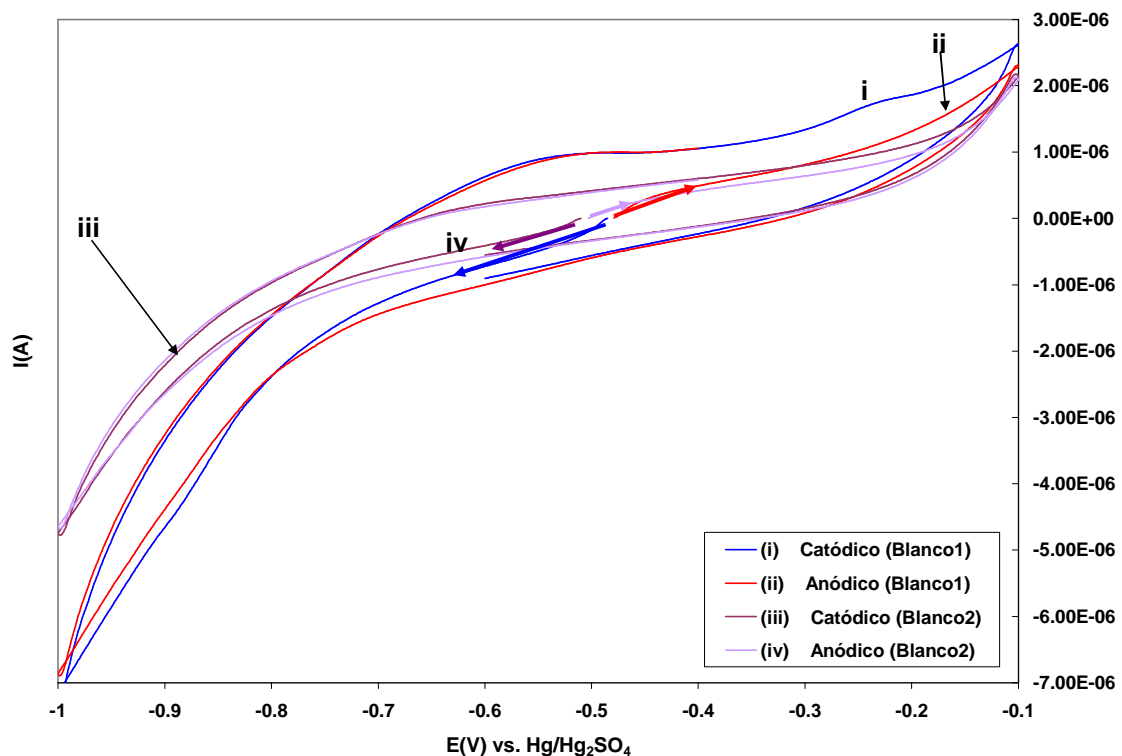


Figura 26. Voltamperogramas cíclicos iniciando los barridos en: (i) dirección catódica y (ii) dirección anódica, para una solución 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco 1); (iii) dirección catódica y (iv) dirección anódica, para una solución 0.2 M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco2). Los voltamperogramas se obtuvieron sobre un electrodo de carbón vítreo ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ). Todas las soluciones están a  $\text{pH} = 2$  por la adición de ácido sulfúrico. Velocidad de barrido =  $20 \text{ mV/s}$ .

En la Figura 27, se exponen los voltamperogramas que se obtuvieron al iniciar los barridos de potencial en dirección catódica para: (i) 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco1), (ii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco2) y (iii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 0.001M ( $\approx 100 \text{ ppm}$ ) de  $\text{Ag(I)}$ . Para todos ellos se utilizó un electrodo de carbón vítreo con un área superficial de  $0.1963 \text{ cm}^2$  y una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV/s}$ . Antes de cada voltamperograma, la superficie del electrodo fue limpiada con papel filtro.

En el barrido directo para la solución de plata (Figura 27(iii)), se puede apreciar un proceso reductivo entre  $-0.8$  y  $-1\text{V}$ , observándose una corriente catalítica un poco antes de  $-0.8\text{V}$  propio de un proceso de electrocristalización. Cuando se invierte el barrido de potencial, se observa un pico de oxidación fino entre  $-0.7$  a  $-0.6\text{V}$  asociado a la disolución

de la plata depositada sobre la superficie del electrodo. A potenciales menos negativos de -0.2V se observa un aumento de la corriente, lo cual se puede asociar a la oxidación de tiourea. Contrariamente a lo que sucede con los electrodos de titanio y acero inoxidable, los procesos óxido-reductivos entre el sustrato y la solución electrolítica, Figuras 27(i) y 27(ii), no encubren los procesos redox del ión metálico contenido en la solución.

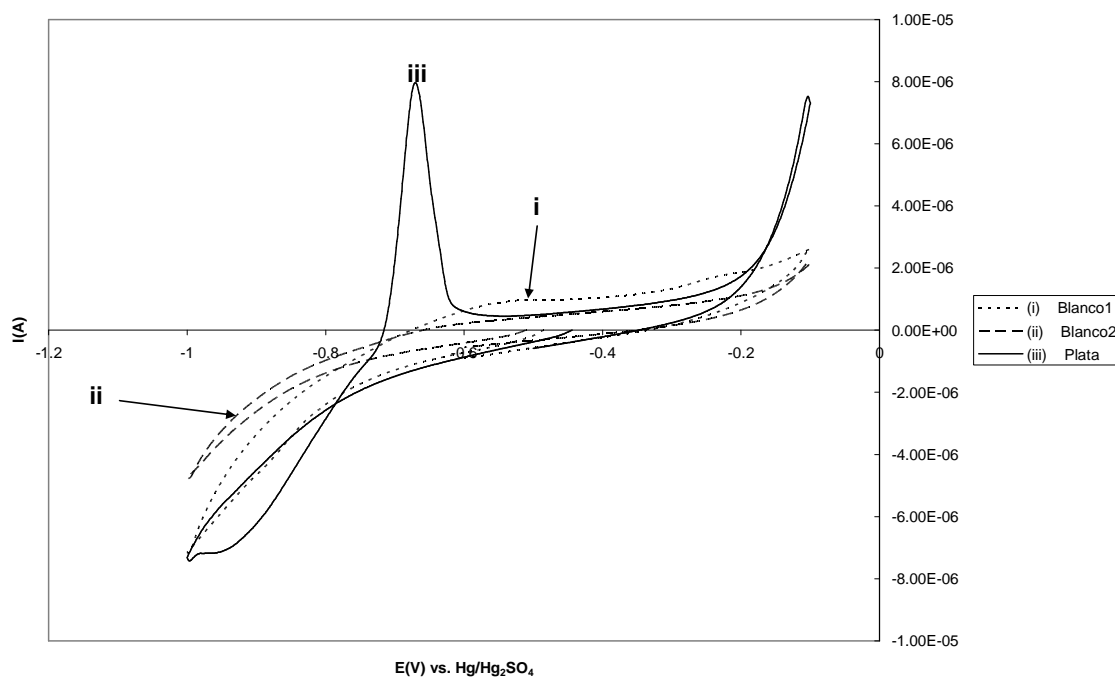


Figura 27. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ), iniciando el barrido en dirección catódica. Condiciones de las soluciones: (i) 0.01M de ácido sulfúrico (Blanco 1), (ii) 0.01M de ácido sulfúrico y 0.2 M de tiourea (Blanco 2) y (iii) 0.01M de ácido sulfúrico, 0.2M de tiourea y 0.001M (100 ppm) de  $\text{Ag(I)}$  (Plata). Todas las soluciones están a  $\text{pH} = 2$  por la adición de ácido sulfúrico. Velocidad de barrido = 20 mV/s.

De los voltamperogramas expuestos en las Figuras 20 a 27, puede asentarse que los electrodos de titanio y de acero inoxidable resultan inadecuados, debido a que éstos presentan procesos oxido-reductivos que obstruyen el estudio sistemático de microelectrólisis para el electrodeposición de metales a partir de las soluciones complejas de tiourea. En cambio, el electrodo de carbón vítreo resulta muy favorable para tal propósito, debido a que no presenta procesos de oxido-reducción asociados con la electroactividad entre el sustrato y la solución electrolítica, por lo que los procesos redox para los metales contenidos en la solución no serían enmascarados por ellos.



A partir de la elección del material adecuado para el electrodepósito de metales, se continuó con los estudios de microelectrólisis con el objetivo de determinar en que intervalos de potencial se obtendrá un eficiente depósito de metales preciosos sin la interferencia de los otros iones metálicos presentes en la solución.

## **4.2 Estudios de microelectrólisis para el electrodepósito de oro y plata en presencia de otros iones metálicos sobre un electrodo de carbón vítreo.**

En esta sección se presenta el estudio voltamperométrico sistemático, realizado para soluciones ácidas de tiourea que contienen de uno hasta tres iones metálicos, para determinar el intervalo de potencial al cual se lleva a cabo el depósito selectivo de oro y plata, así como también, la influencia que tiene la presencia de otro ión metálico en el depósito de éstos. Este estudio electrocinético de la solución y del sustrato elegido (carbón vítreo), se encuentra sustentado por el estudio termodinámico presentado previamente.

### **4.2.1 Sistema Plata/Tiourea**

En la Figura 28, se proyectan los voltamperogramas obtenidos al iniciar el barrido en dirección catódica y diferentes potenciales de inversión,  $E_{-\lambda}$ , en una solución 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico con 100 ppm de Ag(I), utilizando un electrodo de carbón vítreo y una velocidad de barrido de 20mV/s. Se observa que el depósito de plata comienza a -1V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (-0.36 V vs. SHE) cuyo potencial es muy cercano al que había sido anticipado con el análisis termodinámico; se observa que conforme el potencial de inversión se incrementa, el área de los picos de oxidación aumenta, lo que implica que se deposita una mayor cantidad de plata sobre la superficie del electrodo.

