

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN EL
PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO DE ORO Y PLATA
A PARTIR DE SOLUCIONES DE TIOUREA EN UN
REACTOR TIPO FILTRO PRENSA

TESIS QUE PRESENTA
M.C. MARÍA ELENA POISOT DÍAZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)

SEPTIEMBRE 2010

ASESORES

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

**ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN EL
PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO DE ORO Y PLATA
A PARTIR DE SOLUCIONES DE TIUREA EN UN
REACTOR TIPO FILTRO PRENSA**

TESIS QUE PRESENTA

MARÍA ELENA POISOT DÍAZ

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

SEPTIEMBRE 2010

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRAÚLICA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ASESORES

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE
DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ



Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante el desarrollo de esta investigación (No. de Registro 179689).

Los resultados de este trabajo se encuentran reportados en revista de circulación internacional y cuenta con arbitraje:

Poisot, M.E., González, I., Lapidus, G. T., Electrodeposition of a Silver-Gold Alloy (DORÉ) from Thiourea Solutions in the Presence of Other Metallic Ion Impurities. Hydrometallurgy 93 (July 2008) 23-29.

Se ha sometido a revisión el artículo:

Poisot, M.E., González, I., Lapidus, G. T., Factors that affect the gold and silver direct electrodeposition process from thiourea solutions in a filter press type reactor (oxygen and hydrogen reduction influence). Sometido a revisión el 23 de Julio de 2010.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer profundamente a los miembros del jurado por sus inestimables recomendaciones para enriquecer y mejorar este trabajo. Por su paciencia, comprensión y apoyo.

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Gúzman

Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé

Dr. Roel Cruz Gaona

Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Debo resaltar que ha sido un gran honor trabajar bajo la dirección de mis asesores Dra. Gretchen Lapidus y Dr. Ignacio Gonzalez, quienes me brindaron sus conocimientos y sobre todo me mostraron lo fascinante que es la interrelación entre la ingeniería y la electroquímica, pero principalmente por su paciencia, apoyo y confianza a pesar de mi inexpresiva personalidad. Realmente MUCHAS GRACIAS.

A todas mis amadas personitas que forman parte de mi vida y me han dado todo su apoyo, amor, confianza; que me han reprendido y echado porras al mismo tiempo, y me “jalaron de la mano” para que no desfalleciera en la parte final de este sueño casi imposible para mí. Qué más puedo decirles que LOS AMO y que son parte indispensable de mi vida.

MAMÁ, por fin lo logramos!! Gracias por desear compartir conmigo los sinsabores de esta aventura, angustias y desesperación por no “entender”, por soportar mis arranques de histeria y por escucharme en los momentos que más lo he necesitado. Gracias por sentirse orgullosa de mí.

ALEX, que más te puedo decir que no lo sepas ya. Infinitas gracias por estar a mi lado, por tu paciencia, por tus apapachos, por tus silencios para escucharme ... Gracias por querer estar en mi vida.

SAMYSAM pequeña, eres y serás lo mejor que tengo en mi vida. Aún no entiendo porque me elegiste como tu mamá ... sólo espero algún día ser capaz de cumplir con tus expectativas. No tengo forma alguna de agradecerte tus abrazos, tus besos pero sobre todo cuando me dices “te tello mucho mamá” ... eres realmente increíble... Perdóname por ser como soy y te pido que nunca me veas como un ejemplo, sino como tu apoyo, recuerda que siempre estaré de tu lado ... TE AMO MI SAMYSAM.

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABLAS	XVI
RESUMEN	XVIII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES	4
2.1 PROCESO MERRILL-CROWE	5
2.2 DISOLUCIÓN DE ORO Y PLATA EN SOLUCIONES DE TIOUREA.....	7
2.3 RECUPERACIÓN DE VALORES DE SOLUCIONES DE TIOUREA	9
2.4 ELECTRODÉPOSITO.....	11
2.5 ANÁLISIS TERMODINÁMICO PARA LA REDUCCIÓN DE METALES Y ALEACIONES	13
3. OBJETIVOS	15
4. METODO EXPERIMENTAL.....	17
4.1 DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS	18
4.2 MICROELECTRÓLISIS	18
4.3 MACROELECTRÓLISIS.....	20
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
5.1 ESTUDIOS TERMODINÁMICOS	22
5.1.1 Reducción de complejos a especies metálicas puras	23
5.1.2 Formación de doré.....	28
5.2 ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS.....	30
5.2.1 Selección del sustrato	32
5.2.1.1 Electroactividad electrodo de titanio.....	33
5.2.1.2 Electroactividad electrodo de acero inoxidable tipo 316.....	34
5.2.1.3 Electroactividad del electrodo de carbón vítreo	36
5.2.2 DETERMINACIÓN DEL INTERVALO DE POTENCIAL DONDE SE EFECTÚA EL ELECTRODÉPOSITO SELECTIVO DE ORO Y PLATA	38
5.3 MACROELECTRÓLISIS.....	50
5.3.1 MACROELECTRÓLISIS CON CÁTODO DE GRAFITO.....	52
5.3.2 MACROELECTRÓLISIS CON ELECTRODO DE ACERO INOXIDABLE AISI 316	69
5.3.2.1 MACROELECTRÓLISIS A DIFERENTES POTENCIALES.....	69
5.3.2.2 MACROELECTROLISIS A DIFERENTES VELOCIDADES DE FLUJO	73

5.3.2.3 MACROELECTROLISIS EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE OXÍGENO	78
5.3.2.4 MACROELECTROLISIS EN AUSENCIA DE OXÍGENO A DIFERENTES VELOCIDADES DE FLUJO	81
5.3.2.5 MACROELECTROLISIS EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE ZINC	84
6. CONCLUSIONES.....	87
7. PERSPECTIVAS	90
8. BIBLIOGRAFIA	91
ANEXO 1. ANÁLISIS DE REDISOLUCIÓN ELECTROQUÍMICA (STRIPPING VOLTAMMETRY)	96
ANEXO 2. RESPUESTAS VOLTAMPEROMETRICAS DEL DESPOJO ANÓDICO (ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS).....	100
ANEXO 2A. CRONOAMPEROMETRÍAS DE LA ETAPA DE PRECONCENTRACIÓN (ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS).....	102
ANEXO 3. ELECTRÓLISIS	106
ANEXO 4. MODELO DEL REACTOR.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de las etapas globales involucradas en el proceso de recuperación de metales preciosos a partir de la lixiviación por el método tradicional de cianuración-cementación y con soluciones de tiourea – electrorecuperación directa.

Figura 2. Esquema de la estrategia de investigación.

Figura 3. Reactor electroquímico tipo filtro prensa Electrocell AB. (a) tapas de acero inoxidable, (b) juntas de teflón, (c) distribuidores de flujo (teflón), (d) contra electrodo, (e) membrana Ionac MA -7500, (f) electrodo de trabajo, (g) electrodo de referencia, (h) contacto eléctrico.

Figura 4. Esquema del sistema o proceso por lote compuesto por reactor electroquímico y reservorio de recirculación.

Figura 5. Diagrama de tipo pourbaix para una solución 0.2M de tiourea en 0.01M de sulfato y 100 ppm (9.3×10^{-4} M) Ag(I).

Figura 6. Diagrama de tipo Pourbaix para una solución 0.2M de tiourea en 0.01M de sulfato y 10 ppm (5.08×10^{-5} M) Ag(I).

Figura 7. Diagrama de tipo Pourbaix para una solución 0.2M de tiourea en 0.01M de sulfato y 200 ppm (3.10×10^{-3} M) Cu(I), i = CuTu_2^+ e ii = CuTu_3^+ .

Figura 8. Diagrama de fracciones para una solución 0.2M de Tiourea en 0.01M de sulfato, 100 ppm (9.3×10^{-4})Ag(I), 10 ppm (5.08×10^{-5}) Au(I), se muestra las fracciones de oro.

Figura 9. Diagrama de fracciones para una solución 0.2M de Tiourea en 0.01M de sulfato, 100 ppm (9.3×10^{-4})Ag(I), 10 ppm (5.08×10^{-5}) Au(I), se muestra las fracciones de plata.

Figura 10. Voltamperogramas cíclicos ($v= 20$ mV/s) representativos, obtenidos sobre un electrodo de titanio (Área = 0.0804 cm²), iniciando el barrido en dirección catódica. Todas las soluciones contienen H₂SO₄ a pH=2, y otras especies químicas (a) solución de ácido, (b) 0.2 M de tiourea, (c) 0.2M de tiourea y 0.001M (100 ppm) Ag (I).

Figura 11. Voltamperogramas cíclicos ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de acero inoxidable 316 ($A = 0.1963$ cm²), iniciando el barrido en dirección catódica. Todas las soluciones contienen H₂SO₄ a pH=2, y otras especies químicas (a) solución de ácido, (b) 0.2 M de tiourea, (c) 0.2M de tiourea y 0.001M (100 ppm) Ag (I).

Figura 12. Voltamperogramas cíclicos ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²), iniciando el barrido en dirección catódica. Todas las soluciones contienen H₂SO₄ a pH=2, y otras especies químicas (a) solución de ácido, (b) 0.2 M de tiourea, (c) 0.2M de tiourea y 0.001M (100 ppm) Ag (I).

Figura 13. Esquema de la perturbación impuesta a la solución, a) pulso potencioestático, b) respuesta característica a la aplicación del barrido en sentido positivo de potencial.

Figura 14. Voltamperogramas lineales ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²) iniciando el barrido inmediatamente después de haber aplicado el pulso de potencial negativo. La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico y 100 ppm Ag(I).

Figura 15. Cambio de las cargas anódicas (Q_a) asociadas a los picos de oxidación como función de los potenciales de depósito (E_{dep}) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones de 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico y 100 ppm Ag(I).

Figura 16. Voltamperogramas lineales ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²) iniciando el barrido inmediatamente después de haber aplicado el pulso de potencial negativo. La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I).

Figura 17. Cambio de las cargas anódicas (Q_a) asociadas a los picos de oxidación como función de los potenciales de depósito (E_{dep}) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones de 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I).

Figura 18. Cambio de las cargas anódicas (Q_a) asociadas a los picos de oxidación como función de los potenciales de depósito (E_{dep}) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones de 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico y: a) 100 ppm Ag(I), b) 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I) y c) 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 200 ppm Cu(I).

Figura 19. Voltamperogramas lineales ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²) iniciando el barrido inmediatamente después de haber aplicado el pulso de potencial negativo. La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 200 ppm Cu(I).

Figura 20. Cambio de las cargas anódicas (Q_a) asociadas a los picos de oxidación como función de los potenciales de depósito (E_{dep}) de los voltamperogramas obtenidos sobre

carbón vítreo para soluciones de 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico y: a) 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I), b) 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 100 ppm Fe(II), c) 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Pb(II) y d) 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Zn(II).

Figura 21. Cambio de concentración normalizada en función del tiempo de electrólisis en un reactor tipo filtro prensa (cátodo de grafito, potencial impuesto -0.21 V vs SHE (-0.850 V vs Hg/Hg₂SO₄)), Re = 1300. La solución contiene Ag (100 ppm) y Au (10 ppm) en 0.2 M Tiourea, pH=2. a) Plata, b) Oro.

Figura 22. Cambio de la concentración normalizada de plata (a) y oro (b) en función del tiempo de electrólisis (cátodo de grafito, potencial impuesto -0.21 V vs SH, expresado en forma de logaritmo natural. La solución contiene Ag (100 ppm) y Au (10 ppm) en 0.2 M Tiourea, pH=2. Re = 1300.

Figura 23. Cambio de la concentración normalizada de plata y oro en función del tiempo de electrólisis (cátodo de grafito, potencial impuesto -0.21 V vs SHE, expresado en forma de logaritmo natural. Las soluciones contienen: Ag (100 ppm) y Au (10 ppm) en 0.2 M Tiourea, pH=2. a) Plata sobre cátodo sin impregnar, b) Oro sobre cátodo sin impregnar, a1) Plata sobre cátodo impregnado, b1) Oro sobre cátodo impregnado.

Figura 24. Porcentaje de eficiencia para el depósito de oro y plata, con y sin impregnación del cátodo. La solución contiene: 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag (I) y 10 ppm de Au(I). Re = 1300. El potencial impuesto en cada una es de -0.21 V vs SHE. a) Sin impregnación, b) Con impregnación.

Figura 25. Cambio de la concentración normalizada de plata en función del tiempo de electrólisis (cátodo de grafito, potencial impuesto -0.21 V vs SHE, expresado en forma de logaritmo natural. Las soluciones contienen Ag (100 ppm) y Au (10 ppm) en 0.2 M Tiourea, pH=2, y diferentes concentraciones de iones metálicos. A) 0, B) Zn (10 ppm), C) Pb (10 ppm), D) Fe (100 ppm), E) Cu (200 ppm). Re = 1300.

Figura 26. Cambio de la concentración normalizada de oro en función del tiempo de electrólisis (cátodo de grafito, potencial impuesto -0.21 V vs SHE, expresado en forma de logaritmo natural. Las soluciones contienen Ag (100 ppm) y Au (10 ppm) en 0.2 M Tiourea, pH=2, y diferentes concentraciones de iones metálicos. A) 0, B) Zn (10 ppm), C) Pb (10 ppm), D) Fe (100 ppm), E) Cu (200 ppm). Re = 1300.

Figura 27. Eficiencias para el depósito de oro-plata, sin y con la presencia de otro ión metálico en la solución, en función del tiempo. El potencial impuesto en cada una es de -0.210 V vs SHE. A) AgAu, B) AgAu(Zn), C) AgAu(Pb), D) AgAu(Fe), E) AgAu(Cu).

Figura 28. Concentración normalizada de cada especie metálica, diferente de plata y oro, en función del tiempo, para las cuatro electrólisis con impurezas. El potencial impuesto en cada una es de -0.210 V vs SHE .

Figura 29. Cambio de la concentración normalizada de plata en función del tiempo, expresado en forma de logaritmo natural, utilizando diferentes sustratos bajo las mismas condiciones (100 ppm de Ag(I) , 10 ppm de Au(I)). El potencial impuesto en cada una es de -0.210 V vs SHE . a) Grafito, b) Acero inoxidable 316. $\text{Re} = 1300$.

Figura 30. Cambio de la concentración normalizada de oro en función del tiempo expresado en forma de logaritmo natural, utilizando diferentes sustratos bajo las mismas condiciones (100 ppm de Ag(I) , 10 ppm de Au(I)). El potencial impuesto en cada una es de -0.210 V vs SHE . a) Grafito, b) Acero inoxidable 316. $\text{Re} = 1300$.

Figura 31. Eficiencias para el depósito de oro-plata bajo las mismas condiciones, 100 ppm de Ag(I) , 10 ppm de Au(I) . El potencial impuesto en cada una es de -0.210 V vs SHE . a) Grafito, b) Acero inoxidable 316.

Figura 32. Cambio de la concentración normalizada de plata en función del tiempo, expresado en forma de logaritmo natural, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I) . Bajo el mismo régimen de flujo ($\text{Re} = 1800$). El potencial impuesto en cada una es (vs SHE): a) -0.210 V , b) -0.360 V , c) -0.560 V , d) -0.760 V .

Figura 33. Cambio de la concentración normalizada de oro en función del tiempo, expresado en forma de logaritmo natural, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I) . Bajo el mismo régimen de flujo ($\text{Re} = 1800$). El potencial impuesto en cada una es (vs SHE) : a) -0.210 V , b) -0.360 V , c) -0.560 V , d) -0.760 V .

Figura 34. Eficiencias para el depósito de oro-plata, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I) . Bajo el mismo régimen de flujo ($\text{Re} = 1800$). El potencial impuesto en cada una es (vs SHE): a) -0.210 V , b) -0.360 V , c) -0.560 V , d) -0.760 V .

Figura 35. Cambio de la concentración normalizada de plata, expresado en forma de logaritmo natural, en función del tiempo, utilizando cátodo de acero inoxidable, en presencia de aire. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I) . Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.360 V vs SHE . a) $\text{Re} = 700$, b) $\text{Re} = 1300$, c) $\text{Re} = 1800$.

Figura 36. Cambio de la concentración normalizada de oro, expresado en forma de logaritmo natural, en función del tiempo, utilizando cátodo de acero inoxidable, en presencia de aire. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.360 V vs SHE. a) Re = 700, b) Re = 1300, c) Re = 1800.

Figura 37. Eficiencias para el depósito de oro-plata, utilizando cátodo de acero inoxidable, en presencia de aire. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.360 V vs SHE. a) Re = 700, b) Re = 1300, c) Re = 1800.

Figura 38. Cambio de la concentración normalizada de plata, expresado en forma de logaritmo natural en función del tiempo de electrólisis, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). La atmósfera y el potencial de depósito (E_{dep} vs SHE) son diferentes: a) $E_{dep} = -0.360$ V y con oxígeno, b) $E_{dep} = -0.360$ V y nitrógeno y c) $E_{dep} = -0.210$ V y nitrógeno.

Figura 39. Cambio de la concentración normalizada de oro, expresado en forma de logaritmo natural en función del tiempo de electrólisis, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). La atmósfera y el potencial de depósito (E_{dep} vs SHE) son diferentes: a) $E_{dep} = -0.360$ V y con oxígeno, b) $E_{dep} = -0.360$ V y nitrógeno y c) $E_{dep} = -0.210$ V y nitrógeno.

Figura 40. Eficiencias para el depósito de oro-plata, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). La atmósfera y el potencial de depósito (E_{dep} vs SHE) son diferentes: a) $E_{dep} = -0.360$ V y con oxígeno, b) $E_{dep} = -0.360$ V y nitrógeno y c) $E_{dep} = -0.210$ V y nitrógeno.

Figura 41. Cambio de la concentración normalizada de plata, expresado en forma de logaritmo natural en función del tiempo de electrólisis, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución son desoxigenadas y contienen 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). a) $E_{dep} = -0.210$ V Re = 700, b) $E_{dep} = -0.210$ V Re = 1300, c) $E_{dep} = -0.210$ V Re = 1800, d) $E_{dep} = -0.360$ V Re = 700, e) $E_{dep} = -0.360$ V Re = 1300, f) $E_{dep} = -0.360$ V Re = 1800.

Figura 42. Cambio de la concentración normalizada de oro, expresado en forma de logaritmo natural en función del tiempo de electrólisis, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución son desoxigenadas y contienen 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). a) $E_{dep} = -0.210$ V Re = 700, b) $E_{dep} = -0.210$ V Re = 1300, c) $E_{dep} = -0.210$ V Re = 1800, d) $E_{dep} = -0.360$ V Re = 700, e) $E_{dep} = -0.360$ V Re = 1300, f) $E_{dep} = -0.360$ V Re = 1800.

Figura 43. Cambio de la concentración normalizada de plata en función del tiempo expresado en forma de logaritmo natural, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I), previamente burbujeada con nitrógeno. Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.210 V vs SHE. Re = 1300. a)0, b) 10 ppm Zn (II).

Figura 44. Cambio de la concentración normalizada de oro en función del tiempo expresado en forma de logaritmo natural, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I), previamente burbujeada con nitrógeno. Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.210 V vs SHE. Re = 1300. a)0, b) 10 ppm Zn (II).

Figura 45. Eficiencias para el depósito de oro-plata, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I), previamente burbujeada con nitrógeno. Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.210 V vs SHE. Re = 1300. a)0, b) 10 ppm Zn(II).

Figura A1. a) Esquema de la perturbación impuesta a la solución (voltamperometrías cíclicas). Diferentes potenciales de inversión en función del tiempo partiendo del potencial de corriente nula. b) Respuesta voltamperométrica.

Figura A2. Voltamperogramas lineales ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²) iniciando el barrido, cuando la celda es abierta, hacia potenciales positivos. La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Zn(II).

Figura A3. Voltamperogramas lineales ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²) iniciando el barrido, cuando la celda es abierta, hacia potenciales positivos. La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 100 ppm Fe(II).

Figura A4. Voltamperogramas lineales ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²) iniciando el barrido, cuando la celda es abierta, hacia potenciales positivos. La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Pb(II).

Figura A5. Respuestas cronoamperométricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I).

Figura A6. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I).

Figura A7. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 200 ppm Cu(I).

Figura A8. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 100 ppm Fe(II).

Figura A9. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Pb(II).

Figura A10. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Zn(II).

Figura A11. Representación de la variación de la corriente con respecto al voltaje para una electrólisis.

Figura A12. Voltamperogramas cíclicos ($v = 20$ mV/s), obtenidos sobre cuatro diferentes superficies. a) Oro (Área = 6.25 cm²), b) Plata (Área = 9 cm²), c) Acero inoxidable 304 (Área = 0.19635 cm²) y c) Doré ($A = 0.1963$ cm²), iniciando el barrido en dirección catódica. Todas las soluciones contienen H₂SO₄ a pH=2 y 0.2 M de tiourea.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de los potenciales termodinámicos de reducción de especies metálicas complejas y libres en solución. La solución contiene 0.2M de tiourea a $\text{pH} = 2$ y las concentraciones de las especies especificadas a continuación.

Tabla 2. Resumen de las características más relevantes de cada material para los propósitos del presente trabajo.

Tabla 3. Intervalos de potencial en donde se efectúa el depósito selectivo de oro y plata en presencia de alguna impureza metálica en la solución ácida de tiourea.

Tabla 4. Condiciones de las soluciones empleadas en las macroelectrólisis para un mismo régimen de flujo ($\text{Re} = 1300$), imponiendo -0.210 V vs SHE en cada una y utilizando una solución base constituida por 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I), 10 ppm Au (I). Se utilizó un cátodo de grafito.

Tabla 5. Resultados obtenidos en las macroelectrólisis realizadas para un mismo régimen de flujo ($\text{Re} = 1300$), imponiendo -0.210 V vs SHE en cada una y utilizando una solución base constituida por 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I), 10 ppm Au (I). Utilizando un cátodo de grafito.

Tabla 6. Condiciones de operación para las macroelectrólisis realizadas al mismo régimen de flujo ($\text{Re} = 1300$) con soluciones constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I).

Tabla 7. Resultados obtenidos en las macroelectrólisis realizadas al mismo régimen de flujo ($\text{Re} = 1300$) con soluciones constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I).

Tabla 8. Condiciones de operación para las macroelectrólisis realizadas sobre un electrodo de acero inoxidable 316, al mismo potencial de depósito ($E_{\text{dep}} = -0.360 \text{ V}$ vs SHE) con soluciones constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I).

Tabla 9. Condiciones de operación para las macroelectrólisis realizadas sobre un electrodo de acero inoxidable 316, al mismo potencial de depósito ($E_{\text{dep}} = -0.360 \text{ V}$ vs

SHE) con soluciones constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I).

Tabla 10. Condiciones de operación para las macroelectrólisis realizadas a dos potenciales diferentes, sobre un electrodo de acero inoxidable. Las soluciones están constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Solución burbujeada previamente con nitrógeno.

Tabla 11. Resumen de resultados obtenidos en las electrólisis a dos potenciales de depósito diferentes y diferentes velocidades de flujo, sobre un electrodo de acero inoxidable. Las soluciones están constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Solución burbujeada previamente con nitrógeno.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio termodinámico y electroquímico detallado, para analizar la forma en la que el electrodeposición de oro y plata se ve afectado por los siguientes factores: el sustrato sobre el que se realiza la reducción, el potencial al cual se efectúa el electrodeposición, la interferencia de impurezas presentes en solución, el régimen hidrodinámico que se desarrolla dentro del reactor electroquímico y el efecto de las reacciones parásitas (reducción de hidrógeno y oxígeno) sobre la eficiencia de corriente.

Con el fin de determinar la factibilidad de lograr la separación selectiva de oro y plata, en presencia de iones $Pb(II)$, $Cu(I)$, $Fe(II)$ y $Zn(II)$ como impurezas, en una primera fase, se construyeron diagramas termodinámicos, en los que se ubicó la ventana de potencial teórica donde es posible obtener un depósito de oro y plata, sin interferencia de las impurezas mencionadas y considerando la formación de la aleación de oro y plata (doré).

Posteriormente, con estudios de microelectrólisis, se seleccionó el material del cátodo adecuado para la determinación del intervalo de potencial donde se efectúa el depósito selectivo de doré, mediante el análisis de la respuesta electroquímica que presenta una solución con 100 ppm $Ag(I)$ en 0.2 M de tiourea a $pH=2$, sobre tres diferentes sustratos: titanio, acero inoxidable tipo 316 y carbón vítreo. En este trabajo se determinó que en el titanio se forma una capa de óxido pasiva, que inhibe el depósito de plata; mientras que el electrodeposición se lleva a cabo en el acero inoxidable y en el carbón vítreo. Debido a que la superficie de acero inoxidable presenta un proceso de oxidación-pasivación, en el intervalo de potencial en donde se lleva a cabo la redisolución de plata recién depositada; sólo el carbón vítreo fue útil para la determinación del intervalo de potencial en el que se obtiene el depósito selectivo de oro y plata.

Posteriormente, se evaluó el efecto de impurezas metálicas en solución sobre el depósito de oro y plata, agregando 10 ppm de $Pb(II)$ y $Zn(II)$, 100 ppm $Fe(II)$ y 200 ppm $Cu(I)$ (cada especie por separado) a las soluciones de tiourea que contenían iones de oro y plata y empleando carbón vítreo como electrodo. En todos los casos, se observó que el depósito de oro y plata comienza en potenciales menos negativos que cuando únicamente se tiene

oro y plata en solución, indicando que la presencia de impurezas favorece energéticamente el depósito de oro y plata. Así mismo, se determinó que no hay formación de co-depositos de doré con las impurezas metálicas presentes en solución. Se determinó que el depósito de doré inicia en -0.210 V vs SHE cuando está libre de impurezas y cuando existe hierro(II) o cobre(I) en solución; mientras que cuando están presentes zinc(II) o plomo(II), el depósito de la aleación comienza en -0.135 y -0.160 V vs. SHE, respectivamente.

Consecutivamente, se realizaron experimentos en un reactor tipo filtro prensa, en los que se validaron los resultados obtenidos en la etapa anterior, con la diferencia de que se utilizó grafito en lugar de carbón vítreo, por facilidad de manejo y aprovechando la similitud en las características electroquímicas de ambos materiales. Se encontró, que efectivamente, el depósito de doré inicia en -0.210 V y que la presencia de cualquier impureza metálica en solución disminuye la velocidad de depósito de doré; no obstante, la presencia de zinc(II) en solución eleva la eficiencia de corriente al 50% y la mantiene prácticamente constante. Sin embargo, desafortunadamente el empleo de grafito como cátodo requiere de un delicado manejo y además, de un pre-tratamiento para disminuir el potencial de celda.

Con esto en mente, se hicieron macroelectrólisis en las que se comparó el comportamiento del depósito de oro y plata sobre grafito y sobre acero inoxidable 316, imponiendo el mismo potencial de reducción (-0.210 V). De estas pruebas se encontró que el depósito de metales preciosos (doré), se efectúa a velocidades de depósito más elevadas sobre grafito que sobre acero; sin embargo, la eficiencia de corriente se eleva entre un 20 y 30 % sobre acero, indicando que la reducción de protones (reacción secundaria) es mayormente favorecida sobre grafito.

Finalmente, se evaluó el efecto de la reducción de hidrógeno y oxígeno (reacciones secundarias) sobre el electrodepósito de doré, debido a que las concentraciones de estas especies son del mismo orden de magnitud que la de oro y plata en solución. Se encontró que para un flujo laminar ($Re = 1300$), bajo potencial de depósito ($E_{dep} = -0.210$ V vs SHE) y en ausencia de oxígeno, se inhibe prácticamente en su totalidad la reacción de reducción de protones.