Para determinar el intervalo de potencial exacto en el cual se presenta el depósito de plata, se realizó un estudio cuantitativo de las cargas asociadas a los picos de oxidación<sup>(35)</sup> de plata (Qa) de las voltamperometrías de la Figura 28, evaluándolas (área bajo la curva) y graficándolas en función de los potenciales de inversión ( $E_{-\lambda}$ ).

En la Figura 29 se presenta la gráfica Qa vs.  $E_{-\lambda}$ , se observa que la correlación lineal de los primeros tres potenciales de inversión (-1 a -1.2V) presenta una pendiente  $m=-4 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$  correspondiente al depósito de plata, en tanto que hacia potenciales de inversión más

negativos (-1.2 a -1.4V) la pendiente de la correlación lineal es  $m = -2 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$  asociado a la oxidación del medio. La gráfica de  $Q_a$  vs.  $E_{-λ}$ , para una solución de tiourea que sólo contiene plata se superpuso en las gráficas posteriores, con el fin de tener un punto de referencia para establecer qué especies se depositan en los diferentes intervalos de potencial de inversión.

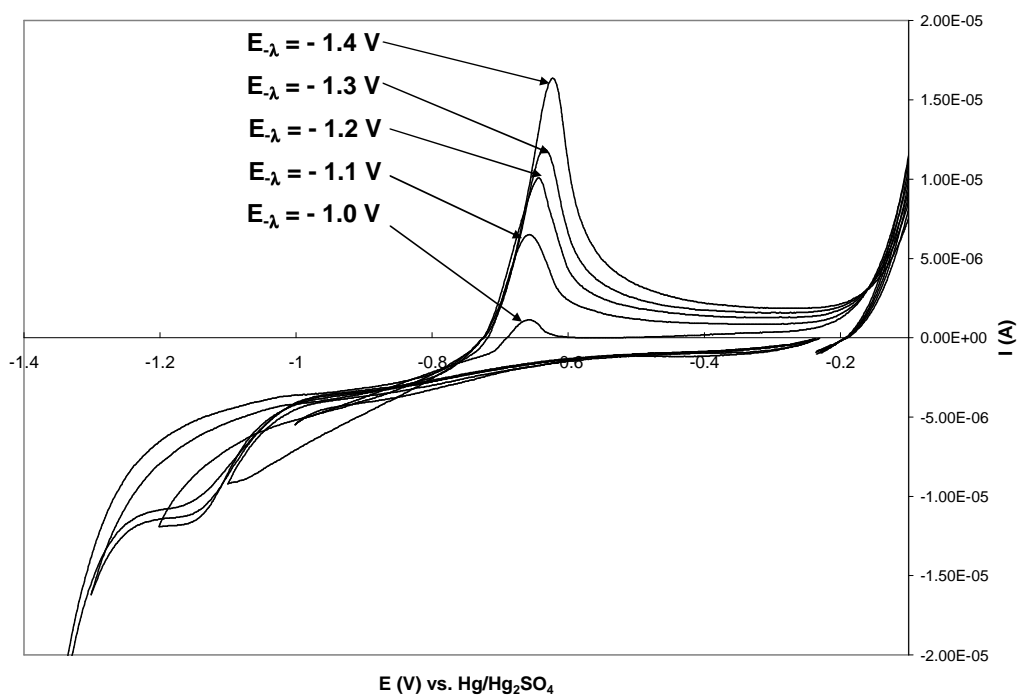


Figura 28. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ), iniciando el barrido en dirección catódica. Condición de solución: 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico ( $\text{pH} = 2$ ) y 100 ppm de  $\text{Ag(I)}$  a diferentes potenciales de inversión. Velocidad de barrido = 20 mV/s.

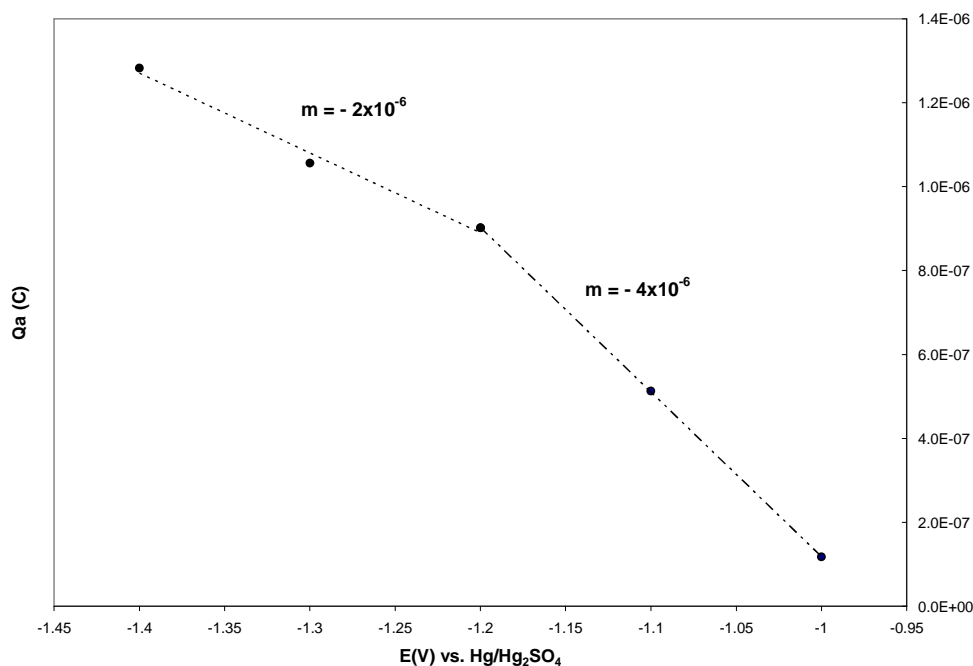


Figura 29. Carga de oxidación (Qa) asociados con los picos de disolución como función de los potenciales de inversión ( $E_{-i}$ ) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para una solución 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico (pH = 2) y 100 ppm de Ag(I).

#### 4.2.2 Sistema Oro/Plata/Tiourea

En la Figura 30 se proyectan los voltamperogramas cíclicos típicos para las siguientes soluciones: 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 100 ppm de Ag(I), Figura 29(i); 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 10 ppm de Au(I), Figura 29(ii); y 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico con 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I), Figura 29(iii). En los tres, el barrido de potencial se inicio en dirección catódica a una velocidad de 20 mV/s, en un intervalo de -1 a -0.25V.

Se puede observar que cuando solamente se tiene Ag(I) ó Au(I) en solución, la cantidad de metal depositado sobre el electrodo es muy pequeña, lo cual puede inferirse de manera indirecta, por la magnitud de los picos de oxidación obtenidos en el barrido inverso (ver recuadro para mayor detalle). De la Figura 30(i), se aprecia que el pico de oxidación del proceso Ag(0)-Ag(I) se encuentra en un intervalo de potencial entre -0.75 y -0.6V; mientras que de la Figura 30(ii), la onda de oxidación asociada, presumiblemente, al par Au(0)-Au(I) se encuentra entre -0.4 y -0.3V. De la comparación de las Figuras 30(i) y (ii), se aprecia que la diferencia de potencial entre los dos picos de oxidación es de aproximadamente 300mV,

lo cual ya había sido anticipado en el estudio termodinámico (Figura 10), con una pequeña diferencia de 100mV, sin observarse la precipitación de  $\text{Ag}_2\text{S}_{(c)}$ , lo cual sugeriría que es posible el depósito de ambos metales de forma independiente como ya se había mencionado anteriormente. Sin embargo, al tener ambos iones metálicos ( $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Au(I)}$ ) en solución, Figura 30(iii), se observa un pico de reducción bien definido entre  $-0.7$  y  $-0.9\text{V}$  en el barrido directo, asociado al depósito de ambos metales en forma de aleación ( $\text{Ag-Au}$ ); en tanto que, al invertir la dirección del barrido, solamente se observa un pico de oxidación entre  $-0.7$  y  $-0.3\text{V}$  debido a la oxidación de doré. Se aprecia que el pico de oxidación de la Figura 30(iii) se encuentra ubicado entre los dos picos correspondientes a la disolución de plata (30(i)) y oro (30(ii)), lo que sugiere que la presencia de los dos iones, favorece la reducción de ambos y además disminuye la corriente capacitiva observada en la Figura 30(ii) entre los potenciales de  $-1$  y  $-0.35\text{V}$ .

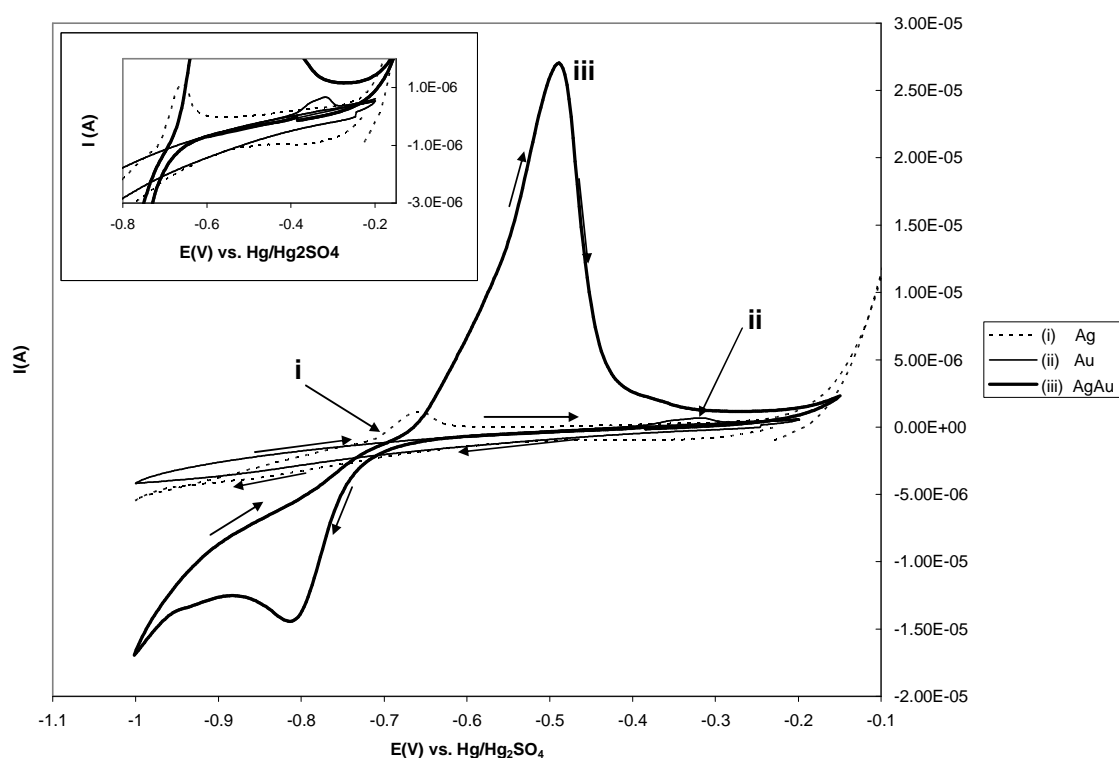


Figura 30. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ), iniciando el barrido en dirección catódica. Condiciones de las soluciones: (i) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 100 ppm de  $\text{Ag(I)}$  (línea punteada), (ii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 10 ppm de  $\text{Au(I)}$  (línea continua fina), y (iii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de  $\text{Ag(I)}$  y 10 ppm de  $\text{Au(I)}$  (línea continua gruesa). Para todas las soluciones el  $\text{pH} = 2$ . Velocidad de barrido =  $20 \text{ mV/s}$ .

Para determinar si existe el depósito de cada metal en forma independiente, se llevo a cabo un estudio voltamperométrico para la solución de tiourea con ambos iones, Ag(I) y Au(I), a diferentes potenciales de inversión,  $E_{-\lambda}$ , en un intervalo de potenciales de -0.800 hasta -1 V; realizándose un estudio cuantitativo de las curvas voltamperométricas, evaluando las cargas asociadas a los picos de oxidación ( $Q_a$ ) (áreas bajo la curva) y graficadas en función de  $E_{-\lambda}$ .

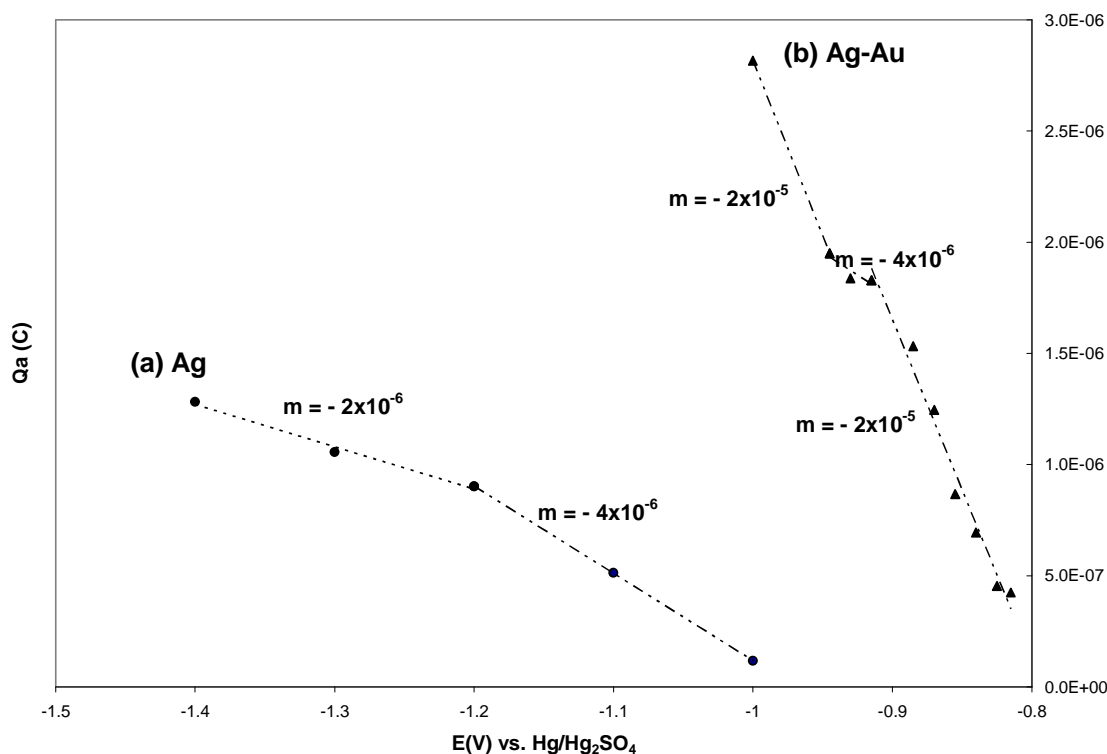


Figura 31. Carga de oxidación ( $Q_a$ ) asociados con los picos de disolución como función de los potenciales de inversión ( $E_{-\lambda}$ ) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo a 20mV/s para soluciones 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico que contienen: (a) 100 ppm de Ag(I), (b) 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I).

En la Figura 31 se muestra el cambio de la carga asociada a los picos de oxidación en función del potencial de inversión. En 31(b) se puede determinar que en el primer intervalo de potenciales (-0.815 a -0.915V) se tiene el depósito de la aleación oro-plata que modifica la naturaleza de la interfase. Al aumentar el potencial de inversión hasta -0.945V se tiene el depósito de plata sobre el depósito de la aleación, ya que presenta la misma pendiente ( $-4 \times 10^{-6}$ ) que cuando solamente se tiene Ag(I) en la solución en un intervalo de -1 a -1.2V. Por otro lado, al aumentar el potencial de inversión hasta -1.0V, se observa que la pendiente regresa al mismo valor que en el primer intervalo, indicando que nuevamente se

tiene el depósito de la aleación oro-plata pero ahora sobre la superficie de plata depositada. De la Figura 31(b) se puede afirmar que la presencia simultánea de los iones de oro y plata en la solución facilita el depósito de éstos en forma de aleación, presentándose a potenciales menos negativos y a una velocidad de depósito 10 veces mayor que cuando solamente se tiene Ag(I) en la solución.

#### 4.2.3 Sistema Oro/Plata/Zinc/Tiourea

En la Figura 32 se proyectan los voltamperogramas obtenidos en dirección catódica sobre un electrodo de carbón vítreo con un área superficial de  $0.1963 \text{ cm}^2$ , para soluciones 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico que contienen: (i) 100 ppm de Zn(II), (ii) 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I), (iii) 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 10 ppm de Zn(II), con una velocidad de barrido de 20mV/s.

En la Figura 32(i), solución con Zn(II), se puede observar que no existe ningún proceso importante de reducción-oxidación en el intervalo de potencial estudiado. Sin embargo, en el voltamperograma obtenido de la solución que contiene Zn(II), Ag(I) y Au(I), Figura 32(iii), se puede observar que la definición del pico de reducción es menor que la observada en el pico de reducción para la solución que contiene sólo Ag(I) y Au(I), Figura 32(ii), entre los potenciales entre -0.7 y -1V. En la parte anódica, se presenta el pico de oxidación asociado a la disolución de la aleación entre -0.65 y -0.4V, observándose un pequeño hombro en -0.45V, Figura 32(iii), sin embargo se desconoce la naturaleza de éste. Es notable que el pico de oxidación de la curva (iii) para la solución que contiene los tres iones metálicos, se encuentra ubicado en un intervalo de potencial muy similar en el cual se localiza el pico de oxidación de la curva (ii) cuando solamente se tiene Ag(I) y Au(I) en la solución, no obstante la forma del pico de oxidación de la curva (iii) permite suponer que el depósito de doré está siendo modificado por la presencia de Zn(II).

Para determinar el intervalo de potencial al cual se presenta el depósito de la aleación de oro-plata y además apreciar de forma cuantitativa el efecto de la presencia de Zn(II) en la solución, se realizó nuevamente la evaluación de las áreas bajo la curva de los voltamperogramas obtenidos de la solución de tiourea que contiene a los tres iones metálicos.

En la Figura 33 se graficó a  $Q_a$  vs.  $E_{\lambda}$ , para tres diferentes soluciones con las cuales poder determinar en qué intervalo de potenciales inversión se presenta el depósito de la aleación por comparación de éstas. La descripción de las curvas (a) y (b) ya ha sido dada anteriormente.