La eliminación de las reacciones parásitas es de suma importancia en la implementación del proceso a nivel industrial, constituyendo un factor muy importante en un futuro diseño del reactor electroquímico.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos hidrometalúrgicos para la extracción de plata y oro de sus minerales han estado dominados industrialmente por el proceso de Cianuración/Merrill-Crowe; dicho proceso consiste en la disolución del mineral en soluciones cianuradas (lixiviación) y la posterior recuperación de valores por medio de cementación con polvo de zinc. Sin embargo, debido a la continua explotación de yacimientos, el contenido de metales preciosos de fácil extracción ha disminuido notablemente y es frecuente encontrar minerales refractarios a la cianuración. Debido a lo anterior y al aumento de las restricciones ambientales con respecto al manejo de los desechos tóxicos, se ha intensificado la búsqueda de alternativas competitivas con la cianuración que disminuyan la generación de desechos tóxicos. Entre estas alternativas, la lixiviación con soluciones ácidas de tiourea presenta ventajas importantes sobre el sistema de cianuración, como son una mayor velocidad de disolución, baja toxicidad y menor afectación por los metales base contenidos en la mena. Sin embargo, la química de la solución lixivante es compleja [Groenewald, 1976; Groenewald, 1977; Hiskey, 1984; Hiskey y Atluri, 1988; Marsden y House, 1992], sobre todo para determinar el efecto del agente oxidante sobre la estabilidad de la tiourea. Estudios recientes muestran que el ión férrico y peróxido de hidrógeno son los más eficientes lixiviantes con la menor pérdida de tiourea [Priesler, 1941, Groenewald, 1976]. De estos estudios se determinó que la tiourea es oxidada parcialmente para producir disulfuro de formamidina (DSFA) y que es el verdadero agente lixivante para metales preciosos, comprobado en estudios posteriores [Hiskey, 1984; Hiskey y Atluri, 1988]. Este hallazgo alentó en la investigación de un proceso electroquímico para producir DSFA en donde el único reactivo externo es la adición de electrones, evitando la contaminación de la solución y que disminuye la degradación de tiourea, mientras que al mismo tiempo permite la electrorecuperación de los valores metálicos de la solución lixivante [Girón *et al.*, 2003; Lapidus *et al.*, 2007; Lapidus *et al.*, 2008]. Debido a esto, las investigaciones se han enfocado en la etapa de lixiviación, realizándose muy pocos estudios sobre la recuperación de valores. Debido a la solubilidad de metales base en medio ácido, se obtienen soluciones complejas, cuya composición determinará las condiciones de operación de la etapa de separación.

En esta dirección se han estudiado diversas alternativas [Hiskey, 1981], entre las que se incluyen la adsorción sobre carbón activado, extracción por solventes, resinas de intercambio iónico, cementación con aluminio, hierro dulce y plomo; y electrodeposición directa. Sin embargo, este último se ha utilizado únicamente como una etapa de refinamiento después de que las soluciones han sido reconcentradas y purificadas con alguna de las cuatro alternativas anteriores.

Para obtener un proceso de separación, en donde se eviten etapas de reconcentración, refinación y purificación, en el presente trabajo se propone la electrodeposición directa de los metales preciosos, a partir de las soluciones diluidas provenientes de lixiviación, las cuales contienen impurezas metálicas. Con lo anterior se sustituye la adición de nuevos reactivos (como en la cementación) por el uso de energía eléctrica, disminuyendo notablemente los costos de operación por la anulación de etapas intermedias. En el caso de las disoluciones con tiourea, provenientes de las lixivaciones de concentrados minerales, las concentraciones de metales preciosos son bajas (máximo 600 ppm de Ag(I) y 10 ppm Au(I)); esta condición representa un reto tecnológico diferente al asociado al proceso de electrorefinación de metales, en donde las concentraciones de las disoluciones electrolíticas de zinc son del orden de 85 g L^{-1} . Es importante enfatizar que la revisión bibliográfica no proporcionó ningún antecedente directo a la presente propuesta, por lo que el éxito de ésta deriva en una importante innovación tecnológica, haciendo más atractiva la sustitución del proceso tradicional de cianuración. En la Figura 1 se presenta esquemáticamente una comparación de las etapas generales del proceso convencional (cianuración-precipitación) y de la propuesta de lixiviación con soluciones de tiourea y electrorecuperación directa de las soluciones diluidas, en donde se pone en evidencia las ventajas que representaría la implementación de este nuevo proceso desde una perspectiva económica. Por esta razón es de suma importancia desarrollar una investigación detallada de la etapa de recuperación para determinar los factores que afectan directamente sobre la eficiencia del proceso de electrodeposición de oro y plata.

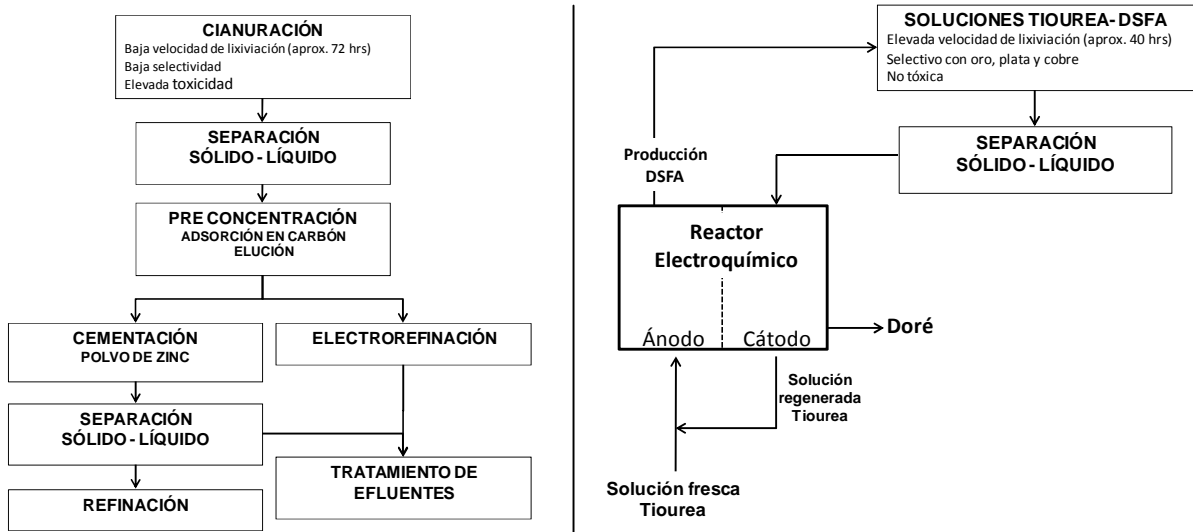


Figura 1. Esquema de las etapas globales involucradas en el proceso de recuperación de metales preciosos a partir de la lixiviación por el método tradicional de cianuración-cementación y con soluciones de tiourea – electrorecuperación directa.

Como primer paso de la presente investigación, se realizó un estudio termodinámico en el que se evaluó la posibilidad de efectuar el depósito selectivo de doré. Además, dado que en la literatura se ha demostrado que el oro y la plata se depositan en forma de aleación bajo ciertas condiciones energéticas [Hultgren y Orr, 1963], se elaboraron diagramas termodinámicos considerando la formación de aleaciones a partir de una composición específica de solución.

A partir de los cálculos anteriores se llevaron a cabo experimentos electroquímicos en micro y macro-escala para la determinación del intervalo de potenciales que produzca el depósito de doré y por otro lado, establecer la cinética de reacción en función del material del sustrato, la hidrodinámica y energética del proceso.

2. ANTECEDENTES

En el siglo XIX la metalurgia extractiva pasó a ser, por su importancia económica, una tecnología que dio lugar a una industria primaria fundamental para el desarrollo y el bienestar de los pueblos [Ballester, *et al.*]. Esta situación fomentó estudios cada vez más profundos en cuanto a la viabilidad de los procesos convencionales más conocidos, pero también en cuanto al desarrollo de nuevas alternativas, que permitieran rendimientos más elevados tanto de menas pobres como de minerales nuevos. En los últimos años, las tendencias en la metalurgia extractiva de metales preciosos y base se ha visto condicionadas por dos importantes hechos: la disminución en las leyes de los minerales y el impacto ambiental de las industrias mineras y metalúrgicas.

Es muy común que el mineral sea sometido a una serie de operaciones que incluyen etapas de tratamiento físico, tales como trituración, molienda, concentración; y, a etapas pirometalúrgicas que incluyen tostación, fusión y afino al fuego; o bien el tratamiento hidrometalúrgico a través de etapas de lixiviación, purificación y recuperación. La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia extractiva en el que los minerales, concentrados y otros materiales metálicos [Ballester, *et al.*] son tratados a través de métodos húmedos produciendo la disolución de alguno de sus componentes y su posterior recuperación a partir de la solución, normalmente en un rango de temperaturas comprendido entre 25 y 250°C. Esta técnica de trabajo es fácilmente adaptable a operaciones continuas a gran escala. Uno de sus campos de aplicación mejor definido es el tratamiento de minerales pobres, e incluso marginales, sin necesidad de transformar la gran cantidad de ganga inerte en el cual se encuentran ocluidos. Así mismo, se caracteriza por la posibilidad de elección de los reactantes entre una amplia gama de acuerdo a su naturaleza y, además, por el alto grado de control que se puede ejercer sobre las reacciones. Sin embargo, dichos métodos implican bajas velocidades de extracción [Marsden y House, 1992], pero a su vez, significan ahorro de energía y menor riesgo de originar fenómenos de corrosión.

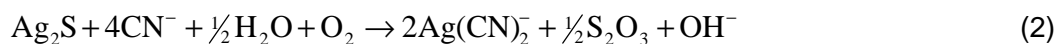
En la lixiviación de un metal o mineral, se requiere en la mayoría de los casos, la presencia tanto de un compuesto complejante, como de un oxidante para obtener una

velocidad de lixiviación aceptable. Solamente un número limitado de ligandos forman complejos de estabilidad suficiente para su uso en el proceso de lixiviación [Marsden y House, 1992]. 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 descripción general de las etapas de lixiviación y recuperación de metales preciosos.

2.1 PROCESO MERRILL-CROWE

Desde el desarrollo del proceso de cianuración/cementación con zinc, proceso Merrill-Crowe, a finales del siglo XIX, patentado por McArthur (1887) y los hermanos Forrest (1889), la hidrometalurgia cobró gran importancia en la extracción de oro y plata a partir de sus minerales. La cianuración en soluciones alcalinas, hasta hoy en día, es el proceso más ampliamente utilizado para el tratamiento de minerales primarios. El ión cianuro es reconocido como un poderoso lixivante de oro y plata, formando complejos ciano (CN⁻) muy estables con ambos metales [Hiskey y Atluri, 1988]. El mayor avance en el entendimiento de la química de la cianuración fue hecho por Kudryk y Kellog, quienes demostraron que la disolución de oro y plata en soluciones cianúricas con el burbujeo de oxígeno atmosférico es esencialmente para un proceso electroquímico. A continuación se muestra la estequiometría global [Fleming, 1992]:



Estos procesos consisten en reacciones de oxidación y reducción, produciéndose la oxidación del oro metálico al ión soluble (Ecuación 1) y la de azufre del estado (-II) al (+II)

(Ecuación 2), acompañado por la reducción del oxígeno en la superficie de la partícula de oro o en la de argentita (Ag_2S).

Aunque el mecanismo de la lixiviación de plata metálica también se efectúa mediante una reacción electroquímica con una estequiometría similar a la del oro, la estabilidad del complejo cianúrico de plata es menor ($\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $\log \beta_2 = 20.48$) que el complejo de oro ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$ $\log \beta_2 = 39.3$). Por lo anterior, la reacción es menos favorable, requiriéndose altas concentraciones de oxígeno y cianuro.

Para la recuperación de oro y plata de las soluciones de cianuro, en México se emplea usualmente el proceso de cementación con zinc, que consiste esencialmente en agregar polvo de zinc al licor de lixiviación, previamente deaerado. Al reducirse los iones de oro y plata se oxida el polvo de zinc y se forma tetracianuro de zinc de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



Después de la cementación, el precipitado metálico es retirado por filtración y fundido en un horno de calcinación, donde el exceso de zinc se convierte a óxido de zinc.

La cianuración resultó ser simple, eficiente y de bajo costo [Fleming, 1992], elevándose 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. Una importante ventaja de que la lixiviación se realice

bajo condiciones alcalinas es que la disolución de metales base como el cobre, zinc y níquel es disminuido sustancialmente.

Sin embargo, la cianuración tiene diversos inconvenientes, como la baja eficiencia de recuperación en minerales con alto contenido de sulfuros o de arcillas, por el consumo excesivo de oxígeno y cianuro. Además, la velocidad de cianuración es relativamente lenta. 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 aproximadamente 50 años, se han comenzado a investigar nuevos agentes complejantes que compitan eficazmente con este proceso.

2.2 DISOLUCIÓN DE ORO Y PLATA EN SOLUCIONES DE TIOUREA

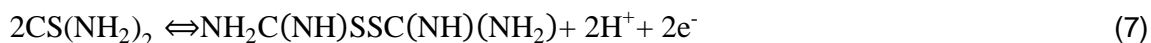
En años recientes, el creciente aumento de los precios de los metales preciosos y el incremento de minerales refractarios a la cianuración, provocaron la intensificación en la búsqueda de lixiviantes rápidos y capaces de disolver elevadas cantidades de metales preciosos [www.infomine.com]. Los lixiviantes más ampliamente estudiados a nivel laboratorio han sido tiosulfato, tiourea, tiocianato, amoníaco, cloruro, ioduro y bromuro, pero ninguno de ellos han sido aplicados a nivel comercial [Marsden y House,1992]. No obstante lo anterior, el sistema de tiourea es el que ha recibido mayor atención debido a su cinética rápida para la lixiviación de oro y plata [Hiskey y Atluri,1988], siendo hasta 10 veces mayor que la cianuración [Chen *et al.*,1980], aunado a su toxicidad menor comparada con la del cianuro [www.inchem.com].

La tiourea es un compuesto inorgánico estable en medio ácido [Hiskey, 1981; Poisot, 2006], que en solución acuosa reacciona con ciertos iones de los metales de transición para formar complejos catiónicos estables, siguiendo la reacción generalizada [Hiskey, 1981]:



donde Me es el metal, n la valencia del catión, Tu es una abreviación de tiourea y x es el número de moléculas de ligandos de tiourea, en el complejo. Las reacciones de tiourea con Au^+ y Ag^+ son de interés particular, aunque las reacciones con otros iones metálicos como plomo, zinc, cobre, hierro, etc., pueden causar un consumo excesivo de tiourea.

La principal desventaja del sistema de tiourea es la degradación de dicho reactivo. Se ha determinado que la estabilidad de la tiourea está relacionada directamente con el agente oxidante utilizado, siendo los más comúnmente utilizados disulfuro de formamidina [Groenewald, 1976; Preisler y Berger, 1946; Plaskin y Kozhukhova, 1941], peróxido de hidrógeno [Groenewald, 1976; Preisler y Berger, 1946; Plaskin y Kozhukhova, 1941], ión férrico [Groenewald, 1976; Plaskin y Kozhukhova, 1941] y oxígeno [Groenewald, 1976] para soluciones ácidas; mientras que el peróxido de sodio [Plaskin y Kozhukhova, 1941], sulfito de sodio [Chai, 1999; Wei y Chai, 1999] y silicato de sodio [Zhang *et al.*, 2006], son usados en medios alcalinos. El disulfuro formamidina (DSFA) se forma al oxidar parcialmente a la tiourea, mediante la siguiente reacción reversible [Preisler y Berger, 1946]:



La reacción de arriba tiene un potencial de oxidación de 0.42 V. A potenciales mayores, el DSFA se transforma (ó degrada) por reacciones irreversibles cuyo producto final es el azufre elemental. Se ha especulado que el DSFA es el agente oxidante real en la lixiviación [Groenewald, 1977]; por lo tanto, esta característica dual de la tiourea (oxidante-complejante) tiene la ventaja de disminuir la adición de otros compuestos que contaminarían la solución. Además, mediante el adecuado control del potencial redox de la solución, se minimiza la degradación de la tiourea. Se puede lograr lo anterior mediante un proceso electroquímico [López, 2002], abriéndose la posibilidad de recircular y regenerar la solución lixivante lo que conlleva a una importante disminución de los costos

operacionales y, en consecuencia, eliminando la principal desventaja que presentaba este sistema.

La lixiviación de minerales de baja ley en soluciones de tiourea se ha estudiado tanto en medio ácido como alcalina. Se ha demostrado termodinámicamente que la formación de DSFA es favorecido a pH = 2 en presencia de ácido sulfúrico [Poisot, 2006; Poisot *et al.*, 2008] y 25°C, presentándose descomposición a temperaturas superiores de 40°C [Hiskey y Atluri, 1988]. Con el fin de evitar la disolución de metales base contenidos en el mineral, recientemente se ha propuesto la disolución de oro en soluciones de tiourea en medio alcalino, adicionando sulfito de sodio (Na_2SO_3) a la solución para evitar la pasivación de la superficie de oro provocada por el azufre elemental generado por la degradación de tiourea [Zhang *et al.*, 2006]. Sin embargo este método contamina la solución, complicándose la siguiente etapa de recuperación de valores. Además, para disolver minerales refractarios (sulfurados o arcillosos) sería necesaria una etapa de pre tratamiento en medio ácido, como se realiza actualmente en la cianuración. Por lo anterior, la mejor opción ha sido utilizar la tiourea en medio ácido con la formación de DSFA por métodos electroquímicos [Girón *et al.*, 2003; Lapidus *et al.*, 2007; Lapidus *et al.*, 2008], para permitir la recirculación y utilizar directamente sobre minerales refractarios y concentrados.

2.3 RECUPERACIÓN DE VALORES DE SOLUCIONES DE TIOUREA

Como se mencionó anteriormente la recuperación de valores a partir de soluciones lixiviantes de tiourea ha sido poco estudiada; la técnica de recuperación mayormente considerada, por su semejanza con el proceso de cianuración, es la adsorción del complejo de oro (AuTu_2^+) sobre carbón activado [Dajun y Guanghui, 1992], obteniéndose mejores resultados utilizando carbón activado en pulpa [Zhang, 2004]. Se ha demostrado que la adsorción del complejo es mayor cuando la solución es ácida (pH = 1) con altas concentraciones de oro. Se alcanza equilibrio en 12 horas, siempre y cuando la concentración de tiourea se mantenga al mínimo, debido a que ésta compite con el

complejo de oro por los sitios activos del carbón. Sin embargo, el método presenta bajas eficiencias cuando el oro está en la presencia de otros iones metálicos, como de plata y cobre, situación que la limita en la práctica industrial.

Otra técnica empleada, aunque menos explorada, para la recuperación de oro de soluciones de tiourea ha sido la extracción por solventes, utilizando el ácido 19-23 alquiliminodimetilfosfónico como extractante [Songling *et al.*, 1993]; en presencia de Fe^{3+} , Cu^{2+} y Ag^+ , alcanzando 94.9% de extracción de oro después de dos etapas y del 98.1% después de cuatro etapas, para un pH inicial de 1.6, en tanto que los porcentajes de extracción de cobre(I), plata(I) y hierro(III) fueron de 0, 6 y 63%, respectivamente. Adicionalmente, la etapa de despojo de los iones metálicos de la fase orgánica con ácido sulfúrico, constó de dos etapas para obtener el 99.2% del oro. A partir de las soluciones concentradas se obtiene el oro metálico, por electrolisis.

Como es evidente, esta técnica añade varias etapas al proceso, lo cual incrementa costos.

También como alternativa de recuperación se ha utilizado la cementación de plata con polvo de aluminio [Teutli *et al.*, 1990] y la cementación de oro con acero dulce [Zhang *et al.*, 1996]. La cementación con aluminio sigue una cinética de primer orden obteniéndose, más del 95% de cementación de plata, utilizando un activador superficial (complejante de aluminio), siendo el mecanismo controlante la disolución del óxido de aluminio. No influye de manera importante la variación en la concentración de tiourea, pH y velocidad de agitación. Sin embargo, la cinética es afectada por la temperatura, la concentración de aluminio y complejante y por el tamaño de partícula del cementante. De igual forma, la cementación con hierro dulce sigue una cinética de primer orden, controlada por la difusión del complejo AuTu_2^+ a la superficie del acero dulce en presencia de Ag^+ , Fe^{2+} y Cu^{2+} , obteniéndose constantes de velocidad similares entre oro y plata. El cobre (II) disminuye hasta la mitad la velocidad de cementación debido a que éste forma una película pasiva sobre la superficie del acero. Sin embargo, este método trae implícitamente la contaminación de la solución por iones de aluminio y/o hierro y por ende, limita las posibilidades de recirculación de la solución lixivante, una vez recuperado los valores.

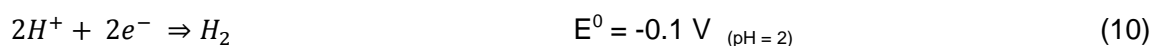
2.4 ELECTRODEPÓSITO

Como se aprecia de la discusión previa, tanto la adsorción sobre carbón activado como la cementación y la extracción por solventes involucran varias etapas de separación antes de obtener los metales preciosos en su forma metálica con un alto grado de pureza. Lo anterior provoca una importante elevación de costos debida a la adición de etapas. Entre los métodos propuestos, sobresale el de electrodeposición, en el que se obtienen altos porcentajes de recuperación en tiempos muy cortos [Girón *et al.*, 2003] y con el que se evita la contaminación de la solución por la adición de agentes externos. De esta manera, se podría recircular al proceso la mayoría del reactivo, y se reducen las etapas posteriores de refinamiento. Con el fin de disminuir las etapas en este proceso hidrometalúrgico, algunos investigadores han propuesto utilizar el electrodeposición directa de valores del licor de lixiviación, utilizando electrodos de oro [Juárez y Dutra, 2000].

La recuperación electrolítica de oro y plata a partir de soluciones de tiourea se representa por las siguientes reacciones:



siendo el potencial de reducción para oro de 0.38 V y de -0.03 V (vs . SHE) para plata. Sin embargo, la reacción de evolución de hidrógeno, ecuación (10), durante la electrodeposición de un metal o aleación tiene un importante efecto sobre la polarización y eficiencia del proceso, particularmente cuando ocurre en medio ácido.



De igual manera, la reducción de oxígeno siempre se encuentra presente en los procesos catódicos, afectando la eficiencia del depósito de metales, ecuación (11):



Se ha encontrado [Juárez, 2000], en pruebas de microelectrólisis usando un electrodo de oro, que el complejo $AuTu_2^+$ se adsorbe sobre la superficie del electrodo de oro facilitando la reducción. Sin embargo, al aumentar la concentración de tiourea, el potencial de reducción es desplazado hacia potenciales más negativos, hacia la zona de potenciales donde se presenta la evolución de hidrógeno. Se obtienen resultados similares con la variación en la concentración de DSFA en solución. Adicionalmente, con las pruebas galvanostáticas obtuvieron una eficiencia de corriente máxima de 4.4% utilizando como cátodo acero inoxidable AISI 304, cuando la concentración de oro ($AuTu_2^+$) es de $2.03 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($\cong 40 \text{ ppm}$). Asimismo, encontraron que tanto la concentración de tiourea como la densidad de corriente afectan el tamaño y forma de los núcleos de oro depositado, siendo los granos más pequeños cuando la concentración de tiourea y la densidad de corriente son bajas (0.0131 M y 0.025 mAcm^{-2}). Sin embargo, en dicha investigación no se estudió la influencia de la presencia de iones co-existentes en la solución. Recientemente se realizaron determinaciones de microelectrólisis para estudiar de manera preliminar el electrodepósito de plata a partir de soluciones de tiourea sobre diferentes sustratos (aluminio, carbón vítreo y acero inoxidable) [Girón *et al.*, 2003]. Se puso de manifiesto, que tanto el acero inoxidable como el carbón vítreo eran lo suficientemente inertes en el medio, presentando altos porcentajes de recuperación de plata a partir de una solución sintética; sin embargo, no se reportan eficiencias de corriente del proceso ni tampoco intervalos de potencial adecuado para el electrodepósito.

2.5 ANÁLISIS TERMODINÁMICO PARA LA REDUCCIÓN DE METALES Y ALEACIONES

Como ya se mencionó previamente, debido a que las soluciones diluidas de tiourea presentan una gran complejidad, es necesario contar con una herramienta teórica que permita predecir el comportamiento de este tipo de soluciones cuando contienen iones metálicos disueltos. Un estudio termodinámico de estas soluciones permite determinar la formación de complejos metálicos y de aleaciones, así como la predominancia de cada uno de ellos bajo diferentes condiciones de potencial y acidez de la solución; eso permite determinar teóricamente los potenciales de reducción de cada especie metálica, delimitando concretamente el intervalo de potencial en donde se produce el depósito selectivo de doré. A pesar de la importancia que presenta este tipo de estudios, hasta el momento únicamente se ha realizado un estudio termodinámico en donde se obtuvieron diagramas del tipo Potencial-pH (Pourbaix) para los sistemas de plata y oro en tiourea y ácido sulfúrico [Gaspar *et al.*, 1994]. Con base en ellos, se demostró que la estabilidad de ambos complejos solubles aumenta en la medida que se eleva la concentración de tiourea (del orden de 10^{-1} M). Sin embargo no se analizó la interacción con otros iones metálicos presentes, como cobre, hierro, plomo y zinc, e igualmente no se contempló la posibilidad de formación de aleaciones.

Igualmente en estudios a micro-escala; se han llevado a cabo utilizando electrodos de oro o plata, dependiendo del metal a depositar, en donde se analizó únicamente el efecto sobre la forma del depósito en función de la concentración de tiourea, el pH de solución y la temperatura [Urbanski *et al.*, 2000]. En las escasas pruebas galvanostáticas presentadas, los autores utilizaron acero inoxidable como electrodo, en las que reportaron bajas eficiencias de corriente aún a altas concentraciones de oro (propriadamente electrorecuperación) y sin considerar la interferencia de otros iones metálicos en solución. En el ámbito del electrodeposición a partir de soluciones diluidas, se han reportado [Girón *et al.*, 2003] pruebas galvanostáticas utilizando carbón vítreo reticular como cátodo y soluciones con iones plata; sin embargo, no se determinó el intervalo de potencial donde se efectuaba adecuadamente el depósito selectivo debido al exceso de corriente aplicada, provocando la probable formación de sulfuro de plata.

Debido a la escasez de información existente sobre el electrodepósito de metales preciosos a partir de soluciones de tiourea, en el presente trabajo se determinaron los potenciales de reducción de cada especie presente en la solución de tiourea por medio de pruebas de microelectrólisis tomando como base los potenciales termodinámicos encontrados previamente. Posteriormente, se propone determinar los factores que afectan la eficiencia del proceso mediante pruebas potencioestáticas de macroelectrólisis con el fin de identificar cada una de las especies que se están reduciendo y determinar si las reacciones secundarias afectan el depósito de oro y plata.

3. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el proceso de electrodeposición de oro y plata, a partir de soluciones sintéticas de tiourea que contienen otros iones metálicos (Cu, Pb, Fe, Zn), determinando los fenómenos químicos e hidrodinámicos que intervienen en la obtención de un depósito selectivo de los metales preciosos.

Objetivos particulares

- Realizar la especiación termodinámica en función de la concentración de iones metálicos presentes en la solución ácida de tiourea, y estimar los intervalos de potencial para la electrodeposición selectiva de los metales preciosos (doré).
- Seleccionar el sustrato que presente la menor interferencia con la solución y sea posible identificar la reducción de oro y plata.
- Encontrar el intervalo de potencial en donde se lleva a cabo el depósito selectivo de doré, evitando la formación de co-depósitos de cobre, hierro, plomo ó zinc, mediante estudios de microelectrólisis y con base en las predicciones termodinámicas
- Validar en un sistema de macroelectrólisis (reactor tipo filtro prensa), las condiciones energéticas, químicas e hidrodinámicas propicias para lograr un electrodeposición selectivo en presencia de impurezas metálicas.
- Comprobar la existencia de reacciones secundarias y determinar las mejores condiciones operacionales a las cuales su efecto sea disminuido y alcanzar la máxima eficiencia del proceso de reducción de oro y plata.