En la curva (c), se observa que la correlación lineal para el intervalo de potenciales de inversión de -0.850 a -0.950V tiene una pendiente  $m=-1 \times 10^{-5} \text{ C V}^{-1}$ , el cual puede ser atribuido al depósito de doré, debido a que la pendiente es muy similar a la obtenida cuando sólo se tiene Ag(I) y Au(I) en la solución (curva (b)), además se aprecia que el depósito de Ag-Au comienza a potenciales más negativos. Hacia potenciales de inversión más negativos, se observa una zona en la que la pendiente disminuye en un orden de magnitud ( $m=-3 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$ ), con respecto a los potenciales de inversión menos negativos; este efecto puede ser ocasionado por la reducción del medio favorecida por que la naturaleza de la interfase se ha modificado por el depósito de doré o al depósito de plata cuya pendiente es muy similar ( $m=-4 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$ ) como puede observarse en curva (a) de la Figura 31; al continuar incrementando el potencial de inversión hacia valores más negativos, se aprecia que la pendiente del ajuste lineal es prácticamente el mismo que en el intervalo de potencial inicial ( $m=-9 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$ ), lo cual indica que nuevamente se está llevando a cabo el depósito de la aleación de oro-plata.

De lo anterior es posible afirmar que la presencia de Zn(II) en la solución disminuye la velocidad de depósito, además de que el potencial necesario para comenzar el depósito de doré es aproximadamente 50 mV más negativo que cuando sólo se tiene Ag(I) y Au(I) en la solución.

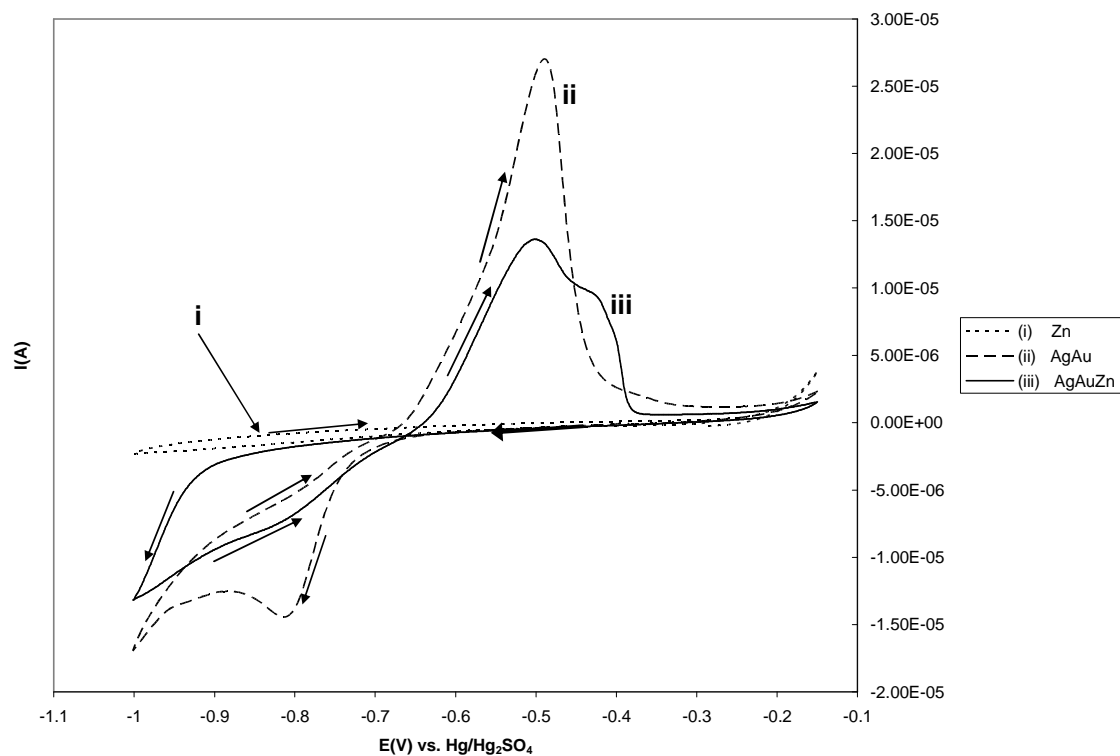


Figura 32. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ), iniciando el barrido en dirección catódica. Condiciones de las soluciones: (i) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 10 ppm de Zn(II) (línea punteada), (ii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I) (línea discontinua), (iii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 10 ppm de Zn(II) (línea continua). Todas las soluciones están a pH = 2. Velocidad de barrido = 20 mV/s.



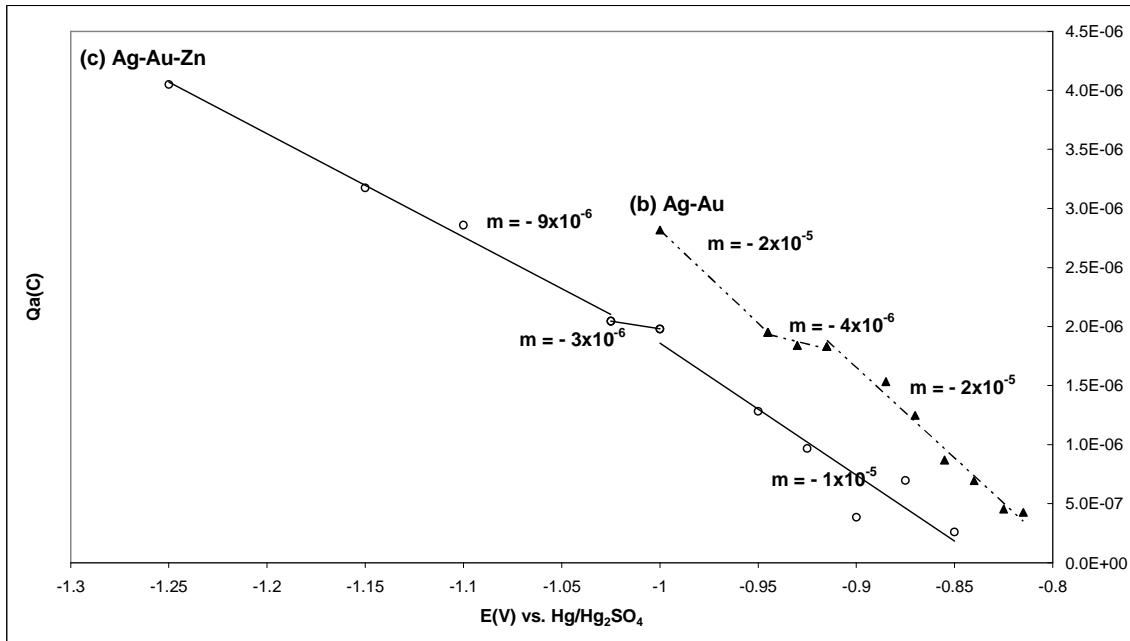


Figura 33. Carga de oxidación ( $Q_a$ ) asociados con los picos de disolución como función de los potenciales de inversión ( $E_{\lambda}$ ) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico que contienen: (b) 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I), (c) 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 10 ppm de Zn(II).

#### 4.2.4 Sistema Oro/Plata/Hierro/Tiourea

En la Figura 34 se proyectan los voltamperogramas obtenidos en dirección catódica sobre un electrodo de carbón vítreo, para soluciones 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico que contienen: (i) 100 ppm de Fe(III), (ii) 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I), (iii) 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 100 ppm de Fe(III), con una velocidad de barrido de 20mV/s y en un intervalo de potencial de -1 a -0.25V.

En la curva (i) de la Figura 34, al igual que en el caso del zinc, los procesos de reducción-oxidación asociados a la reducción de Fe(III) a Fe(0) no son apreciables. En cambio, al agregar Ag(I) y Au(I) a la solución, curva (iii), se aprecian un proceso reductivo en el barrido directo en el intervalo de potencial de -0.8 a -1V, debido depósito de la aleación de oro-plata. Por otra parte, al invertir la dirección del barrido, se puede observar un pico de oxidación muy amplio y desplazado hacia potenciales menos negativos comparado con la curva (ii), además de que la corriente asociada al pico de oxidación es mucho menor. Este

comportamiento puede estar asociado con una modificación en el proceso de depósito de doré en ausencia de hierro (curva (ii)).

En la Figura 35 se grafican las áreas bajo la curva de los voltamperogramas obtenidos para la solución que contiene a los tres iones metálicos (Ag,Au,Fe) en función de los potenciales de inversión (Qa vs. E-l).

En la curva (c) se aprecia que en el intervalo de potenciales de inversión entre -0.850 y -1V la pendiente obtenida de la correlación lineal es de  $m=-1 \times 10^{-5} \text{ C V}^{-1}$  asociada con el depósito de doré, que es igual que la obtenida cuando se tiene zinc en la solución, Figura 33(c) (-0.850 a -0.950V), aunque el intervalo es un poco mayor. Sin embargo hacia potenciales de inversión más negativos, se observa una importante disminución de la pendiente ( $m=-6 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$ ), debido probablemente a que parte de la energía suministrada se utiliza en la reducción del medio como se observa en la curva (a) en el intervalo de -1.2 a -1.4V, o bien al depósito de plata sobre el doré, dada la similitud de la pendiente  $m=-6 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$  con el valor de las curvas (a) y (b) ( $m=-4 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$ ).

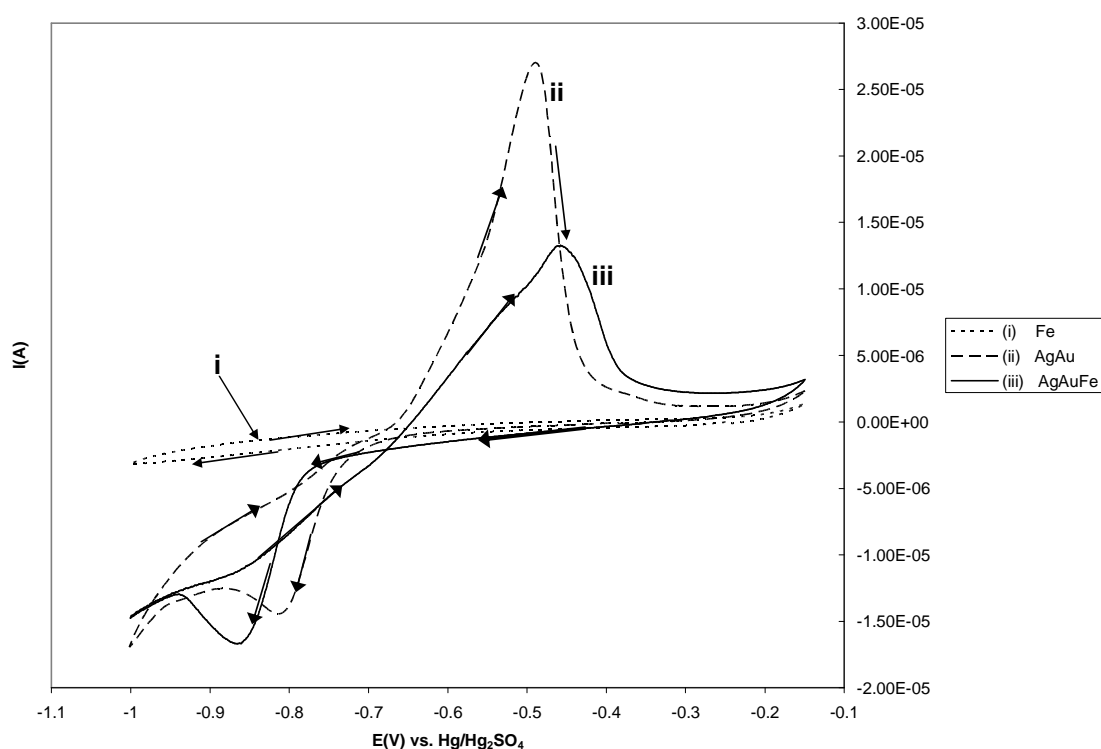


Figura 34. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ), iniciando el barrido en dirección catódica. Condiciones de las soluciones: (i) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 100 ppm de Fe(III) (línea punteada), (ii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I) (línea discontinua), y (iii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 100 ppm de Fe(III) (línea continua).  $V = 20 \text{ mV/s}$ .

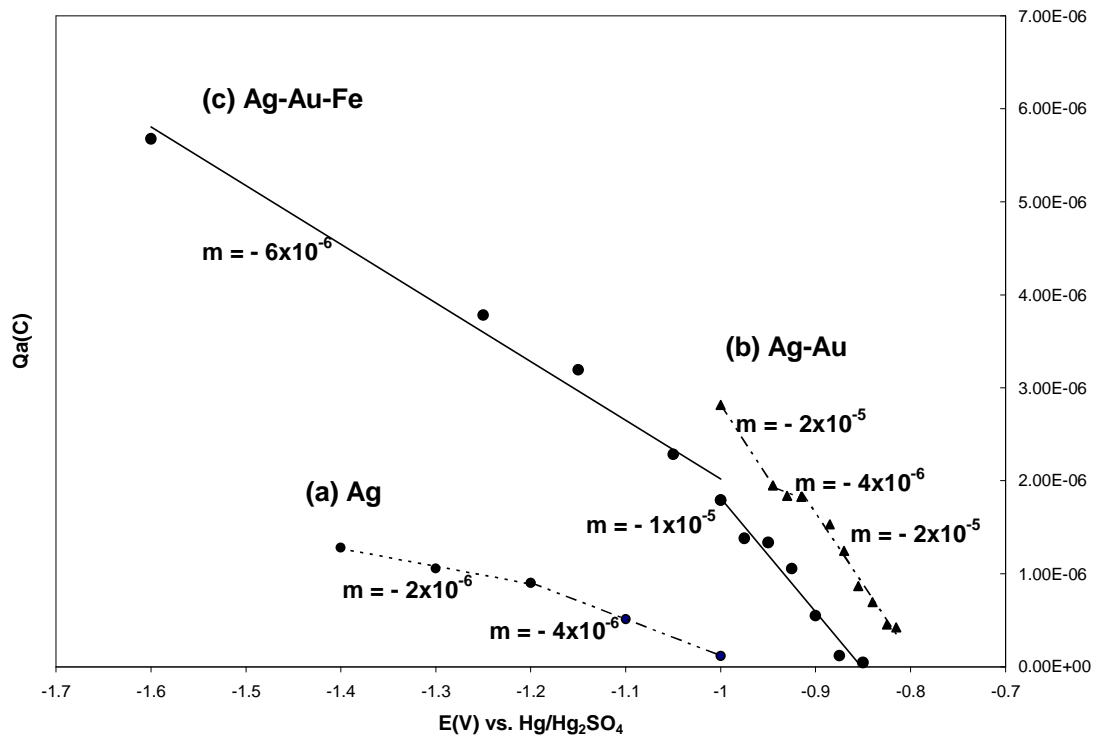


Figura 35. Carga de oxidación ( $Q_a$ ) asociados con los picos de disolución como función de los potenciales de inversión ( $E_{-i}$ ) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico que contienen: (a) 100 ppm de Ag(I), (b) 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I), (c) 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 100 ppm de Fe(III).

#### 4.2.5 Sistema Oro/Plata/Cobre/Tiourea

Para determinar el efecto de la presencia del Cu(I) sobre el depósito de oro y plata, se realizó nuevamente un estudio voltamperométrico de una solución ácida de tiourea que contiene Au(I), Ag(I) y Cu(I).

En la Figura 36 se muestran los voltamperogramas obtenidos al iniciar el barrido de potencial en dirección catódica, para tres soluciones diferentes: (i) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 200 ppm de Cu(I), (ii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I); (iii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 200 ppm de Cu(I).

En la Figura 36(i) se puede observar que la reducción del ión Cu(I) se presenta en un potencial -1.1 V, 300 mV más negativo que la reducción de doré, Figura 36(ii), lo que

sugeriría que la presencia de cobre en la solución no intervendrá en el depósito de la aleación plata-oro. Sin embargo, al tener los tres iones en la solución, Figura 36(iii) se puede apreciar un comportamiento similar al observado en el barrido directo de potencial del voltamperograma de la solución que contiene Fe(III), Ag(I) y Au(I), Figura 34(iii), debido probablemente al depósito de la aleación oro-plata y a la reducción del ión Cu(I) a Cu(0) en un intervalo de -0.8 a -1V. Al invertir la dirección de barrido, se puede observar un pico de oxidación entre -0.65 y -0.5V, el cual se aprecia ligeramente desplazado hacia potenciales más negativos que el pico de oxidación correspondiente al doré, Figura 36(ii), lo cual sugiere la formación de un codepósito Au-Ag-Cu.

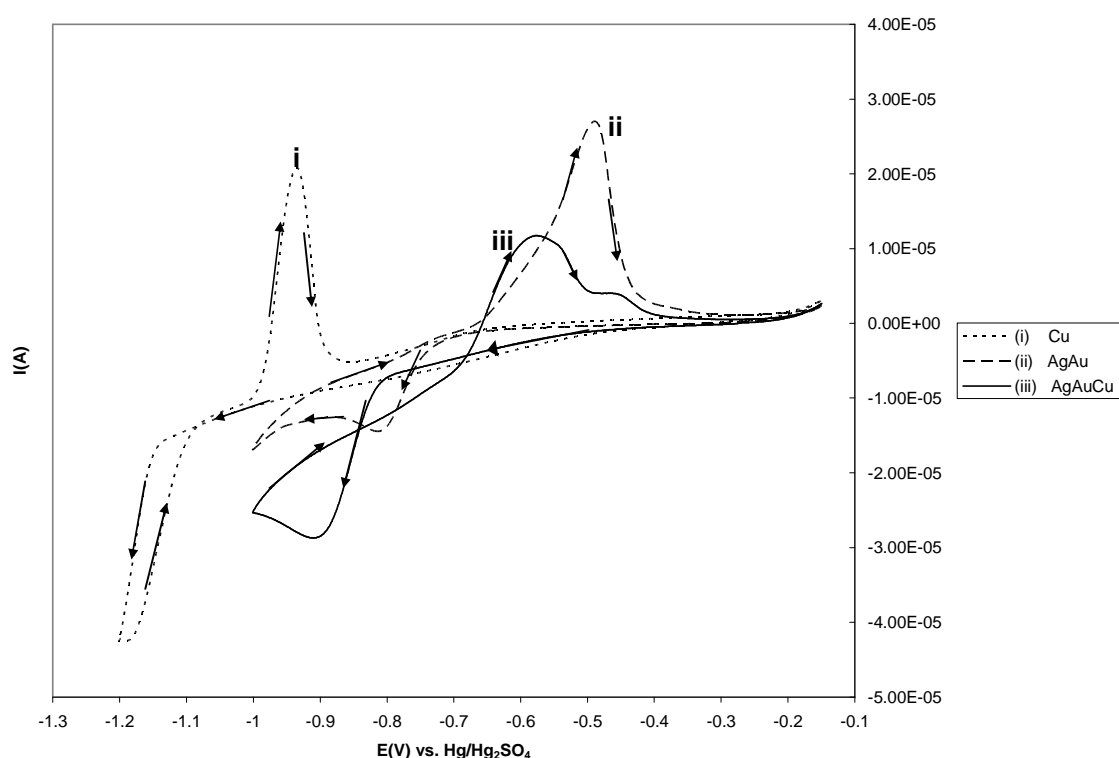


Figura 36. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ), iniciando el barrido en dirección catódica. Condiciones de las soluciones: (i) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 200 ppm de Cu(I) (línea punteada), (ii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I) (línea discontinua), y (iii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 200 ppm de Cu(I) (línea continua). Todas las soluciones se encuentran a un pH = 2. Velocidad de barrido = 20 mV/s.