Con lo anterior se plantea la hipótesis general de este trabajo:

ES POSIBLE OBTENER DORÉ A PARTIR DE SOLUCIONES DILUIDAS DE TIOUREA EMPLEANDO UN REACTOR TIPO FILTRO PRENSA EN DONDE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DISMINUYEN AL MÍNIMO EL EFECTO DE LAS REACCIONES SECUNDARIAS CON EL FIN DE INCORPORARLO A UN SISTEMA ACOPLADO DE PRODUCCIÓN DE DSFA – DEPÓSITO DE DORÉ.

4. METODO EXPERIMENTAL

La baja eficiencia que se ha reportado en la electrodeposición de metales a partir de soluciones diluidas, ha estimulado a estudiar las reacciones secundarias inherentes a los procesos catódicos y determinar el grado en el afectan el proceso de electrodeposición. Con esto en mente, en este trabajo se propuso estudiar cada variable de operación para determinar bajo qué condiciones se logra disminuir el avance de estas reacciones; la estrategia empleada para alcanzar este objetivo se muestra en la Figura 2, en donde se expone la conexión entre el estudio termodinámico y las pruebas de micro y macroelectrólisis. Con los resultados, se determinaron las condiciones hidrodinámicas y energéticas necesarias para realizar el depósito con la mayor eficiencia.

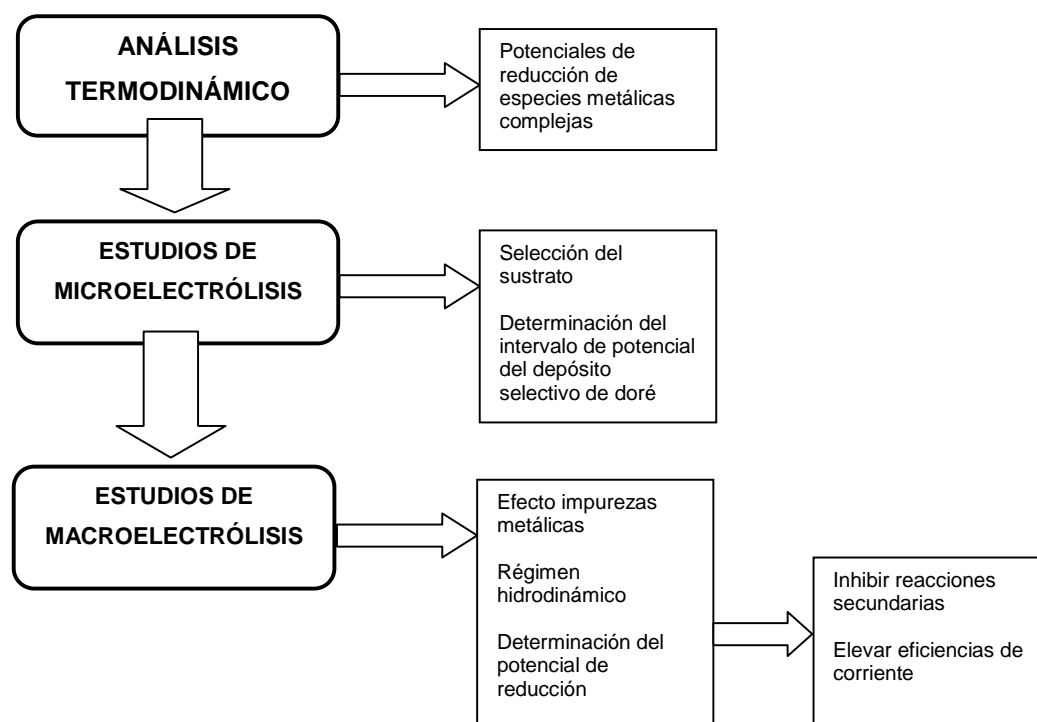


Figura 2. Esquema de la estrategia de investigación.

4.1 DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

La primera etapa fue elaborada con el uso del Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA©) [Puigdomenech, kemi.kth.se/medusa], cuyo algoritmo se basa en la minimización de energía libre de reacción reportado por Eriksson en 1979 [Eriksson, 1979]. Los datos introducidos para la formación de complejos, fueron tomados del Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes publicado por el National Institute of Standards and Technology [NIST, 2001] y algunos otros fueron recopilados de la literatura; los datos reunidos se complementaron con la base de datos del software Hydrochemical logK Database (HYDRA©). El programa MEDUSA© genera diagramas bidimensionales de tipo Pourbaix y de distribución de especies, teniendo como parámetros a especificar, la concentración de reactivos, los intervalos de acidez y potencial en los que existe cada una de las especies químicas, además de la fuerza iónica de las soluciones. 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.

4.2 MICROELECTRÓLISIS

En la etapa de microelectrólisis, se estudiaron tres materiales comercialmente viables, utilizados en este tipo de estudios: Acero Inoxidable 316, Titanio y Carbón Vítreo; de ellos se eligió el más adecuado para el electrodeposición de plata. Posteriormente, se determinó el intervalo de potencial donde se efectúa el depósito selectivo de oro y plata, y el efecto de la presencia de otros iones en la solución.

Es importante mencionar que los estudios de microelectrólisis se refieren a experimentos en donde el área superficial del electrodo no se ve modificada considerablemente al aplicar un potencial constante; esto es, que la concentración de las especies que participan en la reacción electroquímica permanece prácticamente inalterable a pesar de

que la perturbación aplicada dure largo tiempo. Esto significa que la corriente asociada a la reacción electroquímica sólo depende de la velocidad de transferencia de carga y de la difusión de las especies electro-activas. Lo anterior permite suponer condiciones límite semi infinitas para la difusión de las especies electro-activas, cuya concentración en la solución permanece constante e igual para todo tiempo.

Para estos estudios, se utilizó una celda electroquímica típica de tres electrodos, que es comúnmente empleada en la mayoría de los experimentos electroquímicos debido a que la resistencia de la solución (iR_s) puede ser elevada; en este tipo de arreglo la corriente pasa a través del electrodo de trabajo y del electrodo auxiliar o contraelectrodo, mientras que la diferencia de potencial impuesta se establece entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, por el que prácticamente no pasa corriente, por lo que el potencial del electrodo auxiliar se ajusta para mantener dicha diferencia de potencial.

Se utilizó electrodo de referencia de sulfatos ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$, $E' = 0.64 \text{ V vs. SHE}$), una barra de grafito como electrodo auxiliar y como electrodos de trabajo, discos planos con un área geométrica de 0.0804 cm^2 de titanio y de 0.19635 cm^2 para acero inoxidable 316 y carbón vítreo. Todas las soluciones fueron preparadas con agua des-ionizada ($18 \text{ M}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y reactivos de grado analítico. Los iones metálicos fueron agregados en forma de nitratos. Para la elección del sustrato se utilizaron tres soluciones con las siguientes composiciones: (soluciones sin iones metálicos) solución 1: 0.01M de ácido sulfúrico (H_2SO_4); solución 2: 0.2M de tiourea, 0.01M H_2SO_4 . Para las soluciones que contienen uno o más iones metálicos, se utilizaron las mismas condiciones de la solución 2 y la concentración de los iones fue la siguiente: 0.9271 mM Ag(I) (100 ppm), 0.0508 mM Au(I) (10 ppm), 3.1473 mM Cu(II) (200 ppm), 1.7906 mM Fe(III) (100 ppm), 0.0483 mM Pb(II) (10 ppm), 0.153 mM Zn(II) (10 ppm). La concentración de todas las especies metálicas se tomaron con base a la composición metálica determinada de un concentrado metálico de Fresnillo, de la compañía Peñoles [Girón *et al.*, 2003]. En los estudios de microelectrólisis donde están presentes más especies metálicas además de oro y plata, se realizó la determinación de los potenciales de reducción de plata, doré y de las especies reducibles en el intervalo de potencial estudiado.

Se utilizó un potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 conectado a una computadora provista con el software GPES (General Purpose Electrochemical System) para registrar y procesar los datos de potencial y corriente.

4.3 MACROELECTRÓLISIS

En las pruebas de macroelectrólisis se utilizó un reactor electroquímico tipo filtro prensa Electrocell AB [Walsh, 1982] (Figura 2a y 2b), el cual forma parte de un sistema por lotes con recirculación continua (Figura 3). Este tipo de reactor es ampliamente utilizado debido a su simplicidad y a que la distribución de corriente y potencial es bastante uniforme. El compartimiento anódico está constituido por un electrodo de carbón vítreo reticulado de 40 ppi ó de grafito, el material utilizado se indicará cuando se detallen las condiciones de las electrólisis realizadas; mientras que el catódico, por una placa de de grafito con un área de 44.66 cm^2 , o bien una placa de acero inoxidable AISI 316 de la misma área (el material utilizado será indicado en cada caso). Los compartimientos anódico y catódico fueron separados con una membrana catiónica de Ionac MA-7500. Se alimentaron las soluciones al reactor empleando una bomba peristáltica equipada con dos cabezales. Se utilizó como electrodo de referencia el de sulfatos. Los potenciales reportados en este trabajo están referidos al Electrodo Estándar de Hidrógeno (SHE por sus siglas en inglés).

Las electrólisis se efectuaron imponiendo el potencial especificado en cada experimento, con un potenciostato PARC 2263, tomándose muestras de la solución catódica en intervalos de tiempo regulares, de las que se cuantificó las concentraciones totales de metales (plata, oro, cobre, plomo, hierro y zinc) mediante absorción atómica con un equipo Varian SpectrAA 220FS.

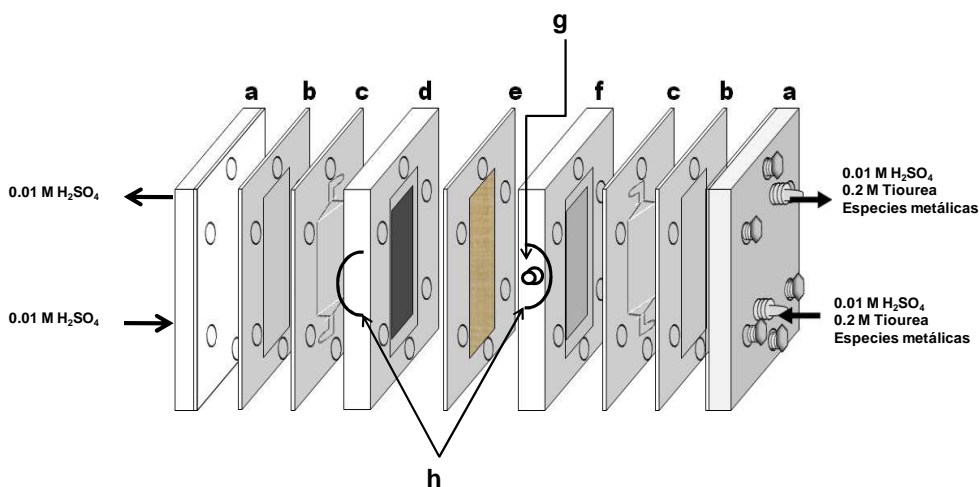


Figura 3. Reactor electroquímico tipo filtro prensa Electrocell AB. (a) tapas de acero inoxidable, (b) juntas de teflón, (c) distribuidores de flujo (teflón), (d) contra electrodo, (e) membrana Ionac MA - 7500, (f) electrodo de trabajo, (g) electrodo de referencia, h) contacto eléctrico.

Es importante señalar que el cambio en la concentración de metales durante la electrólisis, se efectúa por el paso de la solución de trabajo a través del reactor electroquímico. Sin embargo, durante un sólo paso, el cambio de concentración es muy pequeño, por lo que no es conveniente tomar las muestras a la entrada y salida del reactor. Los cambios son apreciables en el tanque de almacenamiento y por tal razón la toma de muestras se efectúa en esta parte del sistema, por lo tanto es posible considerar a este sistema como un reactor por lote con mezclado perfecto, en donde la concentración de las especies disminuye conforme avanza el tiempo de electrólisis, que se relaciona con la velocidad de depósito de cada especie metálica cuantificada (oro y plata) (Figura 4).

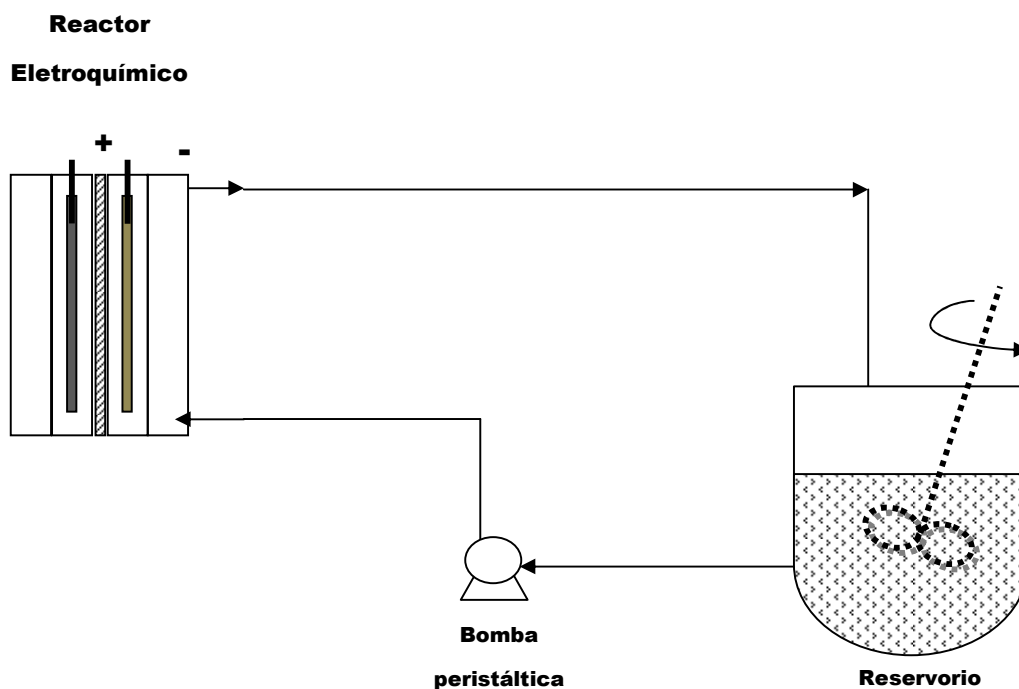


Figura 4. Esquema del sistema o proceso por lote compuesto por reactor electroquímico y reservorio de recirculación.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ESTUDIOS TERMODINÁMICOS

Para iniciar el estudio del depósito selectivo de metales preciosos (oro y plata), es necesario partir de una base sólida de conocimientos que permita predecir los intervalos de potencial en los que cada especie metálica se deposita, ya sea que éstas estén formando un complejo metálico soluble o bien se encuentren los iones libres en solución. Es importante mencionar que la molécula de tiourea forma complejos estables

únicamente con iones de oro, plata y cobre; mientras que, los iones de zinc (II), hierro (II) y plomo (II) se encuentran libres en solución [Poisot, 2006].

Mediante un estudio de la termodinámica de las soluciones ácidas de tiourea en presencia de iones oro(I), plata(I), cobre(I), hierro (II), plomo(II) y zinc(II), se definió el potencial de reducción teórico de cada una de las especies metálicas, así como del medio (reducción de protones y oxidación de agua). El uso del programa MEDUSA con los datos recopilados (constantes globales de complejación y de potenciales formales) 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 variable como la escala de cada uno de los dos ejes, por lo que se pueden obtener diagramas de zonas de predominio, de existencia-predominio, de tipo Pourbaix y de distribución de especies, entre otros. Asimismo, presenta la opción de realizar los cálculos para una fuerza iónica definida por el usuario.

5.1.1 REDUCCIÓN DE COMPLEJOS A ESPECIES METÁLICAS PURAS

En las Figuras 5 a 7, se presentan los diagramas de tipo Pourbaix, para las tres especies metálicas que forman complejos estables con tiourea, Ag(I), Au(I) y Cu(I). En el diagrama correspondiente a la especie de plata, Figura 5, se aprecian claramente dos potenciales diferentes para la reducción del par Ag(I)/Ag(0) prácticamente independientes del pH; uno de ellos, se debe a la formación de plata metálica a partir del complejo de plata más estable, $AgTu_3^+$, en aproximadamente -0.03 V. Sin embargo, hacia potenciales positivos, se presenta la reducción de la especie libre en solución en 0.63 V; este comportamiento se debe a que, conforme el potencial es más positivo, la tiourea se oxida hasta su completa degradación en potenciales superiores a 0.42 V [Preisler y Berger, 1946; Poisot, 2006]; por esta razón se observa que en los complejos de plata-tiourea, el número de ligandos disminuye hasta llegar al ión metálico libre en solución. Ocurre un comportamiento muy similar para la reducción del complejo de oro ($AuTu_2^+$) a oro metálico, Figura 6, con un potencial de reducción de 0.38 V; a diferencia de la plata, no se

observa la reducción de la especie libre en solución, Au(I) , debido a que el oro forma el hidróxido ($\text{AuOH}_{(aq)}$).

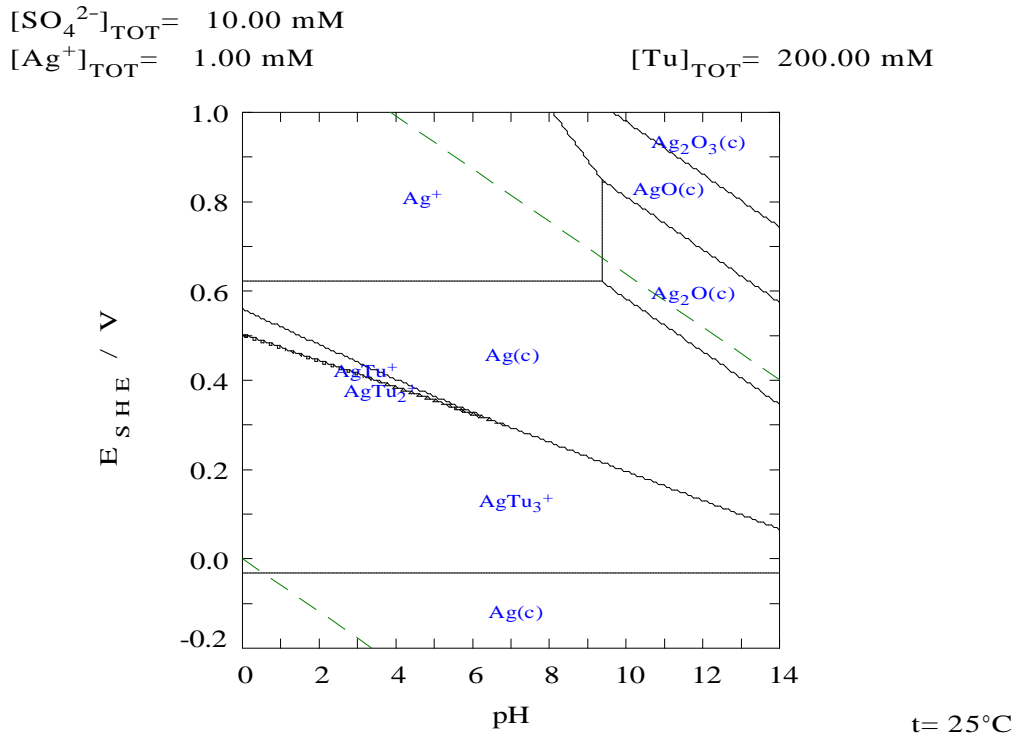


Figura 5. Diagrama de tipo pourbaix para una solución 0.2M de tiourea en 0.01M de sulfato y 100 ppm ($9.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) Ag(I) .

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

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

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

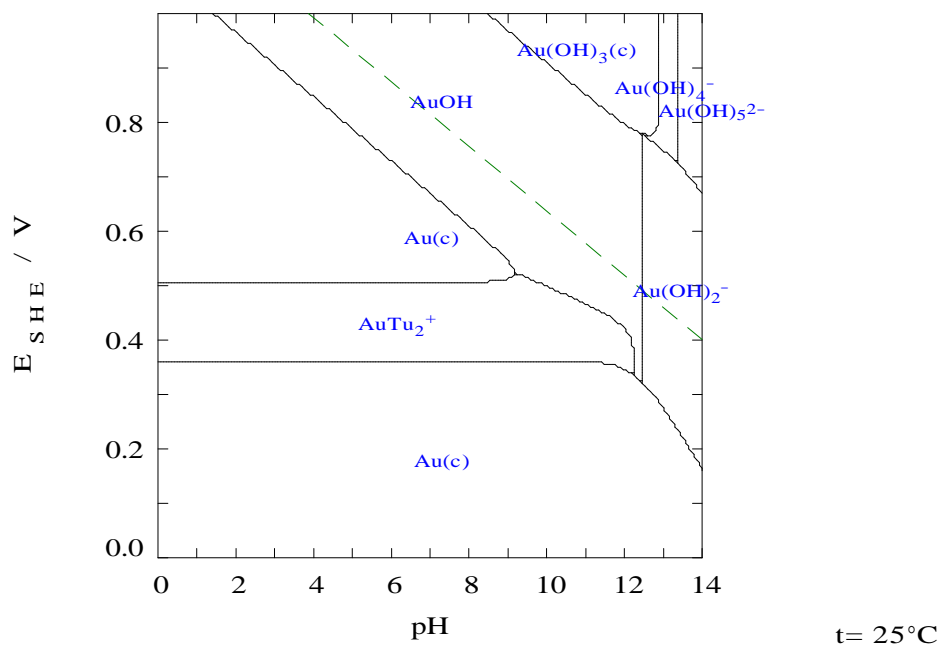


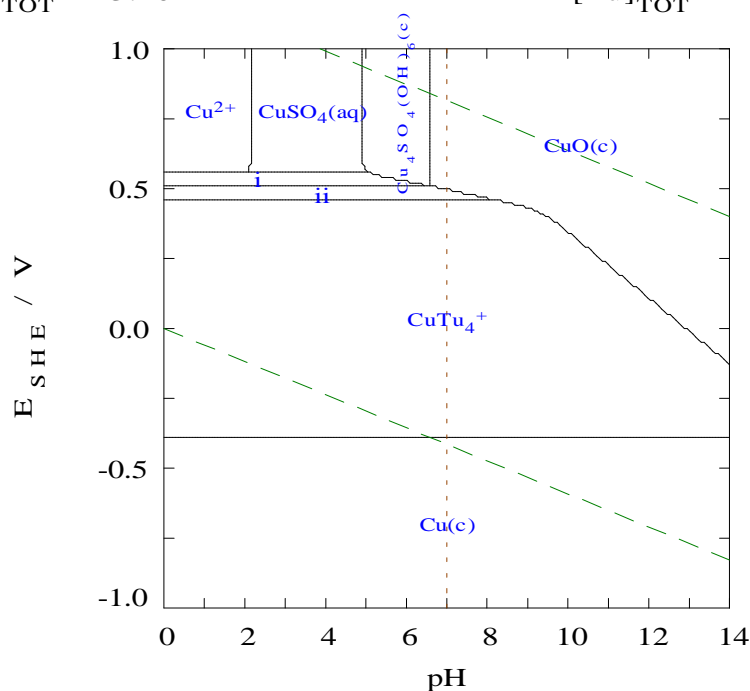
Figura 6. Diagrama de tipo Pourbaix para una solución 0.2M de tiourea en 0.01M de sulfato y 10 ppm ($5.08 \times 10^{-5} \text{ M}$) Ag(I).

Para el sistema Cu(I)/Cu(0), Figura 7, el comportamiento es muy similar a los casos anteriores. La zona de predominio de la especie CuTu_4^+ se ubica entre 0.46 y -0.39 V; hacia potenciales más negativos, se presenta la zona de la especie Cu(0) cuya frontera es independiente del pH de la solución; mientras que hacia potenciales más positivos, la tiourea se degrada rápidamente formándose los complejos metálicos con menor número de ligandos. Para valores más positivos de 0.55 V, el ión cuproso se oxida formando sulfatos y óxido de cobre en pH alcalinos, mientras que para valores menores que 2, el ión cúprico permanece libre en solución.

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

$$[\text{Cu}^+]_{\text{TOT}} = 3.10 \text{ mM}$$

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



$t = 25^\circ\text{C}$

Figura 7. Diagrama de tipo Pourbaix para una solución 0.2M de tiourea en 0.01M de sulfato y 200 ppm (3.10×10^{-3} M) Cu(I), i = CuTu_2^+ e ii = CuTu_3^+ .

Como se mencionó anteriormente, la tiourea únicamente forma complejos estables con Ag(I), Au(I) y Cu(I); mientras que, con el resto de las impurezas metálicas consideradas en este trabajo (Fe(II), Pb(II) y Zn(II)), la tiourea no tiene ninguna interacción (diagramas no presentados aquí). Sin embargo, la presencia de estas especies se debe a su disolución en medio ácido. En la Tabla 1, se presenta un resumen de los potenciales de reducción termodinámicos para las diferentes especies metálicas a un valor de pH = 2, extraídos de los diagramas de potencial-pH realizados con MEDUSA, para cada ión metálico.

Tabla 1. Resumen de los potenciales termodinámicos de reducción de especies metálicas complejas y libres en solución. La solución contiene 0.2M de tiourea a pH = 2 y las concentraciones de las especies especificadas a continuación.

CONCENTRACIÓN DEL IÓN (ppm)	COMPLEJO O IÓN LIBRE EN SOLUCIÓN	POTENCIAL DE REDUCCIÓN TERMODINÁMICO / V vs. SHE
~ 6	O_2/O^{-2}	1.1
10	$AuTu_2^+ / Au^0$	0.38
100	$AgTu_3^+ / Ag^0$	-0.03
10	H^+ / H_2	-0.1
10	Pb^{2+} / Pb^0	-0.26
200	$CuTu_4^+ / Cu^0$	-0.39
100	Fe^{2+} / Fe^0	-0.55
10	Zn^{2+} / Zn^0	-0.89

Debido a que la diferencia menor entre los potenciales de depósito, de los metales preciosos y la impureza es de más de 200 mV, es posible obtener, desde punto de vista termodinámico, el depósito selectivo de oro y plata (sin considerar la formación de co-depositos, ni aleaciones con las impurezas metálicas presentes en la solución). Sin embargo, la reacción de evolución de hidrógeno se localiza a un potencial de reducción muy cercano al de reducción de plata (a tan sólo 70 mV); por lo que se espera, en los experimentos de micro y macro electrólisis, que la reacción de reducción de protones sea una reacción acoplada inseparable al proceso de electrodeposición de oro y plata.

5.1.2 FORMACIÓN DE DORÉ

Debido a la cercanía entre los potenciales de reducción de oro y plata, es probable que durante su depósito se forme una aleación. En la literatura se han reportado valores de energía libre de formación para la aleación de oro-plata (doré), en diferentes composiciones (Hultren y Orr, 1963). En el presente trabajo, se consideró como primera aproximación, la formación de doré con una composición de con 95 y 5 % en mol de plata y oro, respectivamente, esta relación coincide con la relación de concentraciones en solución. En la Figura 8, se presenta un diagrama de distribución para las especies de oro, donde se considera la formación de la aleación oro-plata (doré). La formación del oro metálico inicia aproximadamente en 0.38 V con la consecuente disminución de la especie compleja de oro-tiourea. Hacia potenciales más negativos, a partir de 0.04 V se observa la formación de la aleación, aunque con una fracción que es sólo ligeramente más grande que la correspondiente al oro puro.

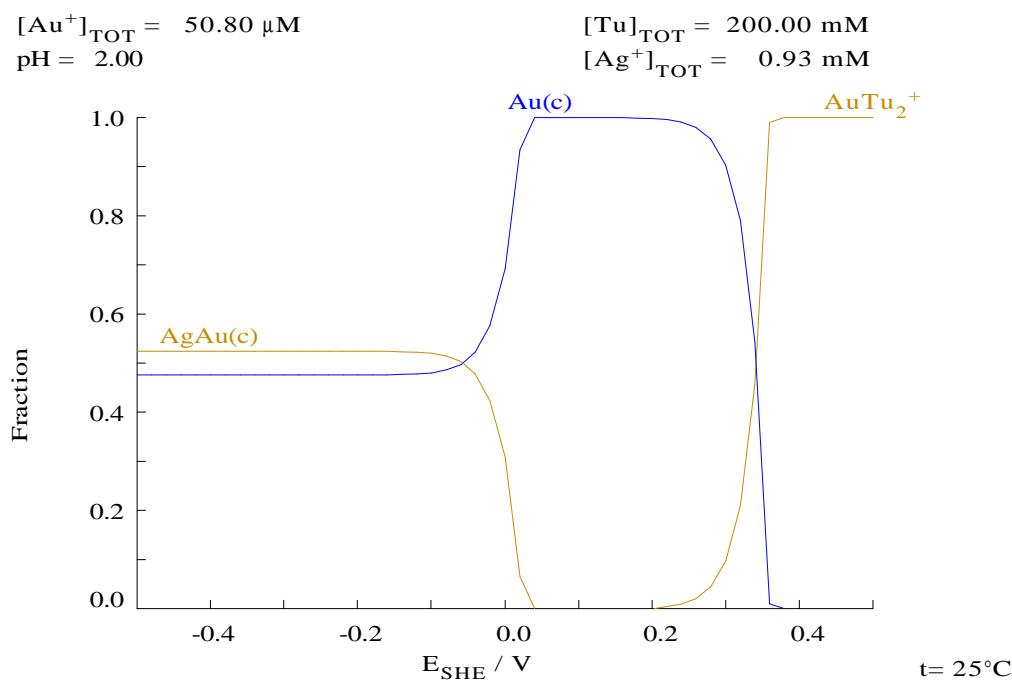


Figura 8. Diagrama de fracciones para una solución 0.2M de Tiourea en 0.01M de sulfato, 100 ppm (9.3×10^{-4}) Ag(I), 10 ppm (5.08×10^{-5}) Au(I), se muestra las fracciones de oro.

Por otro lado, en un diagrama similar pero para las fracciones de plata (Figura 9), se observa la reducción del complejo $AgTu_3^+$, directamente a la aleación sin formarse plata metálica pura, observándose que la aleación es la especie sólida predominante (para las especies de plata) cuando el potencial es más negativo de 0 V.

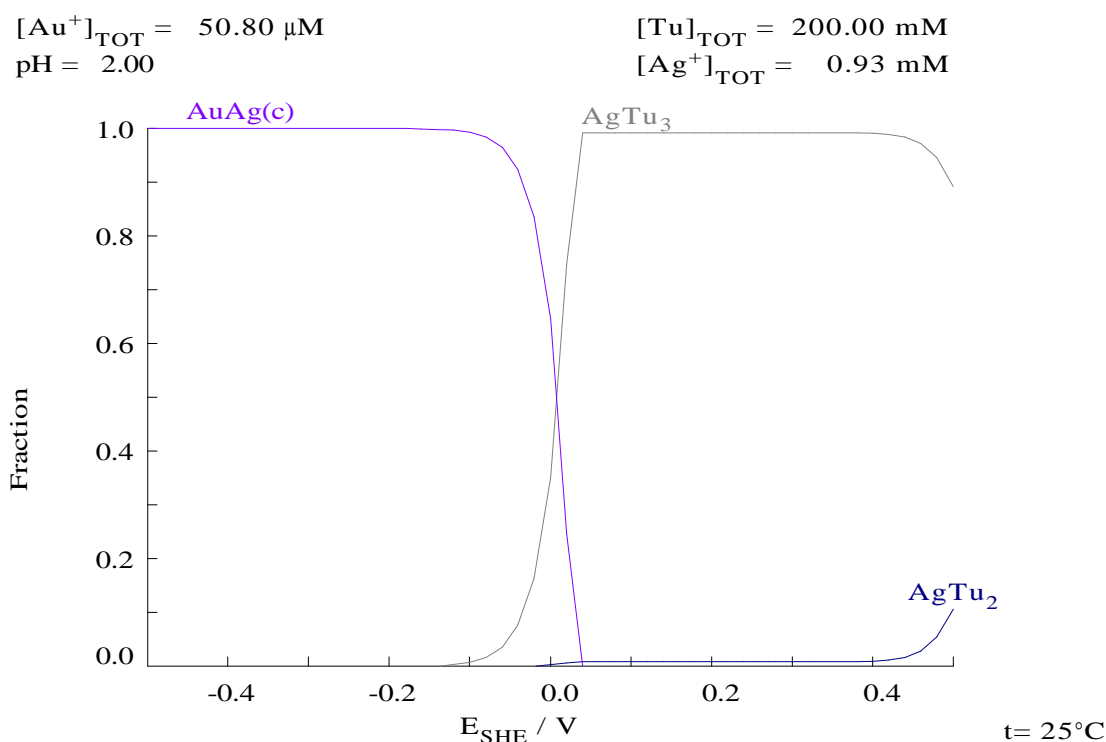


Figura 9. Diagrama de fracciones para una solución 0.2M de Tiourea en 0.01M de sulfato, 100 ppm (9.3×10^{-4})Ag(I), 10 ppm (5.08×10^{-5}) Au(I), se muestra las fracciones de plata.

Es importante resaltar que cuando coexisten en solución iones Au(I) y Ag(I), primero se presenta el depósito de oro puro (0.38 V) seguido por la formación de doré en 0.04 V, convirtiéndose en la especie predominante, sin observarse la reducción de plata pura. Esto se debe a que la plata se agota completamente para formar la aleación; mientras que, el oro al estar en exceso en solución, continúa depositándose como metal puro.

Este comportamiento es común en la formación de aleaciones normales, en las que su potencial de formación se ubica entre los potenciales de los metales puros.

Finalmente, es esencial enfatizar en este punto que los estudios termodinámicos no consideran los sobrepotenciales necesarios para la electrocristalización de los metales, sobre diferentes sustratos. Por esta razón, es necesario un estudio de microelectrólisis para complementar los resultados previos y determinar el efecto de iones co-existentes en la solución sobre el electrodepósito selectivo de doré. En dichos experimentos será posible identificar los intervalos de potencial experimentales en los cuales el depósito selectivo tenga lugar. Así mismo; en términos de eficiencia de corriente, es importante resaltar que los estudios termodinámicos tampoco consideran el desplazamiento de potencial para la reducción de protones, hacia potenciales más negativos, dependiendo del sustrato utilizado; por esa razón, es importante obtener dicha información de las pruebas de micro y macroelectrólisis; así mismo, será posible identificar la formación de aleaciones y se analizará su efecto en los resultados.

5.2 ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS

Para realizar un estudio apropiado del electrodepósito de metales, la primera etapa incluye estudios voltamperométricos cíclicos sobre diferentes materiales electrocatalíticos, en ausencia y presencia de Ag(I) , con el fin de determinar el material que presente la menor respuesta electroquímica en el intervalo de potencial en el que el proceso de electrodeposición de oro y plata se efectúa, y evitar que la cuantificación de los metales depositados sea alterada por procesos de reducción-oxidación propios del material.

Mientras que, la determinación de los intervalos de potencial donde se presenta el electrodepósito selectivo de doré (Ag-Au), se realizó mediante la técnica de despojo anódico (SV, por sus siglas en inglés).

La formación de una nueva fase sólida, como es la reducción de iones metálicos, usualmente involucra la formación de cristales (electrocristalización). La electrocristalización consiste en la formación electroquímica de una nueva fase metálica sobre un sustrato de diferente material por medio de una diferencia de potencial impuesta al electrodo. El proceso de la electrocristalización implica una serie de etapas sucesivas:

- La difusión de los iones en solución hacia la interfase,
- La reacción de electrodo (transferencia de carga)
- Pérdida parcial o total de la esfera de solvatación para constituirse en átomos adsorbidos (ad-átomos),
- Difusión superficial a lo largo de la superficie del electrodo (interfase),
- Formación de núcleos críticos de crecimiento debido a la agrupación de ad-átomos,
- Incorporación de los ad-átomos a la red del sustrato y desarrollo de las características morfológicas propias del depósito

La electrocristalización depende de que el sustrato posea cierto número de sitios activos susceptibles a la formación de núcleos metálicos en función del sobrepotencial de electrodo y la adsorción específica de especies que se encuentran en disolución.

La realización de cada etapa de electrocristalización supone el consumo de energía que se manifiesta en forma de picos de reducción y entrecruzamientos dentro de una voltamperometría cíclica, técnica utilizada para la determinación cualitativa de los intervalos de potencial en donde se efectúa el sembrado de núcleos; sin embargo, es difícil distinguir la contribución energética para cada uno de los pasos dentro de un pico de reducción.

Mientras que en el proceso anódico, la contribución energética se debe mayormente a la disolución electroquímica de la especie metálica depositada sobre la superficie del electrodo, cuando la concentración de especies complejantes se encuentra en exceso. Las contribuciones energéticas serán diferentes para cada complejo metálico, facilitando

la identificación de las zonas de potencial donde ocurre el depósito selectivo o bien el co-depósito de dos o más metales.

Debido a lo anterior, se empleó un método de cuantificación indirecto altamente sensible conocido como despojo anódico que consiste: en una etapa de concentración (pre-electrólisis o deposición catódica), en el cual el ión metálico se reduce sobre la superficie del cátodo a un potencial controlado durante cierto período de tiempo; y una segunda en donde se realiza la disolución anódica o proceso de despojo, en el cual el metal es oxidado mediante el barrido voltamperométrico obteniéndose picos anódicos cuya área es proporcional a la masa de la especie metálica previamente depositada. Por medio de esta técnica, es posible cuantificar concentraciones de iones metálicos muy diluidas, en el intervalo de 10^{-6} y 10^{-9} M, ver Anexo 1 para mayor detalle.

5.2.1 SELECCIÓN DEL SUSTRATO

La elección del material de electrodo es dictaminado por la resistencia a la corrosión, bajo sobrepotencial para la reacción de interés y alto para la evolución de hidrógeno con el fin de obtener eficiencias de corriente cercanas al 100%, que se traduce en disminución de costo en energía eléctrica; adicionalmente se considera el costo del material del electrodo. El acero inoxidable es el material más económico usado como cátodo; sin embargo, el sobrepotencial para la evolución de hidrógeno es considerable para densidades de corriente usadas comúnmente. Los electrodos de titanio han sido introducidos principalmente como ánodos, mostrando excelente estabilidad y resistencia a la corrosión en medio ácido. Mientras que el carbón ha sido utilizado en la industria del cloro-sosa por el alto sobrepotencial que presenta para la evolución de hidrógeno, presenta prácticamente nula interacción con los electrólitos y una excelente conductividad eléctrica.

Tabla 2. Resumen de las características más relevantes de cada material para los propósitos del presente trabajo.

MATERIAL	CONDUCTIVIDAD	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	COSTO
Acero inoxidable 316	3×10^6 S/m	Elevada resistencia a la corrosión	Bajo
Carbón vítreo	61×10^3 S/m	Elevada resistencia a la corrosión Inerte para la reducción de hidrógeno	Intermedio
Titanio	$2,38 \times 10^6$ S/m	Resistente a ciertos tipos de corrosión	Alto

5.2.1.1 ELECTROACTIVIDAD ELECTRODO DE TITANIO

Para evaluar la actividad electroquímica del electrodo de titanio, se realizó un estudio voltamperométrico utilizando tres diferentes soluciones, con el fin de determinar interacciones químicas entre la solución y el sustrato; todas las voltamperometrías iniciaron en dirección catódica. Primero, se realizaron voltamperometrías para una solución de H_2SO_4 0.01M, Figura 10(a), en donde se aprecia un pico de oxidación de gran magnitud, que no es comparable con la magnitud del proceso catódico, esto se debe probablemente a que la solución ácida disuelve el óxido de titanio que se encuentra sobre la superficie del electrodo, formándola nuevamente en el barrido anódico, hasta el punto en que la superficie se encuentra saturada de óxido, provocando la pasivación del electrodo. Cuando la solución además contiene tiourea, Figura 10(b), se observa una importante disminución de corriente, debido a la probablemente adsorción de las moléculas de tiourea sobre la superficie del electrodo, disminuyendo considerablemente la disolución del óxido de titanio. No obstante, el óxido presente en la superficie del electrodo provoca baja conductividad, disminuyendo considerablemente la reducción de la especie metálica, Figura 10c (recuadro), y en consecuencia obteniendo un pico de oxidación de la especie metálica, 10(c)I, menor que el pico correspondiente a la formación del óxido de titanio, 10(c)II.

Este material fue descartado para el estudio propuesto, debido a que el óxido de la superficie (formado por el oxígeno del aire) lo convierte en un material poco conductor

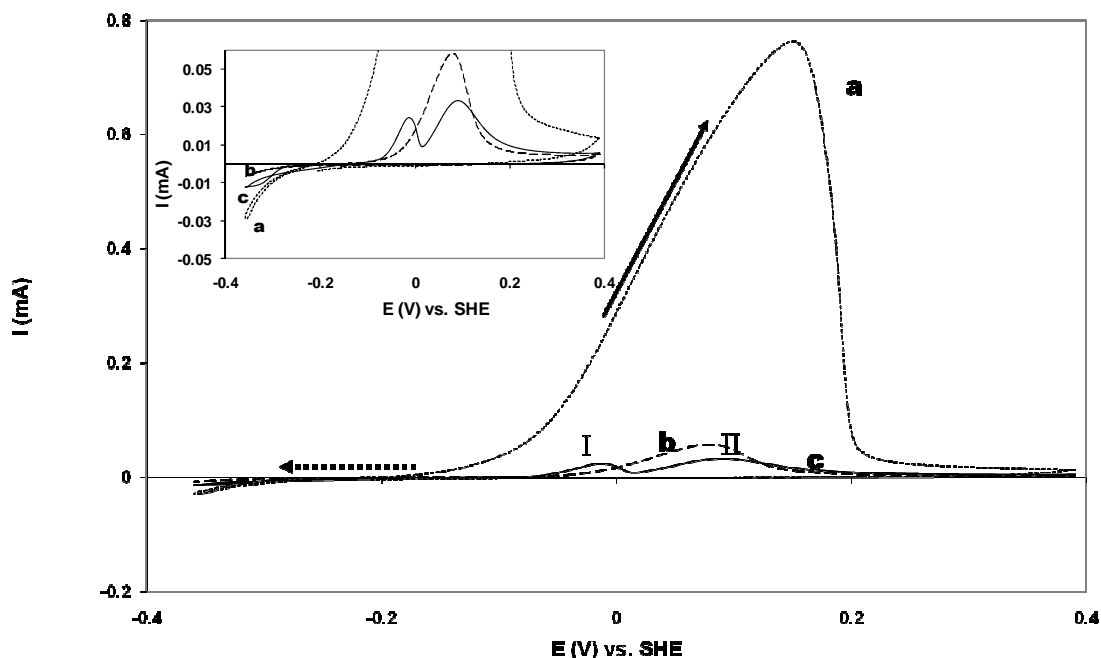


Figura 10. Voltamperogramas cíclicos ($v=20$ mV/s) representativos, obtenidos sobre un electrodo de titanio (Área = 0.0804 cm²), iniciando el barrido en dirección catódica. Todas las soluciones contienen H₂SO₄ a pH=2, y otras especies químicas (a) solución de ácido, (b) 0.2 M de tiourea, (c) 0.2M de tiourea y 0.001M (100 ppm) Ag (I).

5.2.1.2 ELECTROACTIVIDAD ELECTRODO DE ACERO INOXIDABLE TIPO 316

Trabajando de manera similar, se analizó la respuesta electroquímica del electrodo de acero inoxidable 316, bajo idénticas condiciones y con las mismas soluciones que el caso anterior. Como se observa en la Figura 11, la respuesta voltamperométrica del acero inoxidable es similar a la mostrada por el electrodo de titanio, excepto que en este caso el pico de mayor magnitud se presenta cuando la solución contiene tiourea, Figura 11(b), debido probablemente a la oxidación de tiourea adsorbida sobre la superficie del electrodo. A diferencia que con el electrodo de titanio, la capa protectora del acero

inoxidable (óxido de cromo) se disuelve en medio ácido, produciendo un pico de oxidación de menor magnitud, Figura 11(a), que en presencia de tiourea. En la Figura 11(c), se observan nuevamente dos picos de oxidación (I y II) pero mejor definidos, correspondientes, a la redisolución de plata, pico I; y a la probable oxidación simultánea de cromo y tiourea, pico II. La mayor diferencia entre la respuesta electroquímica en titanio y acero inoxidable 316, se presenta en la altura de los picos; puede apreciarse que el pico correspondiente a disolución de plata metálica sobre titanio es aproximadamente de 0.03 mA, mientras que sobre acero inoxidable es de alrededor de 0.07 mA. Lo anterior indica que el acero inoxidable es mejor conductor que el titanio; además, la capa protectora del acero inoxidable (óxido de cromo), se disuelve menos en el medio de ácido sulfúrico. El inconveniente importante para este material es que probablemente se oxide una importante cantidad de tiourea en el proceso anódico. Sin embargo, para la determinación del intervalo de potencial, que es el principal propósito del estudio de microelectrólisis, por medio de la técnica de despojo anódico, este material es poco apropiado.

No obstante, por ser un material considerado apto en el proceso comercial [Poisot, 2008], se volverá a retomar en los experimentos de macroelectrólisis, donde solamente se aplican potenciales de reducción.

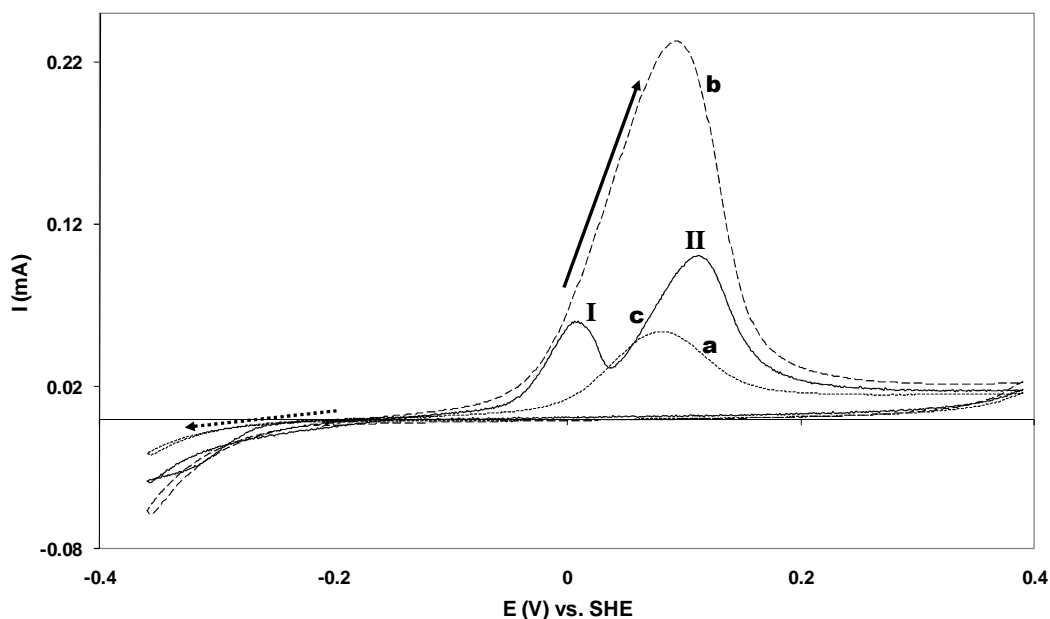


Figura 11. Voltamperogramas cíclicos ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de acero inoxidable 316 ($A = 0.1963$ cm²), iniciando el barrido en dirección catódica. Todas las soluciones contienen H₂SO₄ a pH=2, y otras especies químicas (a) solución de ácido, (b) 0.2 M de tiourea, (c) 0.2M de tiourea y 0.001M (100 ppm) Ag (I).

5.2.1.3 ELECTROACTIVIDAD DEL ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO

Siguiendo un procedimiento análogo para el electrodo de carbón vítreo, en la Figura 12(a) y (b) se presentan los voltamperogramas para la solución ácida y la solución con tiourea, en los cuales no se aprecia ninguna respuesta redox importante. Sin embargo, el voltamperograma correspondiente a la solución con plata, Figura 12(c), presenta un pico de oxidación fino característico de la oxidación de una especie metálica, en este caso podría ser plata metálica. En contraste, con los comportamientos observados para titanio y acero inoxidable, los procesos electroquímicos entre el sustrato y la solución electrolítica no aparecen en el mismo intervalo de potencial que el del ión metálico en solución.

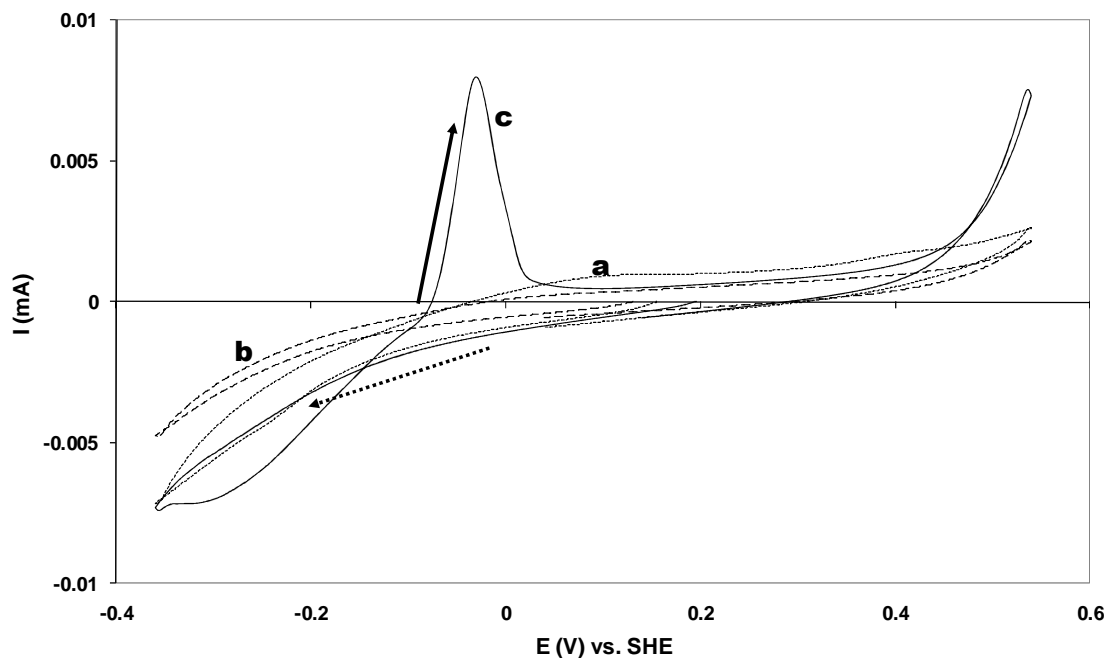


Figura 12. Voltamperogramas cíclicos ($v=20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²), iniciando el barrido en dirección catódica. Todas las soluciones contienen H₂SO₄ a pH=2, y otras especies químicas (a) solución de ácido, (b) 0.2 M de tiourea, (c) 0.2M de tiourea y 0.001M (100 ppm) Ag (I).

En conclusión, de los voltamperogramas expuestos en las Figuras 10 a 12 puede afirmarse que el electrodo de titanio es menos conductor que los otros materiales analizados, resultando inadecuado para el estudio de microelectrólisis, donde se determinarán los intervalos de potencial a los cuales se efectúa el depósito selectivo de doré. En cambio los electrodos de acero inoxidable 316 y carbón vítreo son suficientemente conductores, distinguiéndose procesos óxido-reductivos de plata (I). A pesar de que el acero inoxidable presenta el inconveniente de oxidar considerablemente a la tiourea, en los experimentos de electrólisis donde se impone un potencial reductor, no se presentará la oxidación de ésta, teniendo la posibilidad de emplearlo en las siguientes pruebas de macroelectrólisis y corroborar esta hipótesis. No obstante, las pruebas de macroelectrólisis dependen del o los potenciales de reducción adecuados para la reducción de metales preciosos. De estos resultados de microelectrólisis se concluye que el electrodo de carbón vítreo es adecuado para el estudio de despojo anódico, debido a

que no muestra interacción electroquímica con el electrolito que podría interferir con dicho estudio.

5.2.2 DETERMINACIÓN DEL INTERVALO DE POTENCIAL DONDE SE EFECTÚA EL ELECTRODÉPOSITO SELECTIVO DE ORO Y PLATA

Hasta este punto, se determinó que el electrodo más adecuado para determinar el intervalo de potencial de electrodeposición de metales preciosos, es el carbón vítreo. Con esto en mente, se empleó la técnica de despojo anódico, donde se integra el área de los picos de oxidación para obtener cargas anódicas que se grafican en función del potencial de depósito o bien, del potencial de inversión. Las graficas obtenidas son correlaciones lineales cuya pendiente representa la cantidad de especie metálica disuelta en el despojo anódico que había sido depositada en la etapa anterior por medio de pulsos potencioestáticos. Un cambio de pendiente revela que el proceso de deposición es diferente; cuando la pendiente es mayor, indica que se está depositando otra especie presente en solución; mientras que, cuando la pendiente es menor, se está efectuando además la reducción del medio. De las pendientes obtenidas para el depósito de plata sola y en presencia de otros iones metálicos (oro, cobre, plomo, hierro y zinc), se determinaron los intervalos de potencial en donde se efectúa el depósito de plata pura y doré, así como el co-depósito de alguna otra especie. La diferencia entre la formación de una aleación o un de un co-depósito radica en que, la aleación está constituida por una solución sólida de dos o más especies cuyas propiedades fisicoquímicas son diferentes a las de las especies puras; en cambio, en el co-depósito, las especies participantes conservan sus propiedades fisicoquímicas individuales.

La electrodeposición de metales a partir de los licores de lixiviación, con o sin tratamiento previo de purificación, es el proceso de recuperación que cuantitativamente tiene más importancia en hidrometalurgia. Su campo de aplicación incluye a un gran número de metales que van desde los más nobles, como el oro, a los más activos, como el manganeso.

Entre los principales factores que afectan la recuperación de iones metálicos se encuentra *el potencial de reducción*. La ecuación 13 describe la ley de Nernst para la reducción de una especie compleja:

$$E_{M^{n+}/M^0} = E_{M^{n+}/M^0}^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[ML_q^{(n-pq)}]}{[L^{(p-)}]^q} - \frac{0.06}{n} \log \beta_q \quad (12)$$

Donde

E_{M^{n+}/M^0} = Potencial de depósito de la especie metálica M^{n+}

E_{M^{n+}/M^0}^0 = Potencial estándar de depósito de la especie metálica M^{n+}

n = Número de electrones intercambiados en el proceso de depósito

q = número de ligantes

$[ML_q^{(n-pq)}]$ = Concentración de la especie metálica M^{n+} complejada con q ligantes

$[L^{(p-)}]^q$ = Concentración del ligante L^{p-}

β_q = Constante de complejación dada para el equilibrio de la especie metálica complejada

$[ML_q^{(n-pq)}]$

El depósito de la primera capa del metal en un electrodo inerte, ocurre a un potencial más negativo que el necesario para reducir el ion M^{n+} sobre un electrodo del mismo metal (M). Esta diferencia de potencial se conoce como sobrepotencial de electrocristalización y representa la energía necesaria para formar un núcleo estable.