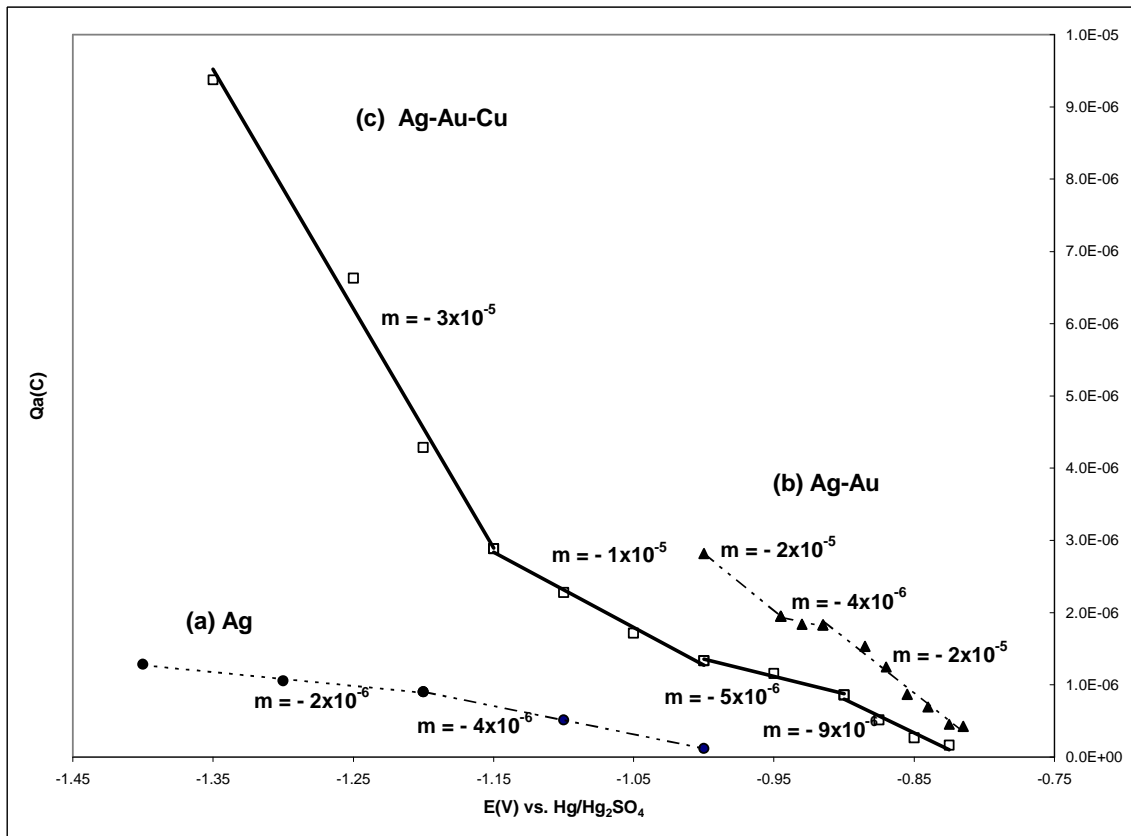


Figura 37. Carga de oxidación ( $Q_a$ ) asociados con los picos de disolución como función de los potenciales de inversión ( $E_{-i}$ ) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico que contienen: (a) 100 ppm de Ag(I), (b) 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I), (c) 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 200 ppm de Cu(I).

En la Figura 37 se muestra las cargas anódicas correspondientes al área bajo la curva de los voltamperogramas realizados a la solución que contiene Ag(I), Au(I) y Cu(I), en función de los potenciales de inversión. Como se puede observar en la curva (c), en el intervalo de potenciales de inversión entre -0.825 y -0.900V, la pendiente calculada es de  $m = -9 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$ , correspondiente al depósito de la aleación Ag-Au ya que el valor es muy cercano a la pendiente obtenida para el depósito de Ag-Au cuando sólo se tiene estos iones en solución, curva (b). Al incrementarse el potencial de inversión de -0.9 a -1V, se observa que la pendiente disminuye ( $m = -5 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$ ) debido probablemente al depósito de plata sobre doré pues la pendiente es muy similar a la observada en la curva (a) ( $m = -4 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$ ). Al continuar aumentando el potencial desde -1 hasta -1.15V, la pendiente de la correlación aumenta nuevamente hasta  $m = -1 \times 10^{-5} \text{ C V}^{-1}$ , lo que indica que otra vez se está depositando doré (aleación oro-plata) y en el último intervalo de potencial de inversión entre -1.15 y -1.35V aumentó hasta  $m = -3 \times 10^{-5} \text{ C V}^{-1}$  debido probablemente al depósito de cobre

solamente o al codepósito de cobre y doré<sup>(35)</sup>. Este comportamiento es muy similar al observado cuando se tiene Fe(III) o Zn(II) en la solución, en el que disminuye la pendiente debido a la reducción del medio y aumenta nuevamente por el depósito de doré, con la ventaja de que la presencia de Cu(I) aumenta el intervalo de depósito de doré en 150 mV. Sin embargo se presenta una zona en la que se tiene el codepósito de cobre o bien el depósito masivo de este metal.

#### 4.2.6 Sistema Oro/Plata/Plomo/Tiourea

En la Figura 38 se proyectan los voltamperogramas obtenidos al iniciar el barrido en dirección catódica para soluciones 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico con: (i) 10 ppm de Pb(II), (ii) 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I), (iii) 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 10 ppm de Pb(II).

Como se puede apreciar en la curva (i), cuando sólo se tiene en solución iones de Pb(II), no se aprecia ningún proceso de óxido-reducción importante; en cambio al agregar Ag(I) y Au(I) a la solución, curva (iii), se observa un comportamiento similar en el barrido directo de potencial al observado con Fe(III) y Cu(I), apreciándose procesos reductivos correspondientes probablemente al depósito de doré y al depósito de plomo entre los potenciales de -0.8 y -1V. Al invertir la dirección de barrido, curva (iii), se observa un pico de oxidación entre -0.6 y -0.45V correspondiente probablemente a la disolución de la aleación Au-Ag, el cual se encuentra desplazado hacia potenciales menos negativos que el observado cuando sólo se tiene Ag(I) y Au(I) en la solución, curva (ii), lo cual indica que el plomo no forma codepósito con el doré en el potencial de inversión estudiado.

Para determinar adecuadamente la naturaleza del depósito, se llevo a cabo nuevamente el estudio cuantitativo de los voltamperogramas obtenidos para la solución que contiene Ag(I), Au(I) y Pb(II).

En la Figura 39 se graficó las cargas asociadas a los picos de oxidación de una familia de voltamperogramas obtenidos para la solución ácida de tiourea conteniendo Ag(I), Au(I) y Pb(II), en función de los potenciales de inversión,  $E_{-λ}$ .

Como se puede apreciar en los tres potenciales de inversión iniciales de la curva (c), la pendiente de la correlación lineal es de  $m=-3 \times 10^{-5} \text{ C V}^{-1}$ , la cual se debe probablemente al depósito de doré a una velocidad mayor que cuando se tiene Zn(II) o Fe(III) en solución, e incluso cuando solamente se tiene Ag(I) y Au(I) en la solución. En el siguiente intervalo de potenciales desde -0.925 a -0.975V, la pendiente disminuye notablemente hasta  $m=-2 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$  debido a la reducción del medio, lo cual se infiere al comparar el último intervalo de potenciales de la curva (a). En los siguientes potenciales de la curva (c), se puede apreciar que el valor de la pendiente regresa a su valor inicial ( $m=-3 \times 10^{-5} \text{ C V}^{-1}$ ) debido a que nuevamente se presenta el depósito de doré. Se observa que a partir de -1V y hasta -1.2V de la curva (c), la pendiente disminuye nuevamente hasta  $m=-5 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1}$  cuyo valor es similar al depósito de plata (curva (a) y (b)). En el último intervalo de potencial, de -1.2 a -1.3V, se aprecia que la pendiente es la misma que cuando se tiene el depósito de doré (curva (b)),  $m=-2 \times 10^{-5} \text{ C V}^{-1}$  lo que insinúa que éste se está depositando sobre la superficie de plata depositada anteriormente. De lo anterior se desprende, que la presencia de plomo en la solución favorece considerablemente el depósito de doré, ya que amplía el intervalo de potencial hasta -1.3V sin que se presente el codepósito de plomo y una velocidad una unidad mayor que cuando se tiene zinc, hierro o cobre en la solución.