Para llevar a cabo un depósito selectivo de un metal $M_1(I)/M_1$ con respecto a otro metal $M_2(I)/M_2$, es necesario que los potenciales estándares E^0 de los procesos M_1 y M_2 sean diferentes por lo menos 180 mV, siempre y cuando no se formen aleaciones de ambos

metales. Sin embargo, debido a que los sobrepotenciales de electrocristalización son diferentes para cada metal, esta aproximación teórica no es aplicable. Por lo anterior es necesario un estudio experimental que permita determinar la condición del depósito electroquímico selectivo, y en su caso, la formación de aleaciones. Para evitar condiciones en donde no es posible distinguir las contribuciones de cinética electroquímica y de transferencia de masa; este tipo de estudios experimentales se llevan a cabo en condiciones de microelectrólisis.

Las predicciones termodinámicas para los depósitos de cada especie metálica presente en solución, se resumen en la Tabla 1; sin embargo, estos potenciales de reducción teóricos no consideran las contribuciones cinéticas. El estudio de microelectrólisis que se presenta a continuación permite evaluar dichas contribuciones.

La determinación de los potenciales de electrodeposición de cada especie metálica se realizó mediante pulsos potencioestáticos, que consistieron en imponer un potencial de reducción durante 15 segundos para una solución que contiene 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico con 100 ppm Ag(I), utilizando un electrodo de carbón vítreo; inmediatamente después se efectuó un barrido voltamperométrico lineal con una velocidad de barrido de 20 mV/s para obtener la respuesta anódica del metal oxidado, como se muestra esquemáticamente en la Figura 13. Para este análisis, se evaluó el área bajo la curva de los picos de oxidación (Q_a) de las respuestas voltamperométricas obtenidas para soluciones que contienen desde uno hasta tres iones metálicos y se graficaron como una función de los respectivos potenciales de depósito (E_{dep}).

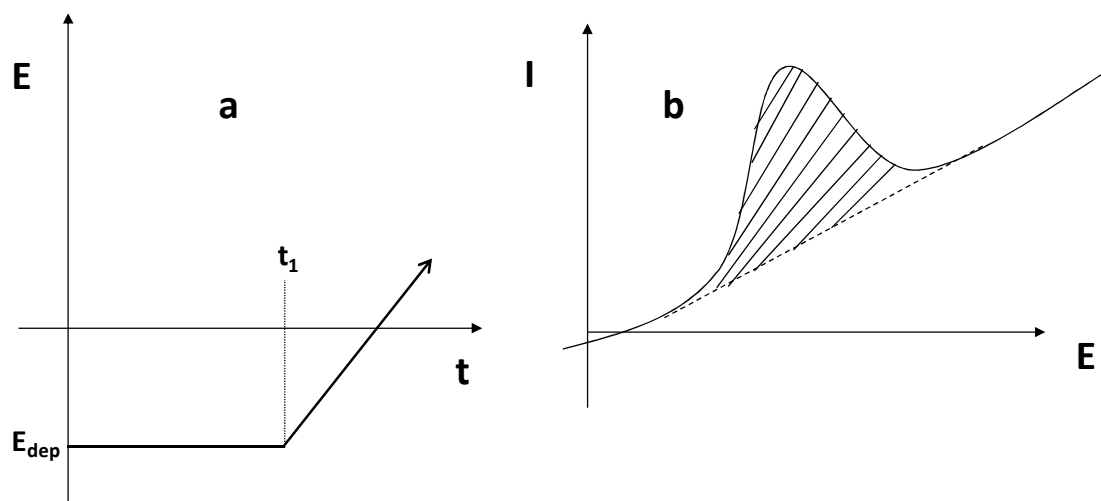


Figura 13. Esquema de la perturbación impuesta a la solución, a) pulso potencioestático, b) respuesta característica a la aplicación del barrido en sentido positivo de potencial.

En la Figura 14, se muestran las respuestas voltamperométricas realizados a diferentes potenciales de depósito (E_{dep}). Se observa un pico de oxidación para valores de E_{dep} más negativos de -0.36V , donde la magnitud (corriente) aumenta conforme el potencial es más negativo. Para potenciales más negativos de -0.760V , la magnitud de la corriente comienza a decrecer, que es donde inicia la reducción de protones. Es importante hacer notar que todos los voltamperogramas cruzan en un mismo valor potencial, $E_{\text{cruce}} = -0.154\text{V}$, que corresponde al potencial en donde se encuentran en equilibrio la especie oxidada y reducida ($\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$) cuando se depositan sobre carbón vítreo. Este potencial de cruce es una característica que define a cada sistema.

La variación del área bajo la curva del pico de oxidación, con respecto al potencial de depósito (E_{dep}) se muestra en la Figura 15, donde se pueden observar tres correlaciones lineales, las cuales se asocian a la velocidad de depósito de las especies metálicas. Considerando la composición de la solución, la forma afilada del pico y las correlaciones lineales, este comportamiento puede atribuirse a la redisolución de la plata depositada. La primer pendiente ($m = -1.1\text{ C V}^{-1}\text{m}^{-2}$) inicia en $E_{\text{dep}} = -0.360\text{V}$ que corresponde al potencial

donde comienza a depositarse la plata, mientras que la segunda de menor magnitud ($m = -0.2 \text{ C V}^{-1}\text{m}^{-2}$) comienza en $E_{\text{dep}} = -0.610 \text{ V}$, se debe a la oxidación de una menor cantidad de plata depositada. Este comportamiento se debe a que a potenciales superiores a -0.610 V existe competencia entre la reducción de Ag(I) y la reducción de hidrógeno, es decir, el proceso comienza a ser limitado por la transferencia de masa. Para potenciales más negativos de -0.790 V , la pendiente es prácticamente constante indicando que a pesar de estar suministrando más electrones, el proceso es completamente controlado por la transferencia de masa, presentándose únicamente la reducción de protones.

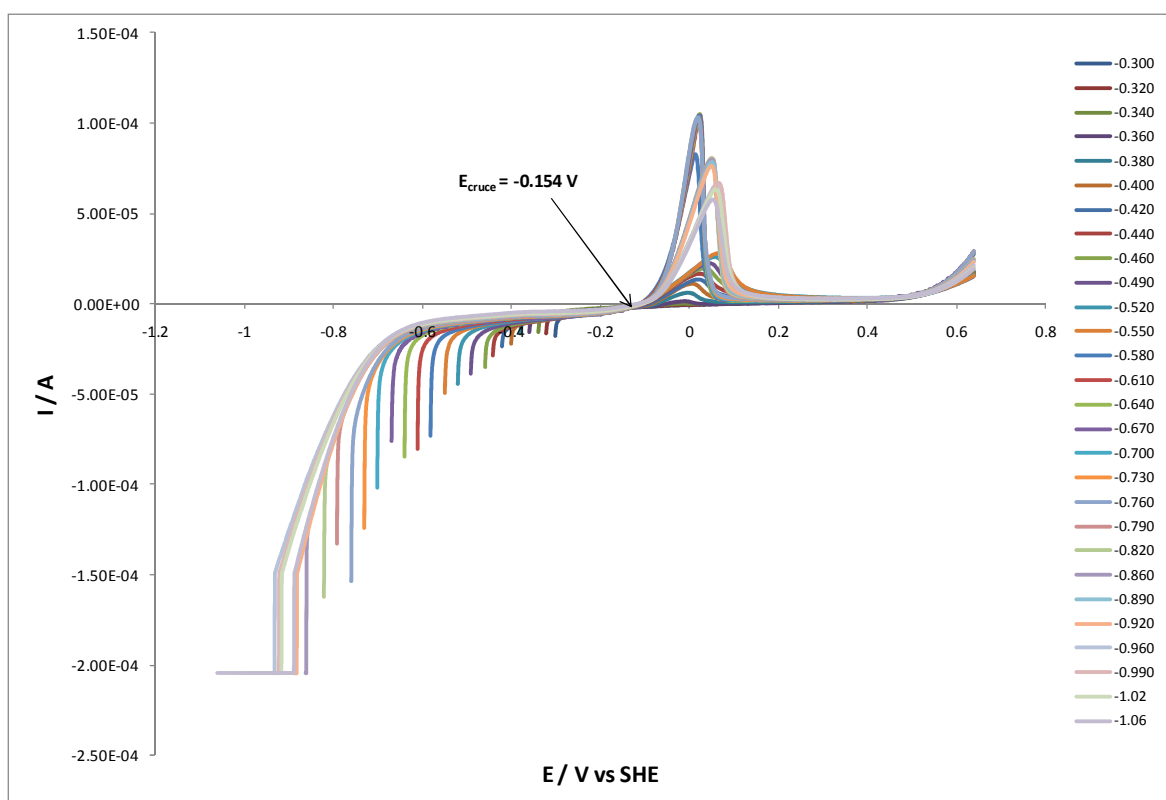


Figura 14. Voltamperogramas lineales ($v = 20 \text{ mV/s}$), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963 \text{ cm}^2$) iniciando el barrido inmediatamente después de haber aplicado el pulso de potencial negativo. La solución contiene 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico y 100 ppm Ag(I) .

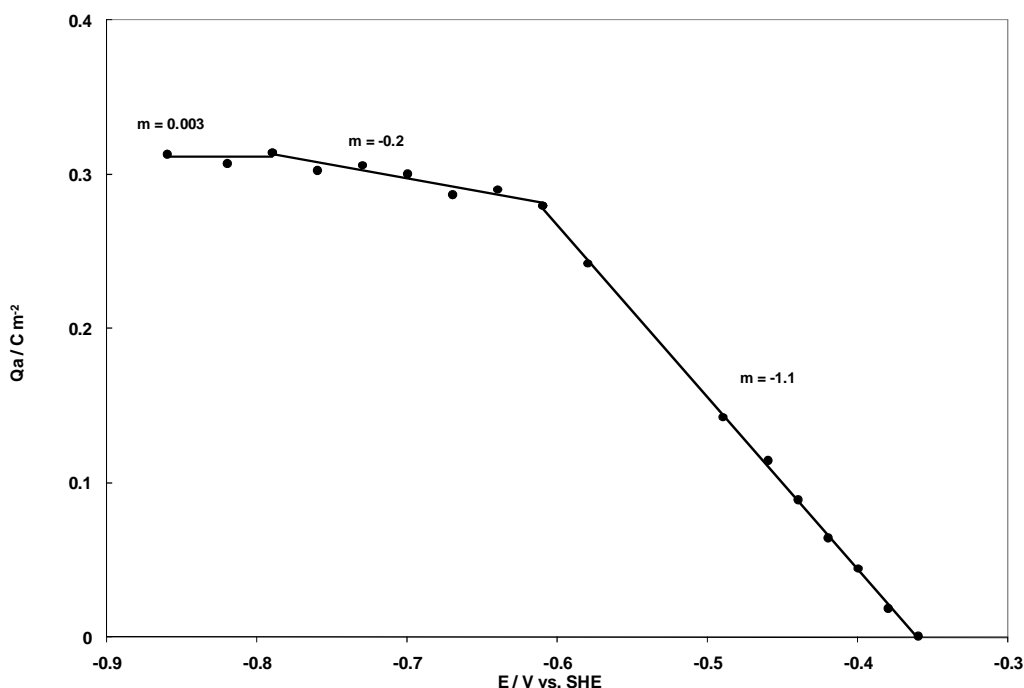


Figura 15. Cambio de las cargas anódicas (Q_a) asociadas a los picos de oxidación como función de los potenciales de depósito (E_{dep}) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones de 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico y 100 ppm Ag(I).

La adición de 10 ppm Au(I), a la solución que contiene plata (Figura 16), ocasiona que la reducción de las especies metálicas se inicie a un potencial 125 mV más positivo que en ausencia de Au(I), observándose únicamente un pico de oxidación. Lo anterior pone de manifiesto la formación de la aleación oro – plata (doré). Al igual que en caso anterior, es posible distinguir un valor de potencial en el que cruzan todos los voltamperogramas ($E_{cruce} = -0.126$ V), que corresponde al potencial de equilibrio de las especies Ag(I)Au(I) y doré depositado sobre carbón vítreo. En la correspondiente curva Q_a se aprecia una correlación lineal (Figura 17) con una pendiente de -1.6 C V⁻¹m⁻², que corresponde a una velocidad de depósito 30% mayor que la encontrada cuando sólo se tiene plata en solución. Debido a que la cantidad de Au(I) añadida a la solución es muy pequeña (10 ppm) en comparación con la de plata (100 ppm); este proceso no puede ser atribuido a la redisolución de oro metálico solamente; ni puede ser asignado a la oxidación de plata pura ya que ésta es más lenta y tiene lugar a potenciales más negativos; este comportamiento se debe presumiblemente a que el oro depositado previamente cataliza la reducción de

plata, promoviendo la formación de la aleación depositada sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo. Para potenciales más negativos de -0.330 V , comienza a ser más importante la reducción de protones, disminuyendo la pendiente hasta $-0.4\text{ V}^{-1}\text{m}^{-2}$; siendo la reducción del medio la reacción predominante para potenciales superiores a -0.690 V .

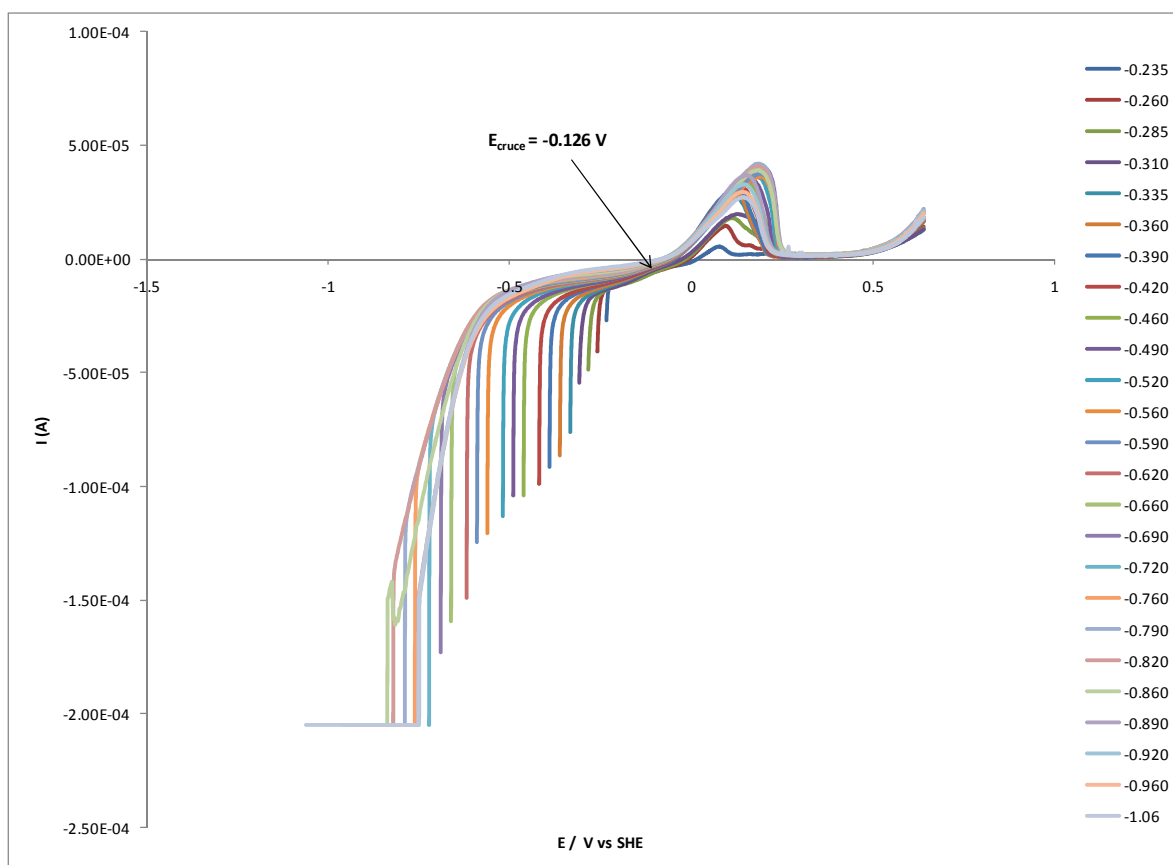


Figura 16. Voltamperogramas lineales ($v= 20\text{ mV/s}$), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963\text{ cm}^2$) iniciando el barrido inmediatamente después de haber aplicado el pulso de potencial negativo. La solución contiene 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I) .

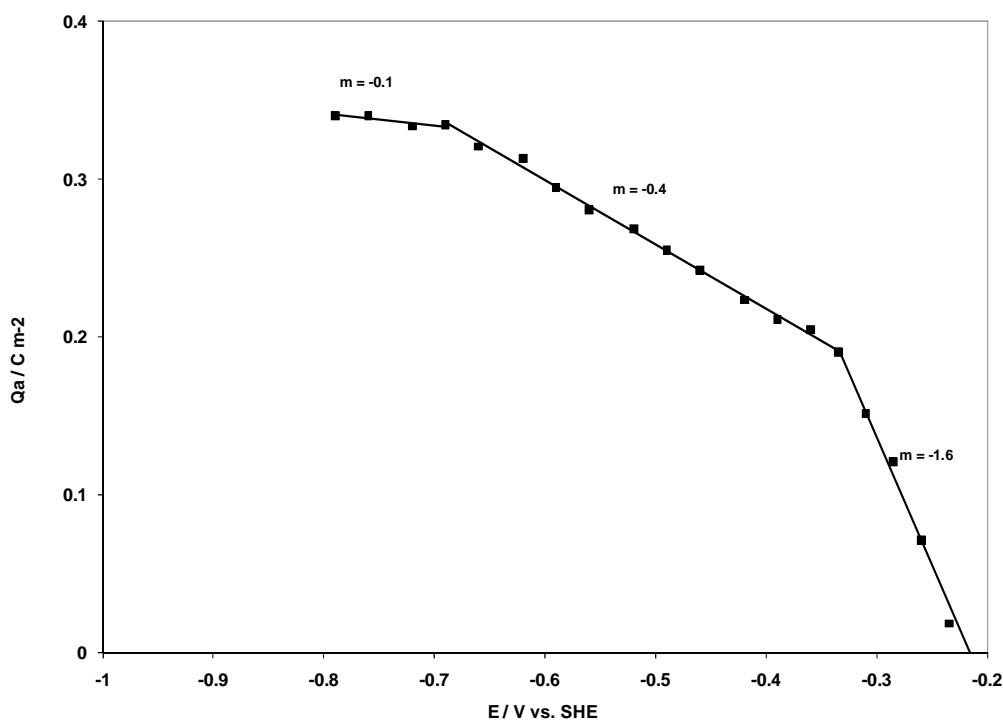


Figura 17. Cambio de las cargas anódicas (Q_a) asociadas a los picos de oxidación como función de los potenciales de depósito (E_{dep}) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones de 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I).

En la Figura 18c, se muestran las cargas anódicas correspondientes a los voltamperogramas para una solución que contiene 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 200 ppm Cu(I), como una función de los potenciales de depósito, E_{dep} . Nuevamente, se puede apreciar tres regiones distintas: la primera comienza a un potencial 25 mV menos negativo que el de la aleación oro-plata y con una pendiente ligeramente menor ($-1.2 \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-2}$), que la observada en la solución de oro y plata (Figura 18b), asociada al depósito de doré. Sin embargo, a potenciales entre -0.285 y -0.410 V, la velocidad de depósito disminuye considerablemente ($m = -0.5 \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-2}$), debido probablemente a la adsorción específica de complejos de cobre sobre la superficie del electrodo, lo que modifica el depósito de plata sobre el depósito de doré. Más allá de -0.410 V, se observa que la pendiente es ligeramente mayor que la obtenida a potenciales menos negativos ($m = -1.3 \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-2}$), indicando que probablemente el proceso es el mismo; sin embargo, en las voltamperometrías obtenidas de este sistema, Figura 19, se observan dos picos de

oxidación, correspondientes a la oxidación de la aleación (doré), pico I; y la oxidación de cobre, pico II. Lo anterior indica que si existe co-depósito de cobre-doré a potenciales más negativos de -0.510 V, confirmando los resultados obtenidos termodinámicamente. Para este sistema es posible identificar dos potenciales de cruce, $E_{\text{cruce1}} = -0.07$ V, correspondiente a la reducción del sistema $\text{Ag(I)Au(I)} / \text{AgAu}_{(s)}$; mientras que el segundo potencial de cruce, $E_{\text{cruce2}} = -0.380$ V, se asocia a el equilibrio entre las especies Cu(I)/Cu(s) , donde el cobre se deposita sobre doré, valor que coincide exactamente con el potencial termodinámico. Con esta información se la existencia un co-depósito cobre – doré.

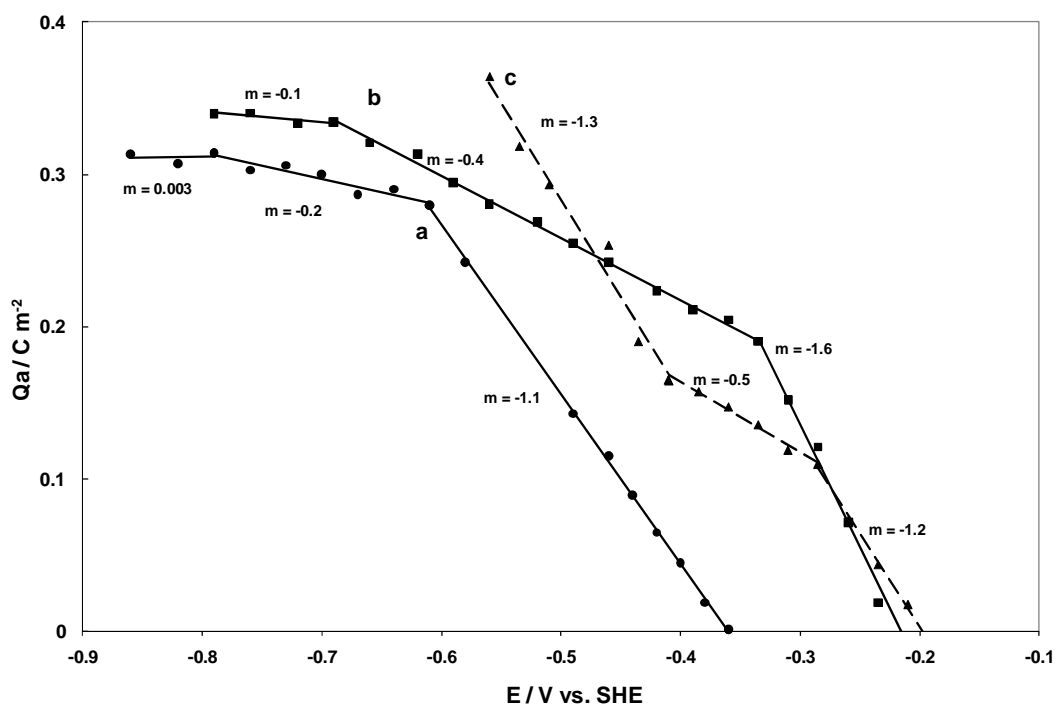


Figura 18. Cambio de las cargas anódicas (Q_a) asociadas a los picos de oxidación como función de los potenciales de depósito (E_{dep}) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones de 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico y: a) 100 ppm Ag(I), b) 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I) y c) 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 200 ppm Cu(I).

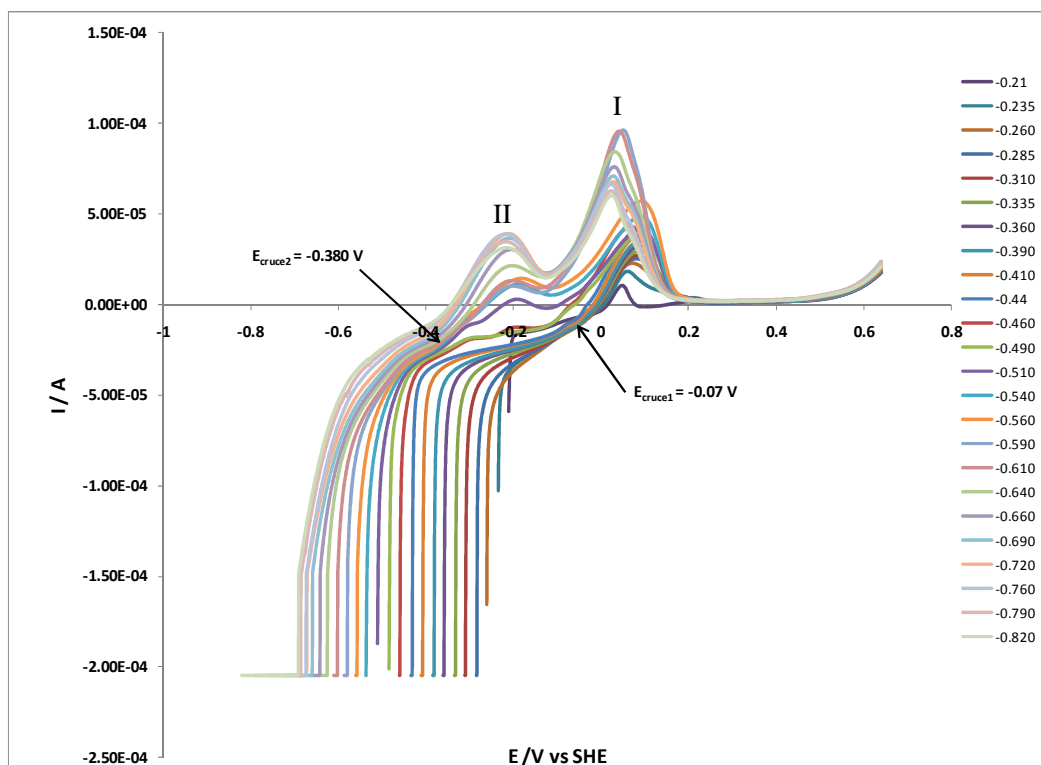


Figura 19. Voltamperogramas lineales ($v = 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²) iniciando el barrido inmediatamente después de haber aplicado el pulso de potencial negativo. La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 200 ppm Cu(I).

Cuando se añaden 10 ppm Zn(II) ó 10 ppm Pb(II) ó 100 ppm Fe(II) a la solución que contiene 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I), Figura 20, la reacción de reducción de doré comienza en -0.160 V; observándose que las pendientes inicialmente son similares (-1.8 , -1.6 y -1.3 CV⁻¹m⁻², respectivamente), Figuras 20 c-d, que corresponde al depósito de doré. Al igual que cuando sólo se tiene oro y plata en solución, se observa una segunda correlación lineal (en los tres casos), que indica un cambio en el proceso de depósito asociado a la competencia entre el depósito de doré y la reducción del medio (limitado por transferencia de masa). Para potenciales más negativos de -0.610 V el proceso de electrodeposición de doré está controlado por la transferencia de masa, favoreciéndose la reducción del medio.