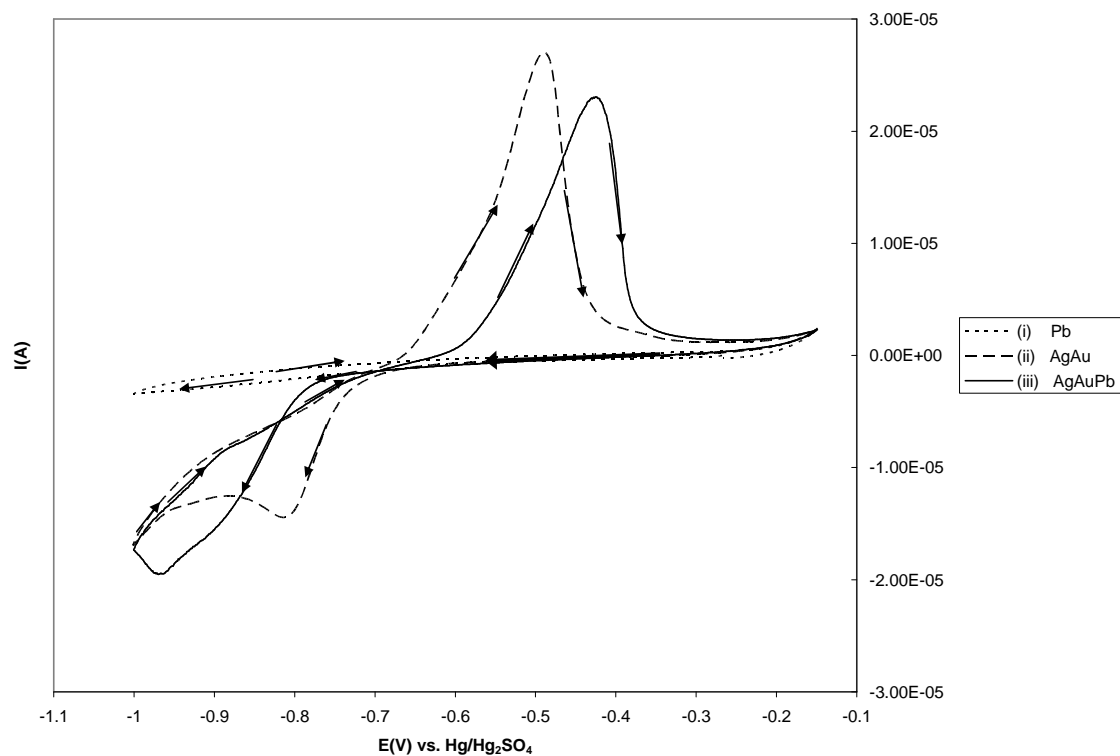


Figura 38. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ), iniciando el barrido en dirección catódica. Condiciones de las soluciones: (i) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico y 10 ppm de Pb(II) (línea punteada), (ii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I) (línea discontinua), y (iii) 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 10 ppm de Pb(II) (línea continua). Todas las soluciones se encuentran a  $\text{pH} = 2$ . Velocidad de barrido = 20 mV/s.



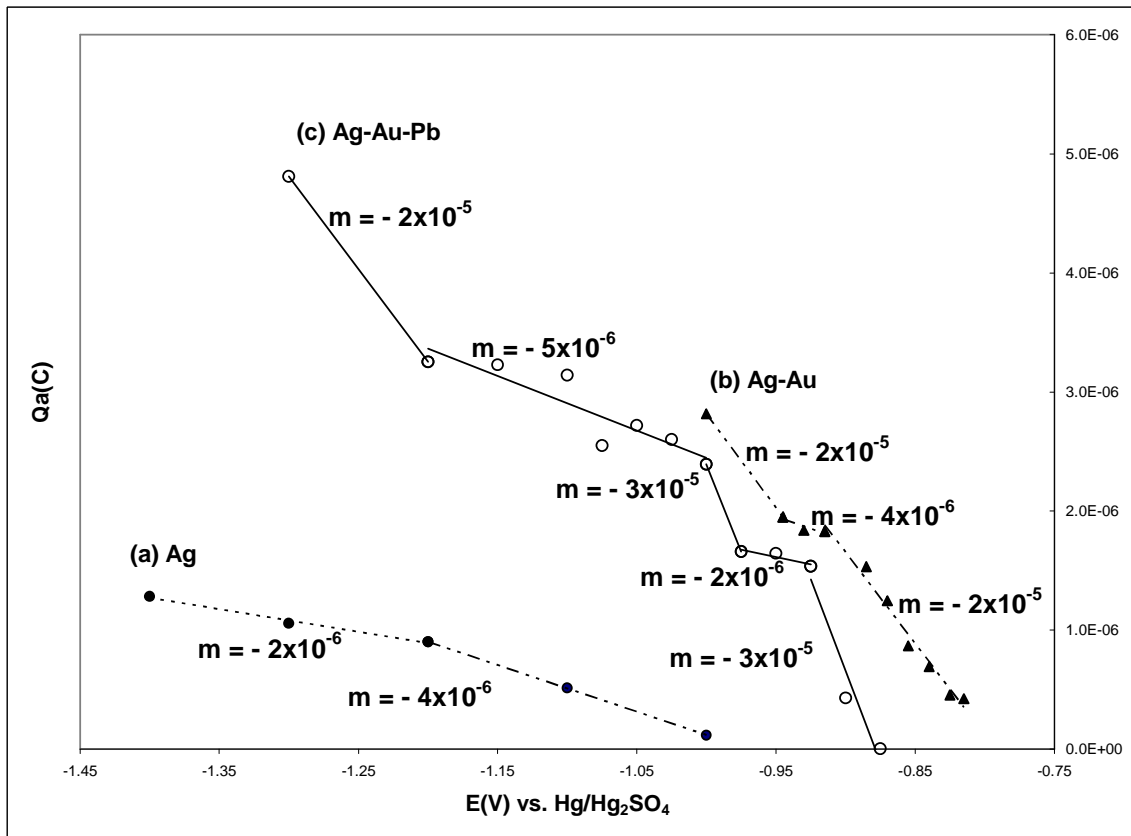


Figura 39. Carga de oxidación ( $Q_a$ ) asociados con los picos de disolución como función de los potenciales de inversión ( $E_{\lambda}$ ) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico que contienen: (a) 100 ppm de Ag(I), (b) 100 ppm de Ag(I) y 10 ppm de Au(I), (c) 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I) y 10 ppm de Pb(II).

A pesar de que las predicciones termodinámicas (Figuras 10, 12, 14, 16 y 18), indican la formación de sulfuros insolubles, los resultados de microelectrólisis, indican que tales sólidos no se forman en las condiciones estudiadas, permitiendo obtener depósitos metálicos.

Por otro lado, de los estudios de  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$ , se puede resumir que el intervalo de potencial en el que se tiene el depósito selectivo de doré, está influenciado por la presencia de los iones metálicos Zn(II), Fe(III), Cu(II) y Pb(II), presentándose codepósitos, únicamente entre doré y cobre, a potenciales más negativos de -1.15 V.

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Los procesos hidrometalúrgicos se implementaron desde hace dos siglos aproximadamente, debido a que la explotación continua de yacimientos provocó una disminución importante del contenido metálico contenidos en ellos. No obstante, el proceso de cianuración ha sido eficiente en la extracción de metales preciosos, sin embargo su baja eficiencia hacia cierto tipo de minerales y al manejo de los desechos altamente tóxicos impulsó la búsqueda de otras alternativas para la lixiviación de oro y plata que salvara tales desventajas sin sacrificar eficiencia y bajo costo. Entre las alternativas más prometedoras se encuentra las soluciones de tiourea en medio ácido, demostrándose en estudios previos, que presenta rendimientos competitivos en las lixivaciones de oro y plata <sup>(4)</sup>, sin embargo, el estudio de la etapa de recuperación de valores de estas soluciones ha sido escaso debido a la baja estabilidad que presentaba la tiourea (problema que ha sido resuelto <sup>(3)</sup>). Es por tal razón que se realizó este trabajo, en el cual se logro identificar el sustrato (comercialmente viable) sobre el cual es posible obtener el depósito de plata y oro en forma de aleación, además también se estudió el efecto que tiene la presencia de otros iones metálicos, así como también los intervalos de potencial a los cuales se evita el depósito de cobre. Las conclusiones particulares se enlistan en seguida.

- El estudio de especiación muestra que bajo las condiciones de concentración de estas soluciones, las especies predominantes en las soluciones lixiviantes son  $\text{AgTu}_3$ ,  $\text{AuTu}_2$ ,  $\text{CuTu}_4$  y  $\text{FeSO}_4\text{Tu}$ , advirtiéndose una baja afinidad de complejación por los iones de  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Pb(II)}$ . Sin embargo, según los diagramas de tipo Pourbaix se tienen zonas de existencia de sulfuros insolubles con todos los iones metálicos estudiados, excepto el oro.
- Del estudio voltamperométrico sistemático se determinó que los electrodos de Acero Inoxidable (A304) y de Titanio, presentan actividad electroquímica considerable, por tal razón no es conveniente utilizarlos como cátodos en los procesos de electrorecuperación de doré. En cambio el electrodo de carbón vítreo (CV), no presenta actividad electroquímica notable que pudiera enmascarar los procesos óxido-reductivos de plata y de doré presente en las soluciones ácidas de tiourea y por tanto, es el adecuado para el estudio de

electrodepósito. Así mismo, no se observó la formación de los sulfuros insolubles predichos en los estudios termodinámicos, probablemente debido a que su cinética es lenta en comparación con la del depósito de los metales estudiados.