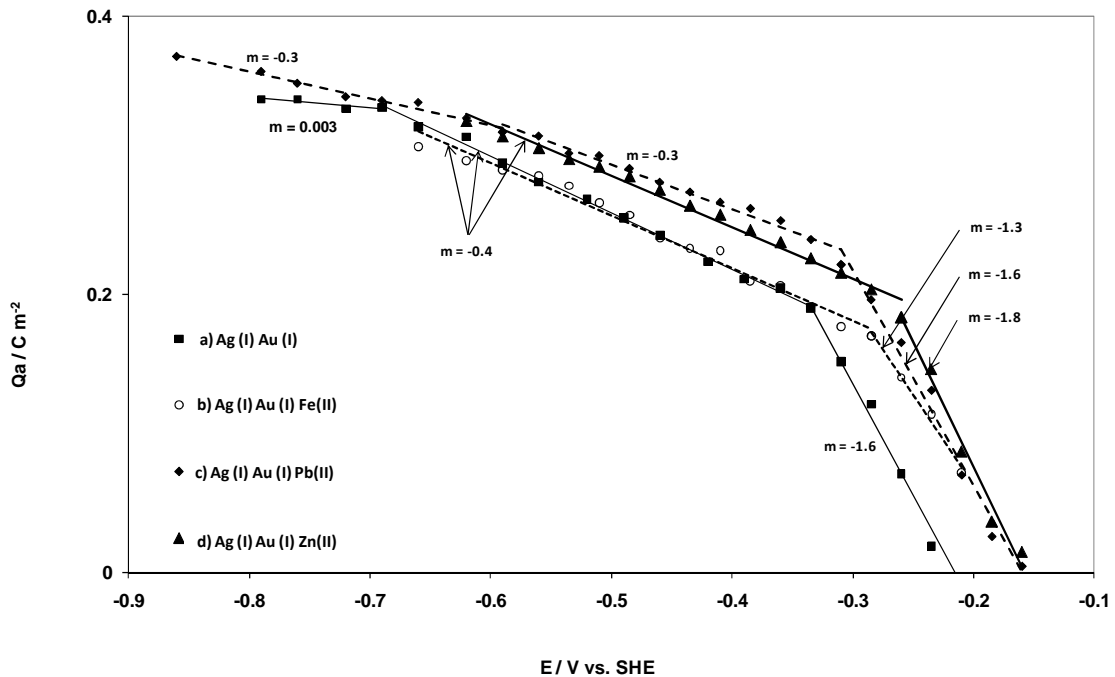


Figura 20. Cambio de las cargas anódicas (Q_a) asociadas a los picos de oxidación como función de los potenciales de depósito (E_{dep}) de los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo para soluciones de 0.2 M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico y: a) 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I), b) 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 100 ppm Fe(II), c) 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Pb(II) y d) 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Zn(II).

En las respuestas voltamperométricas obtenidas de estos sistemas, únicamente se observa un pico de oxidación correspondiente a la disolución de doré, es decir, que ninguna de estas impurezas se reduce en el intervalo de potencial estudiado, ver Anexo 2. Los potenciales de cruce encontrados son: -0.106 V para el sistema con Zn(II), -0.120 V para el sistema de Fe(II) y para el sistema que contiene Pb(II), se presentan dos potenciales de cruce, igual que en el caso del sistema de cobre. El primero con $E_{cruce} = -0.105$ V, corresponde del mismo modo a la disolución de doré; mientras que el segundo, $E_{cruce} = -0.294$ V, se asocia a la probable reducción a plomo metálico, como fue predicho por el estudio termodinámico.

Del estudio de microelectrólisis se concluye que todas las impurezas metálicas catalizan la reducción de doré, desplazando el potencial de depósito a valores menos negativos; sin embargo, las velocidades de depósito permanecen prácticamente iguales en comparación con la solución que únicamente contiene oro y plata. Las voltamperometrias obtenidas para cada sistema muestran que solamente Cu(I) y Pb(II), modifican el potencial de equilibrio (de cruce) del par $\text{Ag(I)Au(I)} / \text{AgAu}_{(s)}$, desplazándolo a potenciales menos negativos, debido a que se presenta la reducción de ambos iones formando co-depositos con doré. Por otro lado, es inexistente el depósito de Zn(II) y Fe(II) en todo el intervalo de potencial estudiado. En la Tabla 3 se muestran los intervalos de potencial en donde se obtiene el depósito selectivo de oro y plata en presencia de cada impureza metálica, sin que el proceso de reducción de doré esté limitado por la transferencia de masa.

Tabla 3. Intervalos de potencial en donde se efectúa el depósito selectivo de oro y plata en presencia de alguna impureza metálica en la solución ácida de tiourea.

COMPOSICIÓN SOLUCIÓN BASE 0.2 M de Tiourea 0.01 M H_2SO_4 100 ppm Ag (I) 10 ppm Au (I) +	INTERVALO DE REDUCCIÓN SELECTIVA DE DORÉ E / V vs SHE
200 ppm Cu (I) Figura 18c	-0.210 a -0.285
100 ppm Fe (II) Figura 20b	-0.160 a -0.285
10 ppm Pb (II) Figura 20c	-0.160 a -0.310
10 ppm Zn (II) Figura 20d	-0.160 a -0.260

Del estudio termodinámico, se determinaron los potenciales de reducción de los complejos de oro y plata, AuTu_2^+ y AgTu_3^+ , en 0.38 y -0.03 V vs SHE respectivamente (Tabla 1) y de doré en 0.04 V; sin embargo, la Tabla 3, se muestra que el potencial de

reducción de plata y doré son mucho más negativos. Esta diferencia se debe indiscutiblemente a los sobrepotenciales de electrocristalización, que al parecer son dependientes, no sólo del sustrato, sino de los otros iones metálicos.

El estudio de microelectrólisis permitió determinar cualitativamente, los intervalos de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de oro y plata en presencia de impurezas metálicas sobre un electrodo de carbón vítreo, debido a que este fue el único sustrato que presenta baja actividad catalítica en el intervalo de potencial en el que se observa la oxidación del oro y plata depositados en el pulso potencioestático, eliminando las interferencias originadas por el sustrato que pudieran obstaculizar el propósito de este estudio. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de utilizar el acero inoxidable como cátodo a nivel macro, debido a que se trabaja en potenciales reductores, ya sea en este estudio o en la práctica a nivel piloto e industrial. Cabe mencionar, que este material es ampliamente utilizado comercialmente en este tipo de operaciones.

5.3 MACROELECTRÓLISIS

Las pruebas de macroelectrólisis requieren partir de información específica previa, como es, el material del electrodo, el potencial de reducción apropiado para el depósito de la especie de interés y el conocimiento de posibles reacciones secundarias o parásitas. En las secciones anteriores, esta información ha sido recopilada del estudio termodinámico y las pruebas de microelectrólisis. La información obtenida puede ser resumida de forma puntual:

1. La tiourea únicamente forma complejos estables con oro, plata y cobre.
2. Es posible reducir oro y plata selectivamente, sin embargo, es probable la reducción de hidrógeno de la solución debido a que la concentración de protones es del mismo orden de magnitud que el de las especies de interés.

3. La presencia de impurezas en la solución favorece el depósito de la aleación, debido a que desplaza el potencial de reducción hacia valores menos negativos (se requiere menos energía).
4. El depósito de la aleación, en ausencia de impurezas metálicas, inicia en -0.360 V/SHE ; en cambio, en presencia de impurezas metálicas, comienza en aproximadamente -0.160 V/SHE .

Con la información recopilada, se está ahora en posibilidad de determinar si la etapa limitante del proceso es la transferencia de masa o bien, la transferencia de carga, mediante la manipulación de las condiciones de operación; así mismo, es posible evaluar el efecto de las reacciones secundarias (reducción de hidrógeno y oxígeno).

Las pruebas de macroelectrólisis se llevaron a cabo en un reactor tipo filtro prensa. En este tipo de reactores electroquímicos es común que el volumen sea limitado por factores geométricos y para minimizar la caída óhmica de la celda. Por lo tanto es frecuente ubicarlos dentro de sistemas de recirculación, con el fin de aumentar el volumen de solución a tratar. Este tipo de reactores es ampliamente utilizado por la facilidad de manejo, donde el montaje de los electrodos es sencillo; además, la distribución de corriente y potencial es razonablemente uniforme.

Un aspecto muy importante en la electrólisis de disoluciones ácidas, es la competencia que se establece entre el metal que se va a depositar y el desprendimiento de hidrógeno, pues ambas reacciones ocurren en el cátodo. El sobrepotencial de hidrógeno necesario para su desprendimiento en forma de gas depende de forma directa de la naturaleza de la superficie del electrodo sobre la cual se nuclea las burbujas de hidrógeno [Ballester, *et al.*]. Esta competencia no es posible evaluarla con los estudios de microelectrólisis ya que en todos los casos, el sustrato en el que se llevan a cabo los procesos es prácticamente el mismo (carbón vítreo). Sin embargo, en los fenómenos de macroelectrólisis la cantidad de metal depositado es tal que las características fisicoquímicas de éste se modifican y por lo tanto el proceso de sobrepotencial de hidrógeno se manifiesta.

Las macroelectrólisis se efectuaron de forma potencioestática para únicamente reducir las especies de interés y disminuir las reacciones secundarias (reducción del medio).

5.3.1 MACROELECTRÓLISIS CON CÁTODO DE GRAFITO

Se ha demostrado que el comportamiento del carbón vítreo y grafito como cátodo en el electrodepósito, es muy similar, encontrando ligeras diferencias solamente en el tipo de nucleación de oro sobre la superficie [Sobri, 2005]. Con esto en mente, se propuso utilizar cátodo de grafito, debido principalmente a que el costo de este material es menor y el manejo del material requiere menos precauciones en comparación con el vítreo, estas características son muy importantes a nivel industrial.

Inicialmente se realizó un grupo de pruebas de macroelectrólisis empleando un cátodo de grafito y usando una solución base constituida por: 0.2 M de tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I), 10 ppm Au (I) y agregando alguna impureza metálica (ver Tabla 4). En estos experimentos, se impuso el mismo potencial de reducción y no se varió el régimen de flujo. El potencial aplicado se eligió a partir de las pruebas de microelectrólisis (Figuras 21 a 25), en donde se asegura un depósito selectivo de doré (-0.210 V vs SHE).

Tabla 4. Condiciones de las soluciones empleadas en las macroelectrólisis para un mismo régimen de flujo ($Re = 1300$), imponiendo -0.210 V vs SHE en cada una y utilizando una solución base constituida por 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I), 10 ppm Au (I). Se utilizó un cátodo de grafito.

MACROELECTRÓLISIS
(A) Solución Base
(B) Solución Base +10 ppm Zn (II)
(C) Solución Base +10 ppm Pb (II)
(D) Solución Base +100 ppm Fe (II)
(E) Solución Base + 200 ppm Cu (I)

Para seguir la cinética del depósito en el reactor electroquímico, se tomaron muestras en el contenedor de la solución de trabajo (Figura 4), debido a que la conversión en un paso en un reactor electroquímico es tan pequeña que no se obtendría información útil al muestrear a la entrada y salida del reactor [Walsh, 1993; Trinidad, 1995], por esta razón el sistema completo fue modelado como un reactor por lotes bien agitado. Se tomaron las muestras a intervalos de tiempo regulares para determinar la concentración de cada especie metálica, empleando espectrometría de absorción atómica (Varian SpectrAA 220FS). Es importante mencionar que mediante esta técnica de cuantificación, sólo es posible determinar la cantidad total del ión metálico en solución, con un límite de detección que varía desde 1 parte por millón (ppm) hasta 4000 ppm, dependiendo del metal a determinar, así como de la longitud de onda utilizada para la determinación.

Para la primera electrólisis (A), se graficó el cambio de concentraciones normalizadas de plata y oro en función del tiempo, Figura 21 a y b, respectivamente. Se observa que ambos metales descienden de forma simultánea y con la misma tendencia, evidenciando la formación de doré. Sin embargo, la concentración de oro (Figura 21b) desciende más rápidamente, posiblemente debido a que el potencial de reducción necesario para el depósito de oro es menos negativo de acuerdo con el análisis termodinámico (Tabla 1).

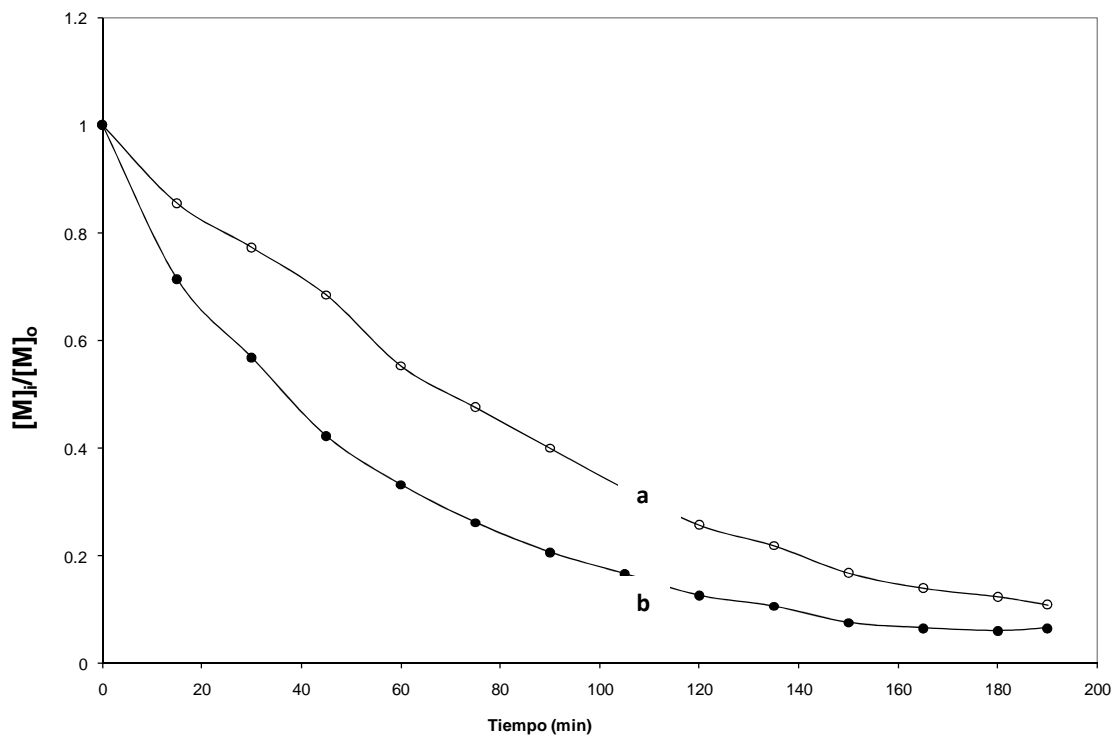


Figura 21. Cambio de concentración normalizada en función del tiempo de electrólisis en un reactor tipo filtro prensa (cátodo de grafito, potencial impuesto -0.21 V vs SHE (-0.850 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)), $\text{Re} = 1300$. La solución contiene Ag (100 ppm) y Au (10 ppm) en 0.2 M Tiourea, $\text{pH}=2$. a) Plata, b) Oro.

El comportamiento típico del cambio de concentraciones (Figura 21) ha sido modelado para una unidad de proceso por lotes que bien puede representar a una transformación controlada por una reacción de primer orden o por un proceso limitado por el transporte de masa [Fogler, 2001; Smith, 1986; Levenspiel, 1990]. El caso estudiado en esta tesis se analiza el modelo considerando la segunda opción y se realiza un balance para el sistema esquematizado en la Figura 4, llegando a la siguiente expresión (se pueden consultar los detalles de este balance en el Anexo 4).

$$C_{AR}(t) = C_{AE}(t) = C_{A0} \exp[-Kt] \quad (13)$$

La ecuación (13) puede representarse en un gráfico semi-logarítmico de la concentración normalizada en función del tiempo, obteniéndose una recta, como se expresa en la ecuación (14).

$$\ln \frac{C_{AE}(t)}{C_{A0}} = -Kt \quad (14)$$

Donde

$C_{AE}(t)$ = Concentración a la entrada del compartimiento catódico

$C_{AR}(t)$ = Concentración en el depósito, igual a $C_{AE}(t)$ porque se considera que la solución del depósito está perfectamente mezclada

Donde la pendiente de la recta (K) corresponde a los términos, $\frac{\frac{kA_e}{Q_v}}{1 + \frac{kA_e}{Q_v}} * \frac{Q_v}{V}$. Si el proceso está controlado por transporte de masa, $K = k_m$.

A_e = Superficie del electrodo

Q_v = Caudales volumétricos

V = Volumen del electrolito

En las Figura 22a y b se muestran las curvas del cambio de concentración, en forma logarítmica en función del tiempo en donde se ve un buen ajuste al modelo representado por la ecuación (14).

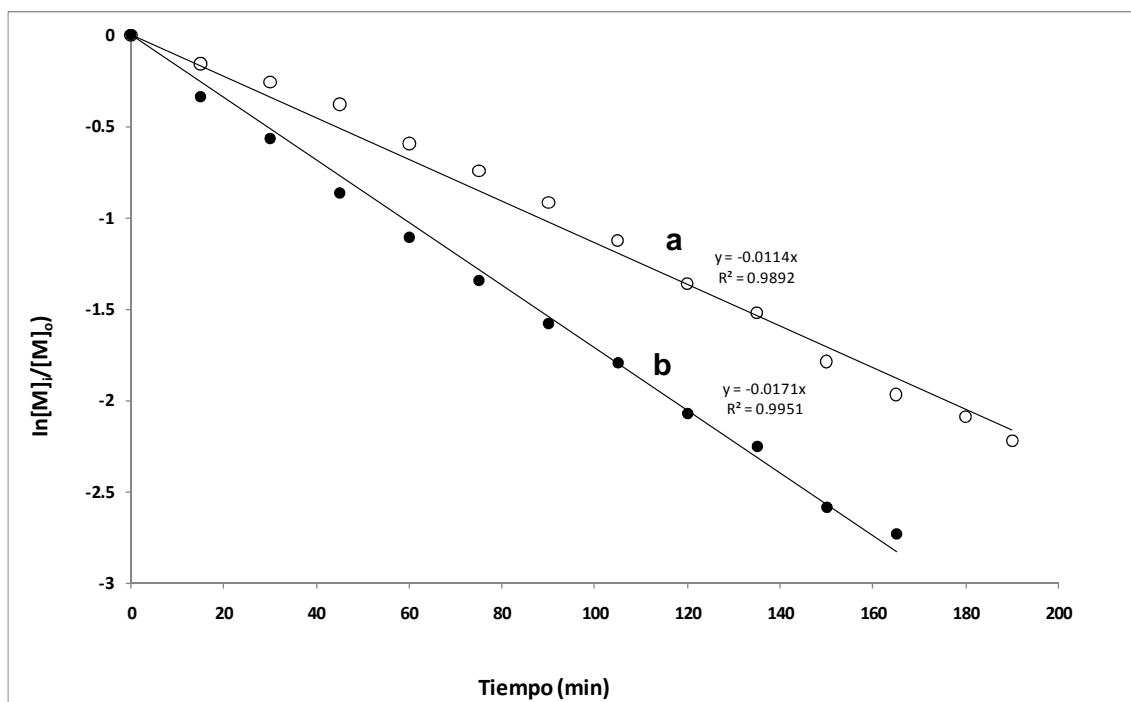


Figura 22. Cambio de la concentración normalizada de plata (a) y oro (b) en función del tiempo de electrólisis (cátodo de grafito, potencial impuesto -0.21 V vs SH , expresado en forma de logaritmo natural. La solución contiene Ag (100 ppm) y Au (10 ppm) en 0.2 M Tiourea, pH=2. Re = 1300.

Para la electrólisis mostrada en la Figura 22, se detectó un potencial de celda inicial de 23 V, que fue disminuyendo conforme avanzó el tiempo de electrólisis, hasta llegar a 1.5 V. El potencial de celda elevado, probablemente se debe a la resistencia atribuible al electrodo de grafito sin modificar; posiblemente asociado a moléculas de aire atrapadas en los poros del electrodo; mientras que la disminución del potencial se manifiesta cuando los metales comienzan a depositarse sobre la superficie del cátodo.

Es importante recordar que se utiliza el carbón comúnmente para la recuperación de oro de soluciones de tiourea [Dajun y Guanghui, 1992; Zhang *et al.*, 2004], en donde se adsorbe el complejo $AuTu_2^+$ sobre carbón activado y posteriormente despojado con soluciones alcohólicas. Este método se relaciona con una etapa de pre concentración del complejo de oro en soluciones de tiourea, para posteriormente realizar un proceso de electrólisis y obtener el oro metálico. Considerando lo anterior, se propuso impregnar el cátodo de grafito con moléculas de Ag(I), especie metálica más abundante en la solución,

con el fin de disminuir el potencial de celda. Este pretratamiento consistió en colocar el electrodo de grafito dentro de una solución de 100 ppm (1×10^{-3} M) Ag(I) durante aproximadamente 30 minutos; y posteriormente, retirarlo de dicha solución. Una vez colocado el electrodo tratado en la solución problema, se impuso un potencial de reducción de -0.360 V vs. SHE, durante 30 segundos e inmediatamente después, se aplicó el mismo potencial del experimento anterior. Los resultados de las electrólisis, llevadas a cabo con el electrodo tratado, mejoraron apreciablemente los valores de potencial de celda, iniciando en 2.4 V y llegando hasta 0.9 V al final del experimento.

No obstante, al hacer una comparación entre las electrólisis con el electrodo con y sin impregnación, Figura 23, se aprecia que tanto para plata como para oro, Figuras 23a₁ y 23b₁, respectivamente; la pendiente, que está relacionada con la velocidad de depósito de las especies metálicas, es menor en comparación con la velocidad en el material no impregnado, Figuras 23a y 23b.

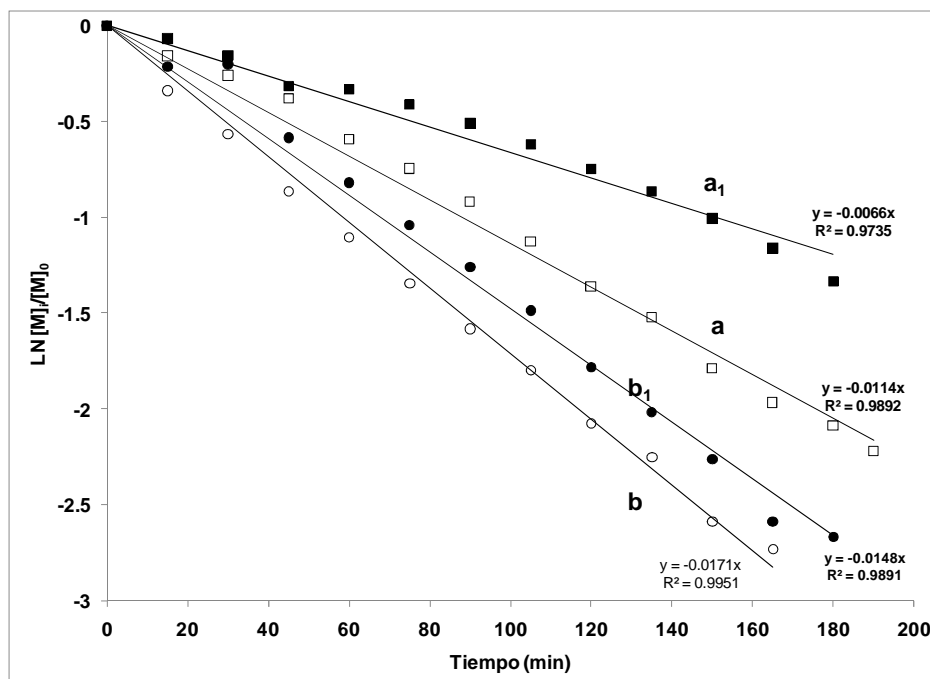


Figura 23. Cambio de la concentración normalizada de plata y oro en función del tiempo de electrólisis (cátodo de grafito, potencial impuesto -0.21 V vs SHE, expresado en forma de logaritmo natural. La soluciones contienen: Ag (100 ppm) y Au (10 ppm) en 0.2 M Tiourea, $\text{pH}=2$. a) Plata sobre cátodo sin impregnar, b) Oro sobre cátodo sin impregnar, a₁) Plata sobre cátodo impregnado, b₁) Oro sobre cátodo impregnado.

En cualquier proceso electroquímico, es de suma importancia la determinación de la fracción de corriente empleada, en la reacción de interés, es decir, la proporción de reactivo que se transforma en el producto deseado. Debido a la forma de analizar este proceso, el cambio de concentración de plata y oro totales en solución, se asocia directamente a la cantidad de metal depositado. Mediante este parámetro, se determinó la corriente empleada en la reacción de depósito de oro y plata y se comparó con la corriente total aplicada. Esta fracción, se conoce como la eficiencia de corriente, la cual se define como la relación que existe entre la corriente utilizada para la transformación (reducción u oxidación) de una masa “m” de la especie de interés en la que participan “n” electrones, con respecto a la corriente total que se hace pasar a través del reactor.

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{Q_{requerida}}{Q_{total}} * 100 \quad (15)$$

Donde

$$Q_{requerida} = \frac{mnF}{PM} \quad (16)$$

$$Q_{total} = \int_{t_0}^t I dt \quad (17)$$

donde m = masa transformada, n = número de electrones requeridos/mol del metal depositado, F = constante de Faraday (96489 C mol^{-1}), PM = Masa molar de la especie transformada, I = corriente suministrada.

La Figura 24 muestra la eficiencia de corriente para el depósito de doré, en el electrodo de grafito sin y con impregnación. Cuando el material no está impregnado, Figura 24a, la

eficiencia de corriente es mayor que cuando lo está, Figura 24b; y en ambos casos, menores del cien por ciento, indicando que aunque no existe otra especie metálica reducible, la mayor parte de la energía suministrada se desperdicia en reacciones secundarias (posiblemente reducción de hidrógeno).

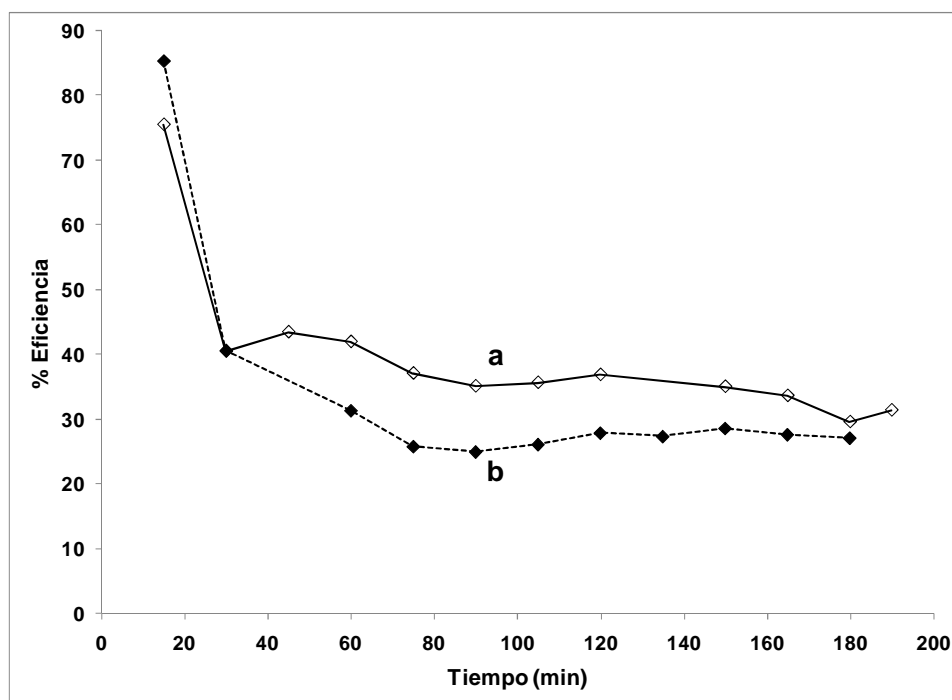


Figura 24. Porcentaje de eficiencia para el depósito de oro y plata, con y sin impregnación del cátodo. La solución contiene: 0.2M de tiourea en 0.01M de ácido sulfúrico, 100 ppm de Ag (I) y 10 ppm de Au(I). Re = 1300. El potencial impuesto en cada una es de -0.21 V vs SHE. a) Sin impregnación, b) Con impregnación.

Del análisis termodinámico realizado, se señaló que la reducción de protones se localizaba en un potencial muy cercano a la reducción de los metales preciosos (Tabla 1). Lo anterior indica que la baja eficiencia probablemente se debe a esta reacción parásita, presente en los procesos catódicos.

Cabe mencionar que el carbón vítreo es utilizado comúnmente en la industria de clorosa debido a que presenta elevadas sobrepotenciales de evolución de hidrógeno. En el

presente caso se observa que inicialmente, sobre la superficie del grafito (sin impregnar), la eficiencia es aproximadamente del 75%, es decir, que si existe la presencia de reacciones parásitas; conforme la electrolisis transcurre, la eficiencia disminuye notablemente (~40%), indicando que las reacciones secundarias son mayormente favorecidas sobre el depósito recién formado (doré). En cambio cuando el material tiene el pre-tratamiento (impregnación y activación), la eficiencia de corriente inicial aumenta aproximadamente 10%, mostrando que las especies adsorbidas (plata impregnada) disminuyen ligeramente el avance de las reacciones parásitas sobre el grafito. De estas pruebas se establece que existen reacciones parásitas (reducción de hidrógeno y oxígeno) y que son favorecidas sobre el depósito de doré.

Continuando con las pruebas experimentales, por facilidad de lectura se reproduce la Tabla 4 para recordar las condiciones experimentales propuestas. Las Figuras 25 y 26 muestran el cambio de concentración de plata y oro ($\ln [Ag/Ag_0]$ e $\ln [Au/Au_0]$), en función del tiempo de electrólisis para soluciones que contienen impurezas metálicas. Las pendientes obtenidas se asocian a la velocidad de depósito.

Tabla 4. Condiciones de las soluciones empleadas en las macroelectrólisis para un mismo régimen de flujo ($Re = 1300$), imponiendo -0.210 V vs SHE en cada una y utilizando una solución base constituida por 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I), 10 ppm Au (I). Se utilizó un cátodo de grafito.

MACROELECTRÓLISIS
(A) Solución Base
(B) Solución Base +10 ppm Zn (II)
(C) Solución Base +10 ppm Pb (II)
(D) Solución Base +100 ppm Fe (II)
(E) Solución Base + 200 ppm Cu (I)

La mayor velocidad de depósito de plata (0.0162 min^{-1}) se obtiene cuando sólo existe oro y plata en solución (Figura 25A). La presencia de cualquier otro ión metálico en solución, provoca que la velocidad de depósito de plata disminuya. En presencia de cobre, la velocidad de depósito disminuye a la mitad (0.0087 min^{-1} , Figura 25E), siendo éste el ion que más afecta la velocidad de depósito; resultado que concuerda con el obtenido en microelectrólisis (Tabla 1).

En cambio, para las mismas macroelectrólisis, la velocidad del depósito de oro (Figura 26A), presenta un comportamiento diferente al de la plata (Figura 25A). Inicialmente ($t < 100 \text{ min}$), el depósito de oro se lleva a cabo a una velocidad (0.0169 min^{-1}), similar a la de la plata; sin embargo, a mayores tiempos de electrólisis, la velocidad disminuye hasta una cuarta parte de la velocidad inicial (0.0043 min^{-1} , Figura 26A), debido probablemente a que se agota el oro en la solución. Este comportamiento no se observa en presencia de los otros iones metálicos (Figura 26B-E). Al igual que en el caso del depósito de plata, cuando están presentes cobre o hierro en la solución, la velocidad de depósito de oro disminuye hasta 0.0161 min^{-1} (Figura 26E) y 0.0166 min^{-1} , (Figura 26D), respectivamente. Una de las diferencias importantes entre el depósito de oro y de plata, es que la velocidad del oro está más afectada por el hierro. Además, al contrario del caso de la plata, los iones de zinc y plomo tienen el mismo efecto sobre la velocidad de depósito de oro, aumentándola a 0.019 min^{-1} (Figuras 26B y C).

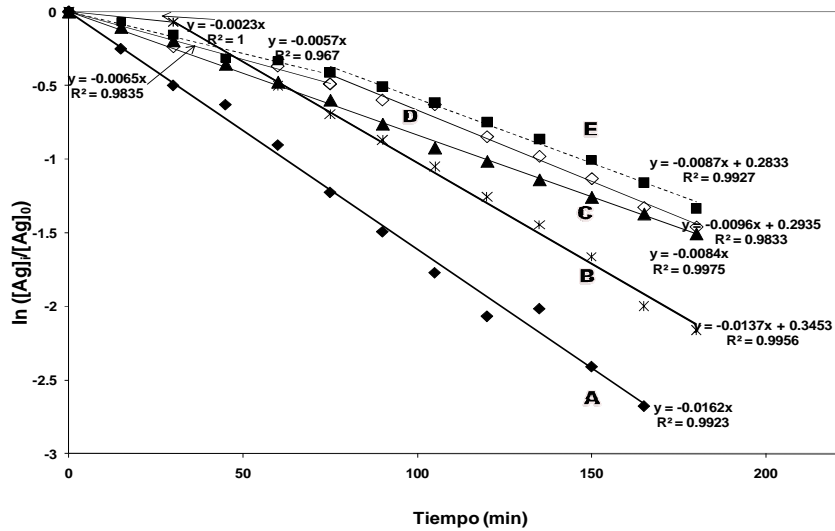


Figura 25. Cambio de la concentración normalizada de plata en función del tiempo de electrólisis (cátodo de grafito, potencial impuesto -0.21 V vs SHE, expresado en forma de logaritmo natural. Las soluciones contienen Ag (100 ppm) y Au (10 ppm) en 0.2 M Tiourea, pH=2, y diferentes concentraciones de iones metálicos. A) 0, B) Zn (10 ppm), C) Pb (10 ppm), D) Fe (100 ppm), E) Cu (200 ppm). Re = 1300.

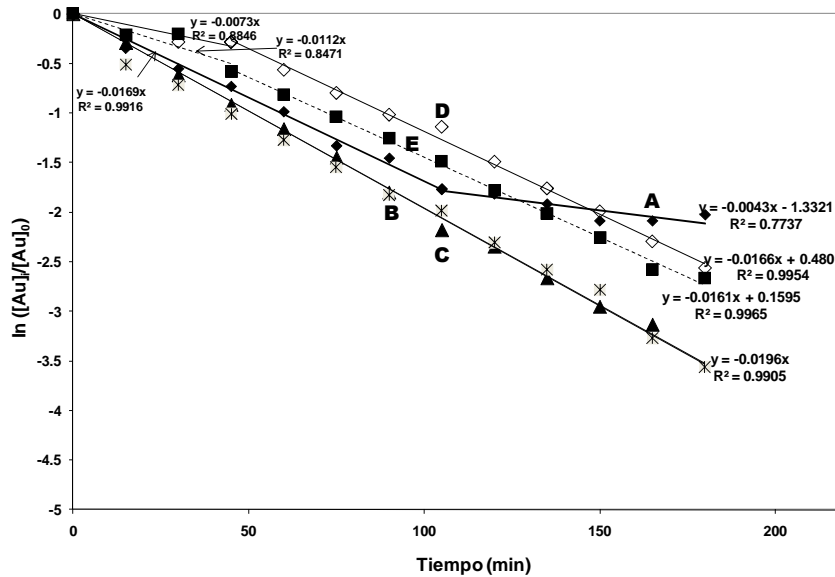


Figura 26. Cambio de la concentración normalizada de oro en función del tiempo de electrólisis (cátodo de grafito, potencial impuesto -0.21 V vs SHE, expresado en forma de logaritmo natural. Las soluciones contienen Ag (100 ppm) y Au (10 ppm) en 0.2 M Tiourea, pH=2, y diferentes concentraciones de iones metálicos. A) 0, B) Zn (10 ppm), C) Pb (10 ppm), D) Fe (100 ppm), E) Cu (200 ppm). Re = 1300.

Al calcular la eficiencia del proceso de cada una de las macroelectrólisis realizadas (Figura 27), se aprecia que todas están por debajo del 60%; obteniéndose la mayor eficiencia (alrededor de un valor constante del 50%), cuando existen iones de zinc en solución. La presencia de zinc disminuye la eficiencia inicial del depósito de oro y plata comenzando en 15% aproximadamente, comportamiento contrario a lo observado con la presencia de las otras impurezas metálicas; este comportamiento probablemente se debe a la absorción de los iones de zinc sobre la superficie del sustrato, favoreciendo considerablemente la reducción de protones; conforme el doré comienza a depositarse, la eficiencia del proceso aumenta permaneciendo en un valor prácticamente constante. Sin embargo aún no se ha encontrado una justificación razonable que explique este comportamiento.

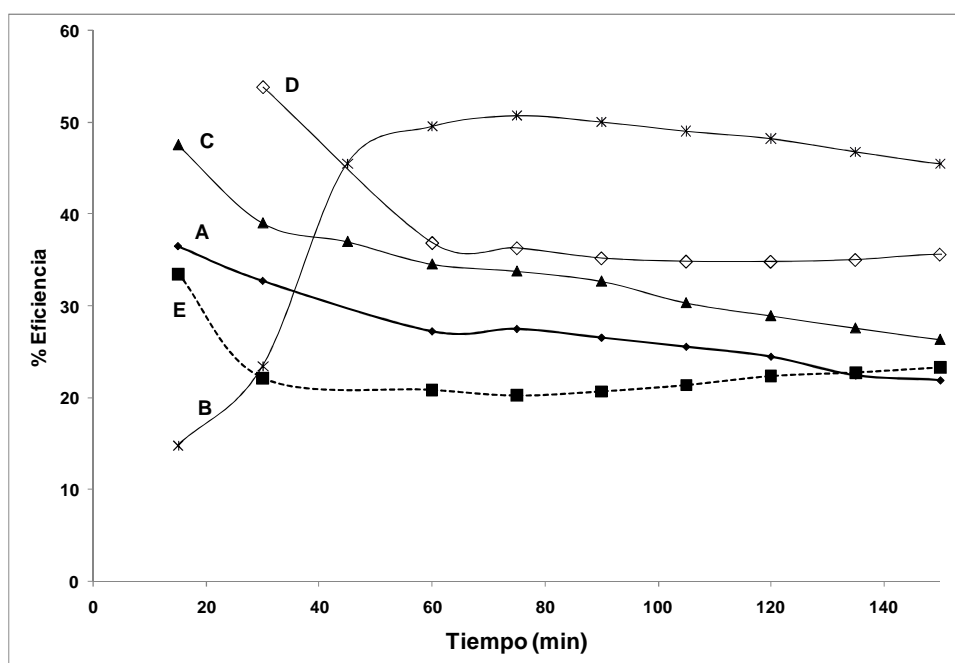


Figura 27. Eficiencias para el depósito de oro-plata, sin y con la presencia de otro ión metálico en la solución, en función del tiempo. El potencial impuesto en cada una es de -0.210 V vs SHE. A) AgAu, B) AgAu(Zn), C) AgAu(Pb), D) AgAu(Fe), E) AgAu(Cu).

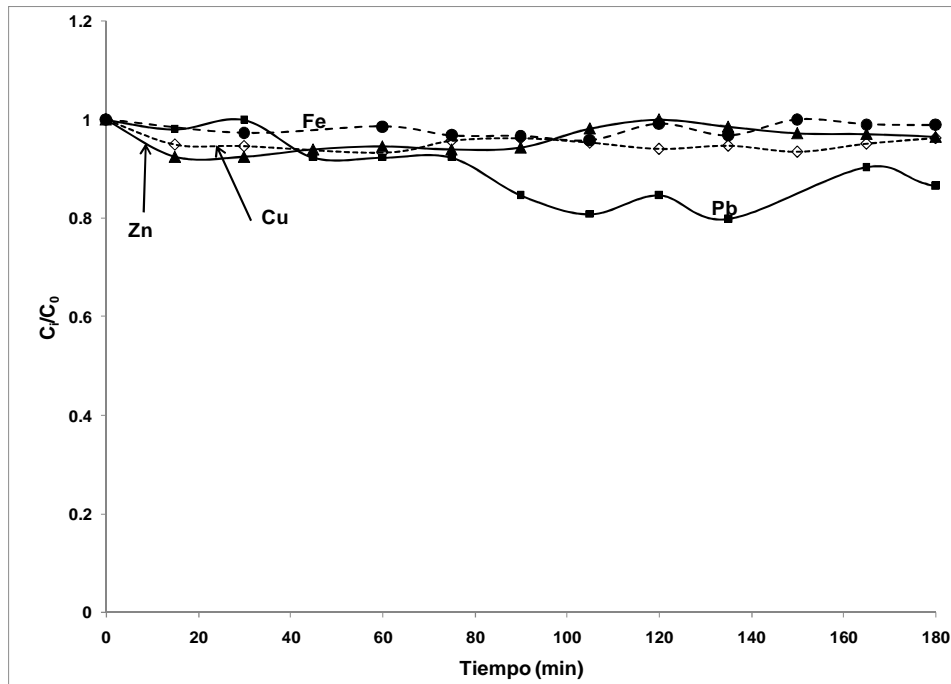


Figura 28. Concentración normalizada de cada especie metálica, diferente de plata y oro, en función del tiempo, para las cuatro electrólisis con impurezas. El potencial impuesto en cada una es de -0.210 V vs SHE .

Al graficar las concentraciones de las impurezas metálicas (Figura 28), la concentración de total de cobre, zinc y hierro permanece prácticamente constante durante el tiempo de electrólisis; mientras que la concentración de plomo disminuye aproximadamente 20% (2 ppm), no obstante, el análisis del depósito no muestra la presencia de plomo, indicando que posiblemente la disminución de plomo en solución se debe a la formación de PbSO_4 . De estos resultados se concluye que, la presencia de impurezas metálicas en la solución (excepto cobre), provoca un desplazamiento en el potencial de reducción de protones hacia valores más negativos, elevando ligeramente la eficiencia del proceso.

De estos resultados se aprecia que todas las eficiencias obtenidas son considerablemente mayores, tratándose de soluciones diluidas, en comparación con lo que actualmente se ha reportado en la literatura donde se han registrado porcentajes de eficiencia menores 1 y 3% para oro y plata respectivamente, en el electrodeposición de soluciones cianúricas diluidas utilizando electrodos tridimensionales [Reyes *et al.*, 2004] o para el

electrodepósito de oro a partir de soluciones ácidas de tiourea utilizando acero inoxidable 304 donde la eficiencia máxima fue de 4.4% para altas concentraciones de oro [Juárez y Dutra, 2004]. En la Tabla 5 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en esta sección.

Tabla 5. Resultados obtenidos en las macroelectrólisis realizadas para un mismo régimen de flujo ($Re = 1300$), imponiendo -0.210 V vs SHE en cada una y utilizando una solución base constituida por 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I), 10 ppm Au (I). Utilizando un cátodo de grafito.

MACROELECTRÓLISIS	PENDIENTE DE DEPÓSITO PLATA (VELOCIDAD) (min^{-1})	PENDIENTE DE DEPÓSITO ORO (VELOCIDAD) (min^{-1})	% EFICIENCIA
(A) Solución base (100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I))	-0.0162	-0.0169 -0.0043	36 - 22
(B) Solución base +10 ppm Zn(II)	-0.0023 -0.0137	-0.0196	15 - 45
(C) Solución base + 10 ppm Pb(II)	-0.0084	-0.0196	47 - 27
(D) Solución base + 10 ppm Fe(II)	-0.0065 -0.0096	-0.0073 -0.0166	54 - 35
(E) Solución base + 10 ppm Cu(I)	-0.0057 -0.0087	-0.0112 -0.0166	33 - 23

Con los resultados obtenidos hasta este punto, se demostró que los estudios termodinámicos y los de micro y macroelectrólisis se complementan entre sí, permitiendo encontrar el intervalo de potencial donde se efectúa el electrodepósito selectivo de oro y plata (estudios de microelectrólisis). Con los estudios a nivel macro se determinó que no existe el co-depósito de ninguna impureza metálica en el potencial seleccionado para efectuar la electrólisis; así mismo, se demostró que aunque la presencia de impurezas

metálicas afecta la velocidad de depósito tanto de oro como de plata, influyen favorablemente sobre la eficiencia del proceso (excepto el cobre). Así mismo, se pone en evidencia que las impurezas metálicas no son las responsables de que la eficiencia del proceso de electrodeposición de doré sea baja, sino que son las reacciones secundarias las que causan tal efecto. Por esta razón, no se realizó un estudio más profundo sobre las interacciones químicas o electroquímicas de las impurezas metálicas, debido a que no está dentro del alcance del presente trabajo, centrándose la atención en encontrar las condiciones operacionales con las que se logre disminuir el avance de las reacciones secundarias y con ello, alcanzar la máxima eficiencia del proceso de electrodeposición de doré.

Si bien, utilizando grafito como cátodo se obtienen eficiencias aceptables sobre todo cuando existen iones zinc (II) en solución, el uso de este material a nivel industrial sería poco conveniente debido al manejo especial que requiere. Entre las desventajas que presenta son la pérdida de material debido al raspado para obtener el polvo metálico, la fragilidad del material y que requiere de un tratamiento previo al proceso de deposición de oro y plata para disminuir el potencial de celda. Por estas razones, se propuso utilizar acero inoxidable 316 a pesar de que en las pruebas de microelectrólisis este material no fue adecuado para analizar cargas anódicas, debido a la disolución-oxidación del acero. La utilización del acero inoxidable a nivel macro podría ser conveniente debido a que, al imponer el potencial de reducción, el material es protegido por los metales que se depositan, evitando así la disolución del óxido de cromo por el contacto con la solución de tiourea. En este tipo de experimentos no se analizan las respuestas anódicas, sino que, se registra la tasa de depósito de cada uno de los metales con respecto al tiempo, evaluando de esta manera la eficiencia del proceso.

Para determinar si es adecuado cambiar el material del cátodo por acero inoxidable, se compararon dos electrólisis (Figuras 29 a 30), realizadas bajo las mismas condiciones operativas, utilizando grafito y acero inoxidable. Sobre grafito (Figura 29a y 30a), se obtiene aproximadamente el doble de la velocidad de depósito tanto de plata como de oro, que sobre acero inoxidable (Figura 29b y 30b). Esto es debido a que el sobrepotencial necesario para la reducción de metales es diferente para cada material

[Paunovic y Schlesinger, 1998], requiriéndose mayor energía para reducir plata y oro sobre acero inoxidable. Además, considerando que la velocidad de depósito de oro sobre acero inoxidable es mucho menor que sobre grafito, no se observa el cambio de pendiente asociado al agotamiento de oro en la solución (Figura 30a).

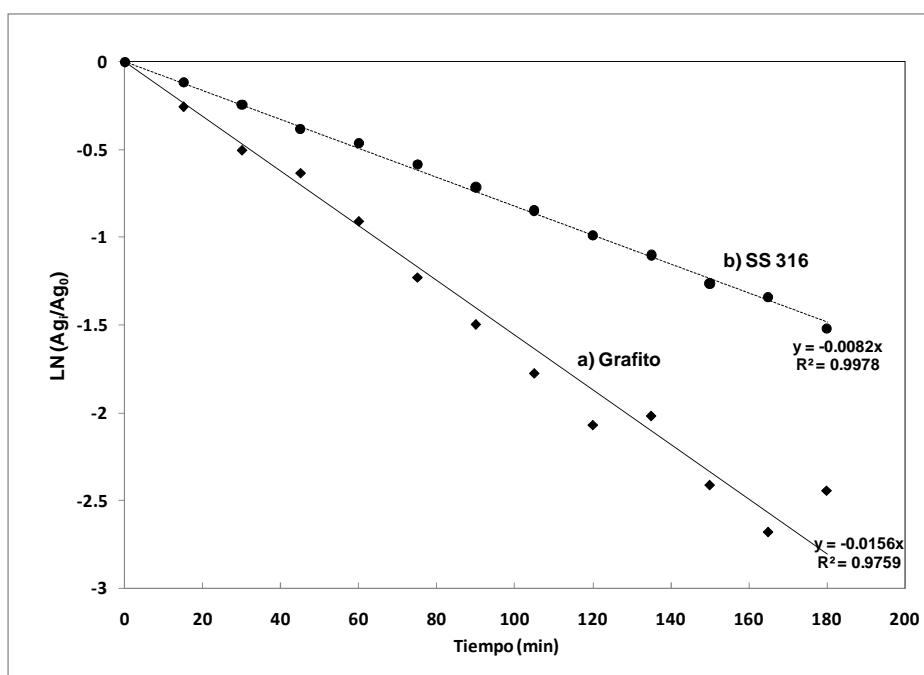


Figura 29. Cambio de la concentración normalizada de plata en función del tiempo, expresado en forma de logaritmo natural, utilizando diferentes sustratos bajo las mismas condiciones (100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I)). El potencial impuesto en cada una es de -0.210 V vs SHE. a) Grafito, b) Acero inoxidable 316. $Re = 1300$.

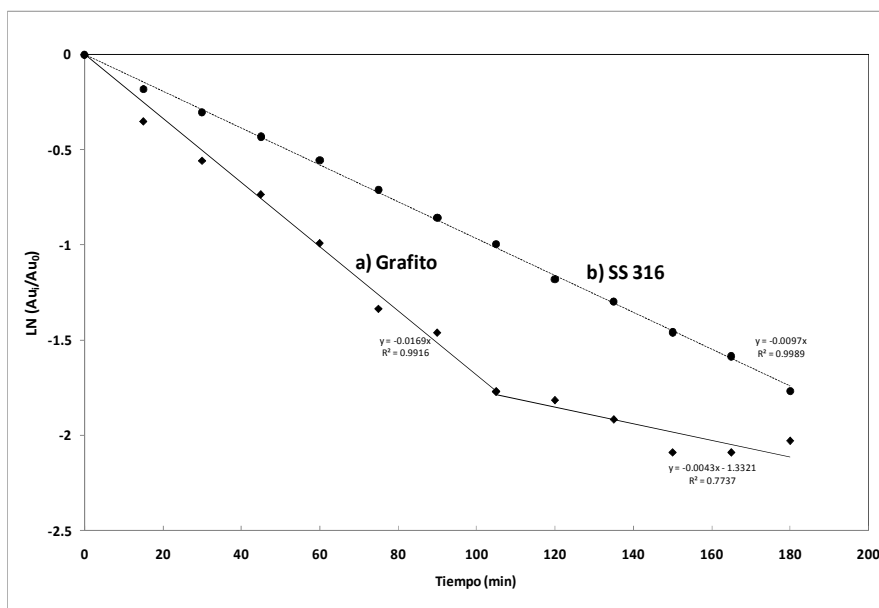


Figura 30. Cambio de la concentración normalizada de oro en función del tiempo expresado en forma de logaritmo natural, utilizando diferentes sustratos bajo las mismas condiciones (100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I)). El potencial impuesto en cada una es de -0.210 V vs SHE. a) Grafito, b) Acero inoxidable 316. Re = 1300.

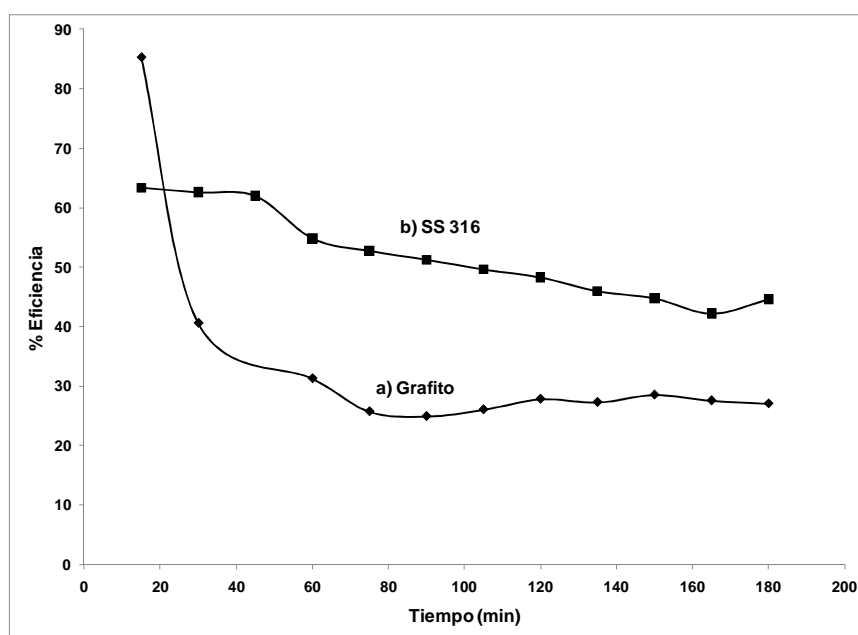


Figura 31. Eficiencias para el depósito de oro-plata bajo las mismas condiciones, 100 ppm de Ag(I), 10 ppm de Au(I). El potencial impuesto en cada una es de -0.210 V vs SHE. a) Grafito, b) Acero inoxidable 316.

A pesar de que la velocidad de depósito, para ambas especies metálicas, es considerablemente mayor sobre grafito que sobre acero; la eficiencia de corriente aumenta aproximadamente 20-30% cuando se deposita sobre acero inoxidable (Figura 31b). Con estos resultados se demuestra que a nivel macro, el utilizar acero inoxidable como cátodo, resulta más conveniente, porque se obtiene mayor eficiencia del proceso de reducción de oro y plata, aunado a que no presenta los problemas observados con grafito (pretratamiento, fragilidad y desgaste). Debido a lo anterior, los siguientes experimentos se realizaron sobre acero inoxidable, enfocándose en determinar el potencial en donde el depósito de doré sea selectivo, con mayor la velocidad de depósito y eficiencia.

5.3.2 MACROELECTRÓLISIS CON ELECTRODO DE ACERO INOXIDABLE AISI 316

5.3.2.1 MACROELECTRÓLISIS A DIFERENTES POTENCIALES

Se realizó un grupo de macroelectrólisis a diferentes potenciales de depósito bajo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 6; se realizó este estudio para verificar si los potenciales determinados por medio de microelectrólisis con carbón vítreo son aplicables también sobre acero inoxidable.

Tabla 6. Condiciones de operación para las macroelectrólisis realizadas al mismo régimen de flujo ($Re = 1300$) con soluciones constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I).

MACROELECTRÓLISIS	POTENCIAL APLICADO (V) vs SHE
a	-0.210
b	-0.360
c	-0.560
d	-0.760

Tanto para plata como para oro (Figuras 32 y 33, respectivamente), la disminución de la concentración de los iones metálicos en solución es lineal con el tiempo de electrólisis, indicando que el electrodeposición de doré sobre acero inoxidable es una reacción de primer orden. La velocidad de depósito se incrementa, conforme el potencial aplicado es más negativo. No fue posible realizar electrólisis a potenciales más negativos, debido a la excesiva producción de hidrógeno, como se discute en el análisis de la eficiencia de de corriente. A diferencia de las electrólisis realizadas sobre grafito, las velocidades de depósito de plata y oro no presentan diferentes mecanismos de depósito (ver Tabla 5) a excepción del potencial más negativo (-0.760 V/SHE) para el depósito de oro.

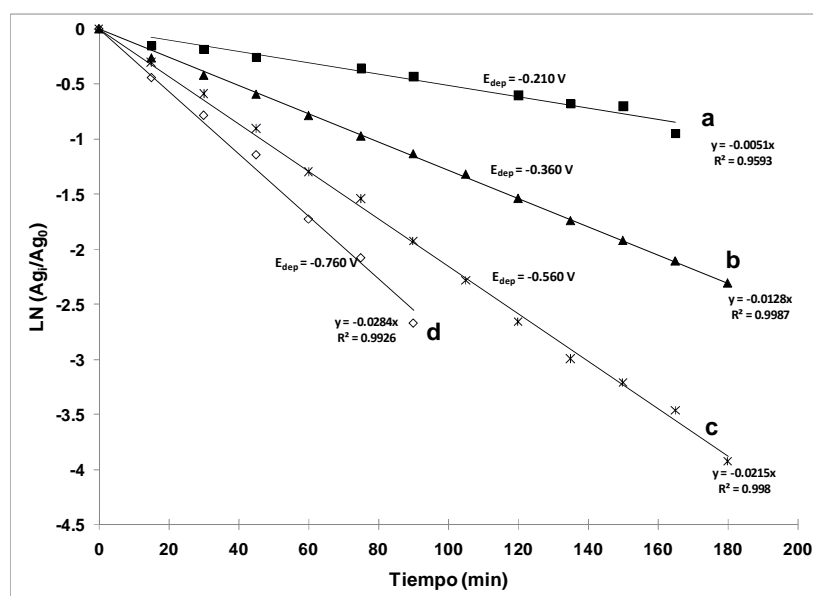


Figura 32. Cambio de la concentración normalizada de plata en función del tiempo, expresado en forma de logaritmo natural, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Bajo el mismo régimen de flujo ($Re = 1800$). El potencial impuesto en cada una es (vs SHE): a) -0.210 V, b) -0.360 V, c) -0.560 V, d) -0.760 V.