- ▀ Del estudio cuantitativo  $Q_a$  vs.  $E_{\lambda}$  realizado a partir de los voltamperogramas, se encontró que, la presencia de Au(I) en la solución incrementa la velocidad de depósito de la aleación (Au-Ag) en potenciales menos negativos que cuando sólo se encuentra Ag(I) en la solución. Además, que la presencia de Zn(II), Fe(III) ó Cu(I) disminuye la velocidad de depósito de doré y el intervalo de potencial se restringe a -1V para evitar la reducción del medio. En cambio, la presencia de Pb(II) acelera la velocidad de depósito, así como también, éste incrementa el intervalo de potencial al cual se presenta el depósito de doré hasta -1.3V sin que se observe la reducción del medio.

De los resultados alcanzados en este trabajo, se abre la posibilidad de plantear una serie de estudios encaminados a determinar con precisión la naturaleza del electrodepósito de doré, así como determinar parámetros electrocinéticos (coeficiente de difusión y de transferencia de carga, constante de velocidad de nucleación, número de monocapas) que permitan encontrar las condiciones energéticas óptimas para el electrodepósito de doré, considerando todos los iones metálicos que comúnmente se encuentran en una lixiviación real. Todo ello orientado a diseñar o adaptar un reactor electroquímico que se pueda utilizar a nivel industrial en la etapa de recuperación de metales nobles como plata y oro.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

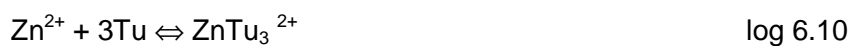
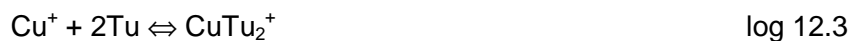
1. Marsden, J., House, I., *The Chemistry of Gold Extraction*. Ellis Horwood, 1992.
2. Hiskey, J. B., Atluri, V. P., Dissolution Chemistry of Gold and Silver in different lixiviants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Review*, 1988, Vol. 4, pp. 95-134.
3. López, E. C., Lixiviación de plata a partir de concentrados sulfurados con tiourea electro-oxidada. Tesis de Maestría. UAM-Iztapalapa, 2002.
4. Girón, B. I., Rodríguez, H. F., Poisot, D. E., Extracción de oro y plata por lixiviación en soluciones de tiourea electro-oxidada. Tesis de Licenciatura. UAM-Iztapalapa, 2003.
5. Teutli M., Lapidus G., González I., The kinetics of silver cementation from thiourea solutions using aluminum. UAM-Iztapalapa, 199?.
6. Songling Y., Jimin Yu, Zhonquan Yu, 19-23 Alkyliminodimethylenephosphonic acid, a new extractant for gold from acidic thiourea solutions. *Hydrometallurgy* 32 (1993) 181-188.
7. Dajun L., Guanghui B., The kinetics of the adsorption of gold from thiourea solutions by charcoal. *Hydrometallurgy* 28 (1992) 95-109.
8. Zhang H., Ritchie I.M., Steve R. La Brooy, The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon. *Hydrometallurgy* 72 (2004) 291-301.
9. Deschênes G., Investigation on the potential techniques to recover gold from thiourea solution. *Canada Gold Symposium* 1987.
10. Bek Y., Electrochemical aspects of electrodeposition of gold from thiourea electrolytes. I. Cathodic polarization characteristics. 1988.
11. Bek Y., Electrochemical aspects of electrodeposition of gold from thiourea electrolytes. I. Kinetics and mechanism of the cathode reaction. 1989.
12. Lacconi G.I., Macagno V.A., Electrochemical study of thiourea in relation to the silver electrodeposition process. *Electrochimica Acta*, Vol. 39, No. 17, pp. 2605-2610, 1994.
13. Zhang H.G., Doyle J.A., A kinetics and electrochemical study of the cementation of gold onto mild steel from acidic thiourea solutions. *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No. 3, pp. 389-395, 1996.
14. Urbanski T.S., Fornari P., Abbruzzese C., Gold electrowinning from aqueous – alcoholic thiourea solutions. *Hydrometallurgy* 55 (2000) 137-152.

15. Juárez C.M., Dutra A.J.B., Gold electrowinning from thiourea solutions. Minerals Engineering, Vol. 13, No. 10-11, pp. 1083-1096, 2000.
16. Moore, J.J., Chemical Metallurgy, Butterworths, 1981.
17. Morral, F. R., Metalurgia General. Tomo 1. Editorial Reverté. 1982, pp. 32-52.
18. Fleming, C. A., Hydrometallurgy of precious metals recovery. Hydrometallurgy, 30(1992) 127- 162.
19. Luna, R. M., Lapidus, L. G., Cyanidation kinetics of silver sulfide. Hydrometallurgy. 56(2000) 171-188.
20. Plaskin, I. N. and Kozhukhova, M. A., The solubility of gold and silver in thiourea. Compt. Rend. Acad. Sci, USSR. Vol. 31, pp. 671-674. 1941.
21. Preisler, P. W. and Berger, L. Oxidation-Reduction potentials of thiol-dithio systems: Thiourea-Formamidine disulfide, 1946. J. Amer. Chem. Soc., Vol. 69, pp. 322-325.
22. Gupta, P. C., Analytical Chemistry of Thiocarbamides I. Quantitative determination of thiourea. Zeitschrift Für Analytische Chemie. 1963, pp. 412-431.
23. Groenewald, T. Electrochemical studies on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold(I) thiourea complex ions. Journal of Applied Electrochemistry. 5(1975), pp. 71-78.
24. Groenewald, T. Potential applications of thiourea in the processing of gold. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. June 1977.
25. Hiskey, J. B., Thiourea as a lixiviant for gold and silver. Gold-Silver: Leaching recovery economics and processing. 1981, pp. 83-91.
26. Bek, R. Yu., and Rogozhnikov, N. A., Kinetics of anodic dissolution of gold in thiocarbamide solutions. Russian Journal of electrochemistry, Vol. 33, No. 6, 1997, pp. 529-635.
27. Juarez, C. M. and Dutra, A. J. B., Gold electrowinning from thiourea solutions. Minerals Engineering, Vol. 13, No. 10-11, pp. 1083-1096, 2000.
28. Puigdomenech, Chemical Equilibrium Software, [www.kemi.kth.se/medusa/](http://www.kemi.kth.se/medusa/)
29. Eriksson, G., An algorithm for the computation of aqueous multicomponent multiphase equilibria, Anal. Chim. Acta, 112(1979) 375-383.
30. [www.nist.gov](http://www.nist.gov)
31. Hiskey J.B., Thiourea leaching of gold and silver technology update and additional applications. Minerals and Metallurgy Processing. Noviembre 1984, pp. 173-180.

32. Milazzo, G. and Caroli, S. Tables of Standard Electrode Potentials. John Wiley & Sons, Ltd. 1978.
33. Castellan, G. W., Fisicoquímica. Segunda edición. Addison Wesley Longman. Pearson Educación. 1987.
34. Oropeza, G. M. T., Ponce de León, A. C., González, M. I., Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos. UAM-Iztapalapa, 2000.
35. Reyes C. V. E., Recuperación selectiva de doré (Au-Ag) de disoluciones provenientes de la lixiviación de minerales, utilizando un reactor electroquímico FM01-LC. Tesis de Doctorado, UAM-Iztapalapa, 2002.
36. Bolzán A.E., Wakenge I.B., Salvarezza R.C., Arvia A.J., Electrochemical response of thiourea and formamidine disulphide on polycrystalline platinum in aqueous 0.5M sulphuric acid. Journal of Electroanalytical Chemistry, 475 (1999) 181-189.

## 7. APÉNDICE A

Las constantes de formación utilizadas por el programa MEDUSA, para los sistemas Ag(I)-Tu, Au(I)-Tu, Cu(I)-Tu, Fe(III)-Tu, Pb(II)-Tu y Zn(II)-Tu (Tu corresponde a la molécula de tiourea), se enlistan enseguida.





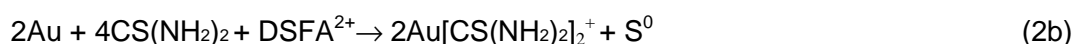
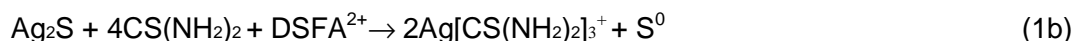
Los potenciales estándar para las etapas de la reacción de oxidación de tiourea se dan a continuación.



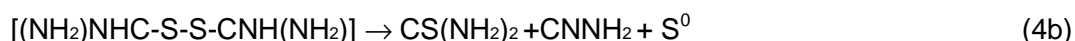
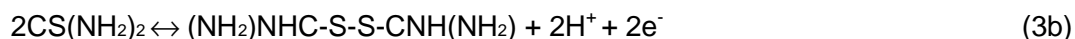


## 8. APÉNDICE B

La lixiviación con tiourea se realiza en medio ácido, empleando al disulfuro de formamidina (DSFA<sup>2+</sup>) como agente oxidante<sup>(3)</sup>, en las ecuaciones 1b y 2b se presentan las reacciones para la disolución de Ag<sub>2</sub>S y de Au<sup>0</sup>



Es importante señalar que el disulfuro de formamidina, es el primer producto de la oxidación parcial de la tiourea, la cual se oxida en pasos sucesivos como se describe en las ecuaciones 3b y 4b.



El consumo de tiourea por degradación se incrementa con niveles de acidez inferiores a pH = 1.0, temperaturas arriba de 40 °C, elevados porcentajes de sólidos, concentración de tiourea y potenciales de oxido-reducción de la solución lixiviante. Además, se ha observado que los productos de la oxidación irreversible de tiourea forman compuestos poco solubles con la plata, como el Ag<sub>2</sub>S.