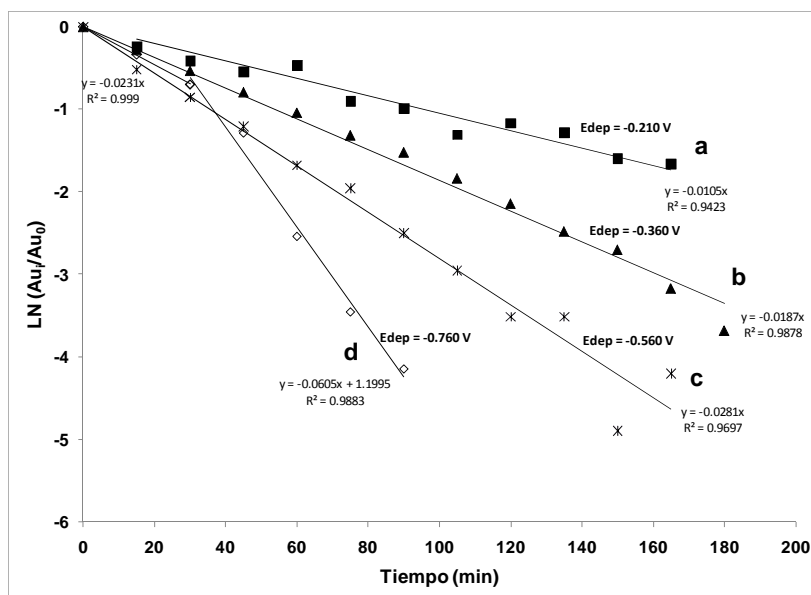


Figura 33. Cambio de la concentración normalizada de oro en función del tiempo, expresado en forma de logaritmo natural, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Bajo el mismo régimen de flujo (Re = 1800). El potencial impuesto en cada una es (vs SHE) : a) -0.210 V, b) -0.360 V, c) -0.560 V, d) -0.760 V.

En la Figura 34, se presenta la evolución de la eficiencia de corriente con el tiempo de electrólisis en el reactor a los diferentes potenciales impuestos. Se observa que la eficiencia de corriente para el depósito de oro y plata, disminuye considerablemente conforme el potencial impuesto es más negativo, indicando que la reducción de protones es cada vez más importante.

En las electrólisis en donde el potencial es menos negativo (Figuras 34a-b) se observa que inicialmente la eficiencia de corriente es cercana al 100%, indicando que al igual que en el caso del grafito, la reducción de protones a estos potenciales es poco importante. Sin embargo, conforme avanza la electrólisis, la eficiencia disminuye hasta un 40%, es decir, que la reacción secundaria es favorecida sobre la aleación únicamente. En cambio para potenciales más negativos (-0.56 y -0.76 V vs SHE), la eficiencia es mucho menor, ubicándose en valores menores al 5% (Figura 34d); en estos valores de potencial, se está efectuando mayoritariamente la reducción del medio.

Eficiencias de corriente menores al 100% y variables durante el tiempo de electrólisis, indican la presencia de reacciones parásitas que evolucionan con el tiempo de electrólisis. De esta manera, el comportamiento observado en la Figura 34, está asociado a la modificación de las propiedades catalíticas del cátodo, para la reducción de protones. En los tiempos iniciales de electrólisis, el cátodo es de acero inoxidable, mientras que, en el transcurso de la electrólisis, la superficie se cubre de doré. La reducción de protones, sobre acero inoxidable, se lleva a cabo a potenciales más negativos que sobre doré (ver Anexo 3), por lo que, a tiempos iniciales y potenciales no muy negativos, la corriente se utiliza para formar doré principalmente; a potenciales más negativos y tiempos largos, además de depositar doré, la reducción de protones sobre éste contribuye mayormente a la corriente total de la celda, relacionando esto con las bajas eficiencias observadas (Figura 34d).

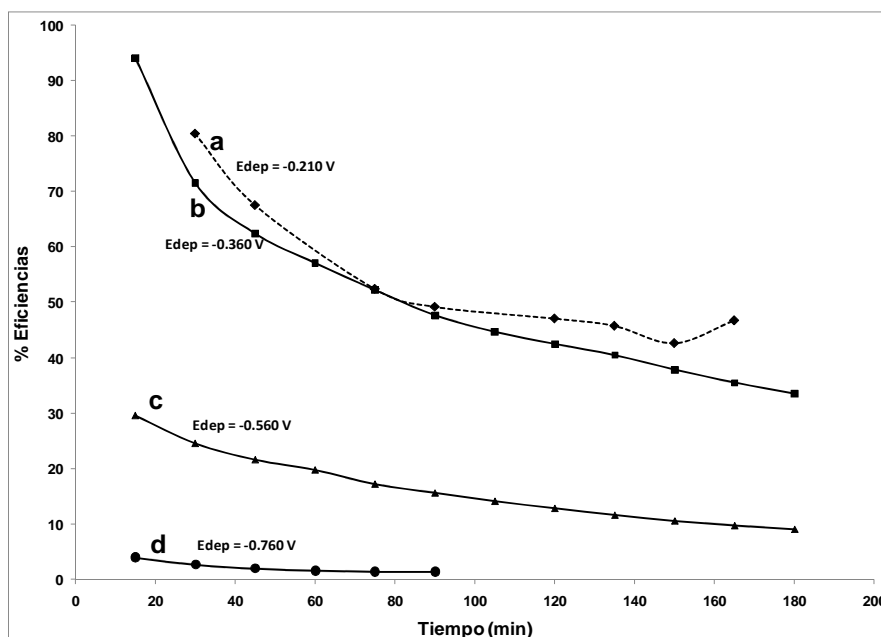


Figura 34. Eficiencias para el depósito de oro-plata, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Bajo el mismo régimen de flujo ($Re = 1800$). El potencial impuesto en cada una es (vs SHE): a) -0.210 V, b) -0.360 V, c) -0.560 V, d) -0.760 V.

En la siguiente tabla se presentan los resultados de esta sección.

Tabla 7. Resultados obtenidos en las macroelectrólisis realizadas al mismo régimen de flujo ($Re = 1300$) con soluciones constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I).

MACROELECTRÓLISIS Solución: 0.2 M Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I). Re = 1300	POTENCIAL APLICADO V / SHE	PENDIENTE DE DEPÓSITO DE PLATA (min^{-1}) Figura 32	PENDIENTE DE DEPÓSITO DE ORO (min^{-1}) Figura 33	% EFICIENCIA
a	-0.210	-0.0051	-0.0105	80 - 46
b	-0.360	-0.0128	-0.0187	94 - 33
c	-0.560	-0.0215	-0.0281	30 - 9
d	-0.760	-0.0284	-0.023 inicio -0.0605 final	4 - 1

De estos resultados, se observa que tanto la electrólisis a -0.210 V como la de -0.360 V, presentan altas eficiencias de corriente, es decir, que a estos potenciales el efecto de las reacciones parásitas es menos importante.

Con esto en mente, a continuación se planteó estudiar el efecto que tiene el régimen hidrodinámico dentro del reactor sobre el electrodeposición de oro y plata, realizando un grupo de electrólisis en los que se varía la velocidad de flujo de la solución.

5.3.2.2 MACROELECTRÓLISIS A DIFERENTES VELOCIDADES DE FLUJO

Para determinar el régimen de flujo dentro del compartimiento catódico del reactor electroquímico, se calculó el número adimensional Re ($= \frac{\text{fuerzas inerciales}}{\text{fuerzas viscosas}}$), considerando el paso de la solución a través de un canal rectangular [Coeuret, 1992].

$$Re = \frac{v * d_h}{\nu} = \frac{v * d_h}{\mu/\rho} \quad (18)$$

donde el diámetro hidráulico está definido por:

$$d_h = \frac{2l * h}{l+h} \quad (19)$$

Donde v = velocidad de flujo en el canal vacío (m s^{-1}), d_h = diámetro hidráulico del canal rectangular (m), μ = viscosidad cinemática ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$), ρ = densidad (kg m^{-3})

Para este tipo de reactores el régimen laminar se establece para $Re < 2000$ [Coeuret, 1992].

Se consideró la viscosidad (μ) y densidad (ρ) de la solución como la del agua.

Tabla 8. Condiciones de operación para las macroelectrólisis realizadas sobre un electrodo de acero inoxidable 316, al mismo potencial de depósito ($E_{\text{dep}} = -0.360 \text{ V vs SHE}$) con soluciones constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I).

MACROELECTRÓLISIS	Re	RÉGIMEN DE FLUJO
a	700	Laminar
b	1300	Laminar
c	1800	Transición

El efecto de las variaciones del flujo de la solución sobre la velocidad de depósito de plata y oro se muestran en las Figuras 35 y 36. Al imponer el mismo potencial en cada una de

las electrólisis, lo que se espera es que la velocidad de depósito de ambas especies metálicas aumente por el incremento del flujo, debido a que se transporta una mayor cantidad de iones a la superficie del electrodo; este comportamiento es observado para flujos laminares de 700 y 1300 (Figuras 35a, 35b, 36a y 36b). Sin embargo, para el régimen de transición ($Re = 1800$) la velocidad de depósito tanto de plata como de oro, Figuras 35c y 36c, es menor de lo previsto y presenta una eficiencia de corriente considerablemente menor (Figura 37c). La disminución de la velocidad de depósito indica que se está reduciendo una menor cantidad de especies metálicas sobre la superficie del electrodo a pesar de que se favorece el transporte de masa. Este comportamiento revela que el material depositado se está redisolviendo o que se está favoreciendo otras reacciones que compiten con la reducción de doré. Es importante mencionar que la redisolución de especies sólo se efectúa en presencia de un agente oxidante en la solución, o bien, al imponer un potencial oxidante.

Es preciso recordar que en el proceso de cianuración se utiliza oxígeno como agente oxidante, introduciéndolo a la solución acuosa al burbujear aire del ambiente. En el presente caso al aumentar la velocidad de flujo de la solución trae consigo un mayor arrastre de oxígeno del ambiente y en consecuencia, la concentración interfacial de oxígeno aumenta promoviéndose la oxidación (disolución) de las especies metálicas. Para evaluar el efecto que tiene el oxígeno de la solución sobre la eficiencia del proceso se realizaron electrólisis con soluciones desoxigenadas.

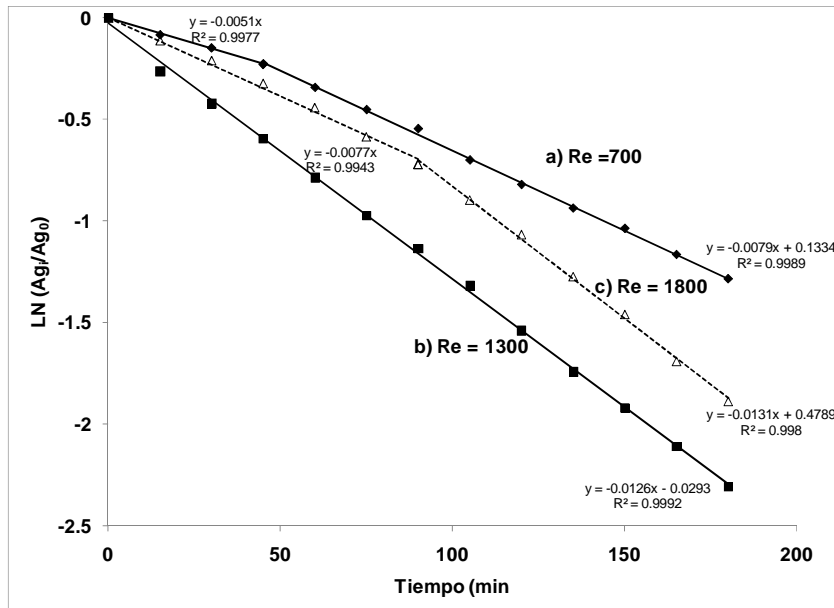


Figura 35. Cambio de la concentración normalizada de plata, expresado en forma de logaritmo natural, en función del tiempo, utilizando cátodo de acero inoxidable, en presencia de aire. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.360 V vs SHE. a) Re = 700, b) Re = 1300, c) Re = 1800.

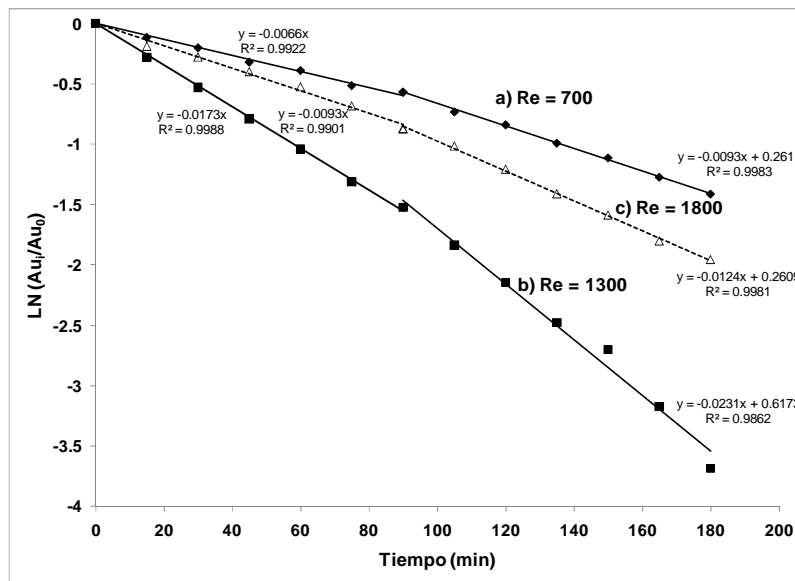


Figura 36. Cambio de la concentración normalizada de oro, expresado en forma de logaritmo natural, en función del tiempo, utilizando cátodo de acero inoxidable, en presencia de aire. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.360 V vs SHE. a) Re = 700, b) Re = 1300, c) Re = 1800.

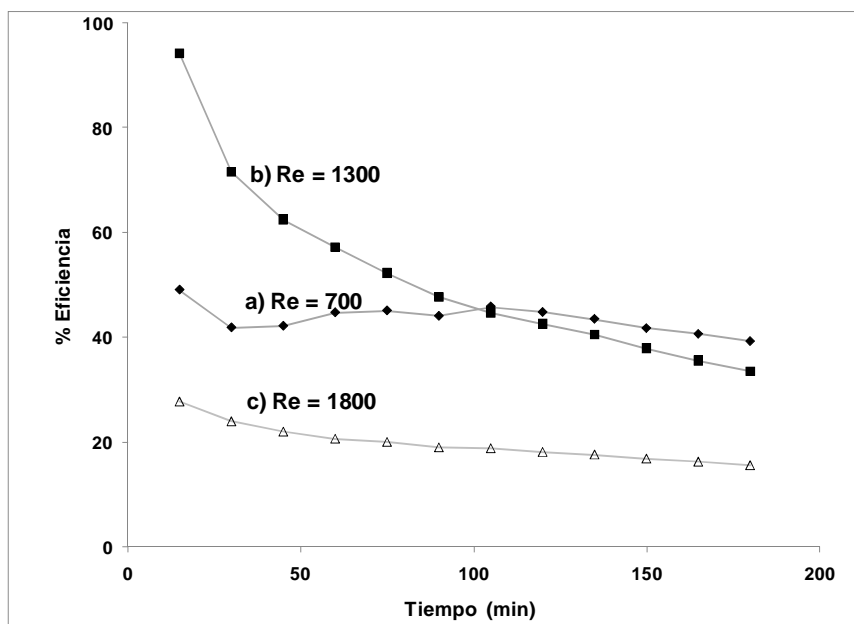


Figura 37. Eficiencias para el depósito de oro-plata, utilizando cátodo de acero inoxidable, en presencia de aire. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.360 V vs SHE. a) Re = 700, b) Re = 1300, c) Re = 1800.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en esta sección, donde se aprecia claramente la condición hidrodinámica que presenta la mayor eficiencia.

Tabla 9. Resumen de los resultados obtenidos en esta sección. Condiciones de operación para las macroelectrólisis realizadas sobre un electrodo de acero inoxidable 316, al mismo potencial de depósito ($E_{dep} = -0.360$ V vs SHE) con soluciones constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I).

MACROELECTRÓLISIS Solución: 0.2 M Tiourea, 0.01 M H ₂ SO ₄ , 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I). E _{ap} = -0.360 V /SHE	Re	PENDIENTE DE DEPÓSITO DE PLATA (min ⁻¹) Figura 35	PENDIENTE DE DEPÓSITO DE ORO (min ⁻¹) Figura 36	% EFICIENCIA
a	700	-0.0051 -0.0079	-0.0066 -0.0093	49 - 39
b	1300	-0.0126	-0.0173 -0.0231	94 - 33
c	1800	-0.0077 -0.0131	-0.0093 -0.0124	28 - 15

5.3.2.3 MACROELECTROLISIS EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE OXÍGENO

Para estudiar el efecto del oxígeno sobre el depósito de oro y plata, se realizaron electrólisis en ausencia de oxígeno (burbujeando nitrógeno) y se compararon con electrólisis en presencia de aire. Se realizaron las electrólisis a dos potenciales de depósito: -0.210 y -0.360 V vs SHE, que son los potenciales en donde se obtiene la mayor eficiencia (ver Tabla 7) y con $Re = 1300$.

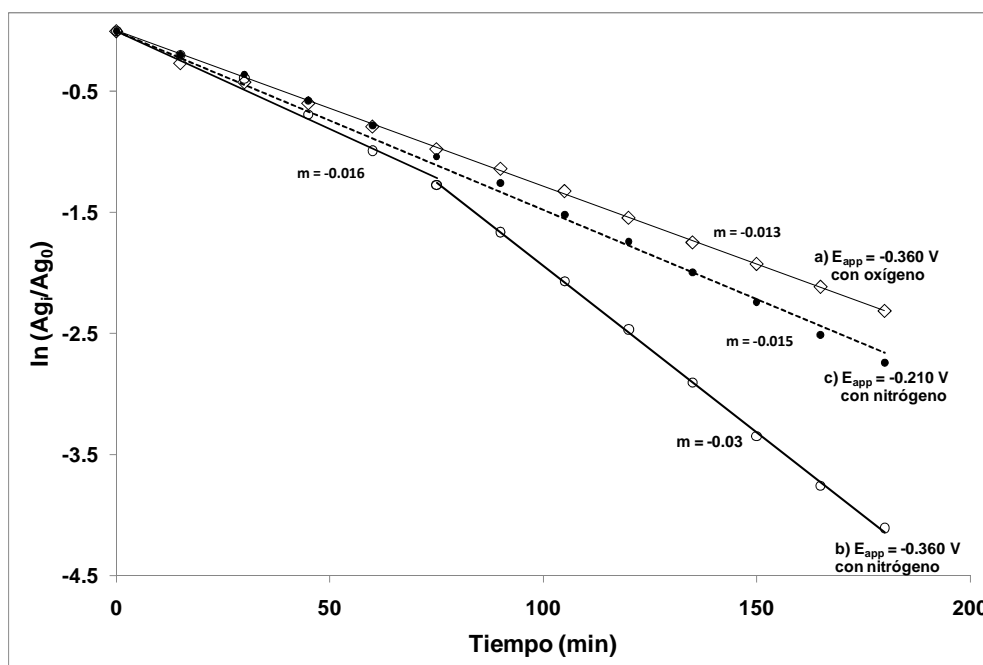
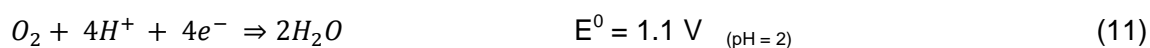
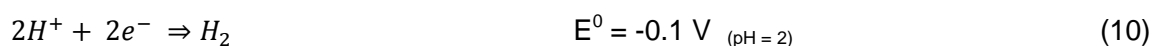


Figura 38. Cambio de la concentración normalizada de plata, expresado en forma de logaritmo natural en función del tiempo de electrólisis, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). La atmósfera y el potencial de depósito (E_{dep} vs SHE) son diferentes: a) $E_{dep} = -0.360$ V y con oxígeno, b) $E_{dep} = -0.360$ V y nitrógeno y c) $E_{dep} = -0.210$ V y nitrógeno.

Comparando las electrólisis en presencia y ausencia de oxígeno (aire), es evidente que la velocidad de depósito de plata incrementa notablemente en la solución desoxigenada para tiempos mayores de 75 minutos (Figura 38 b y c), aunque para el depósito de oro,

las velocidades son muy similares (Figura 39 a y b). No obstante, en la Figura 40 se muestra que la eficiencia del proceso de la solución, en ausencia de oxígeno para el potencial más negativo, disminuye hasta el 40% (Figura 40b). Este resultado invalida una de las hipótesis planteadas anteriormente, en la que el oxígeno en solución produce la redisolución del doré depositado; si esa fuera la causa, se esperaría una menor eficiencia con oxígeno. Como ya se mencionó en la sección de antecedentes, los procesos catódicos involucran la reducción de las especies de interés y además, ocurren reacciones secundarias (reducción del medio). Recordando las ecuaciones de reducción de hidrógeno y oxígeno:



Estas reacciones podrían tener lugar en estos potenciales sobre el doré recién depositado y por esta razón, son menos importantes a tiempos cortos de electrólisis. La reducción de oxígeno sobre el depósito de doré implica la participación de protones (ecuación 12) y consecuentemente, disminuye la concentración interfacial de éstos provocando que la reacción de reducción sea menos importante (Figura 40a). Por otro lado, en las soluciones desoxigenadas, la única reacción parásita y responsable de la baja eficiencia es la reducción de protones, siendo cada vez más importante conforme el potencial de depósito es más negativo (Figura 40 b y c).

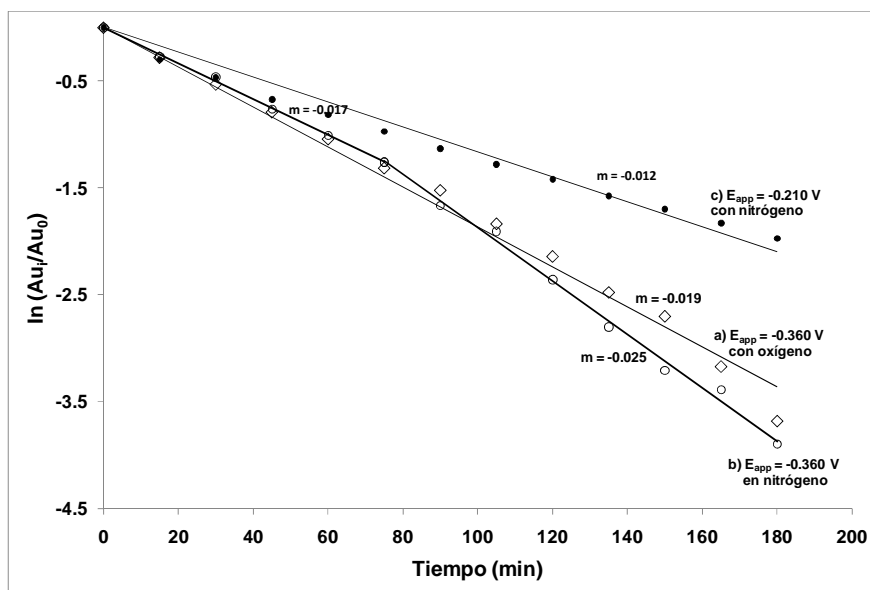


Figura 39. Cambio de la concentración normalizada de oro, expresado en forma de logaritmo natural en función del tiempo de electrólisis, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). La atmósfera y el potencial de depósito (E_{dep} vs SHE) son diferentes: a) $E_{dep} = -0.360$ V y con oxígeno, b) $E_{dep} = -0.360$ V y nitrógeno y c) $E_{dep} = -0.210$ V y nitrógeno.

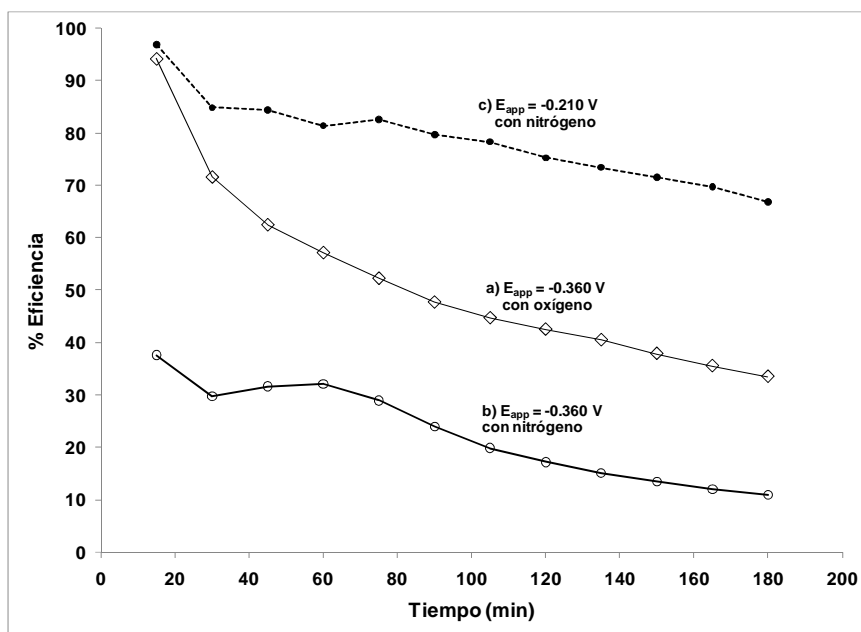


Figura 40. Eficiencias para el depósito de oro-plata, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). La atmósfera y el potencial de depósito (E_{dep} vs SHE) son diferentes: a) $E_{dep} = -0.360$ V y con oxígeno, b) $E_{dep} = -0.360$ V y nitrógeno y c) $E_{dep} = -0.210$ V y nitrógeno.

5.3.2.4 MACROELECTROLISIS EN AUSENCIA DE OXÍGENO A DIFERENTES VELOCIDADES DE FLUJO

Debido a lo anterior, se decidió realizar comparaciones de electrólisis a los dos potenciales de depósito (-0.210 y -0.360 V vs SHE) bajo diferentes condiciones de flujo, $Re = 700, 1300$ y 1800 , con el fin de determinar finalmente las condiciones operacionales en las que se consigue disminuir o inhibir la reducción de protones. Las condiciones de las electrólisis son mostradas en la Tabla 9.

Tabla 10. Condiciones de operación para las macroelectrólisis realizadas a dos potenciales diferentes, sobre un electrodo de acero inoxidable. Las soluciones están constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Solución burbujeada previamente con nitrógeno.

MACROELECTRÓLISIS	POTENCIAL APLICADO V / SHE	Re	RÉGIMEN DE FLUJO
a	-0.210	700	Laminar
b		1300	Laminar
c		1800	Transición
d	-0.360	700	Laminar
e		1300	Laminar
f		1800	Transición

En las Figuras 41 y 42, se presentan los cambios en el logaritmo de las concentraciones normalizadas de plata y oro respectivamente, en función del tiempo de electrólisis, observándose que para ambos potenciales de depósito ($E_{dep} = -0.210$ y -0.360 V), la velocidad de depósito de plata y oro aumenta conforme la velocidad de flujo es mayor. Para el caso de oro, se aprecia que, a -0.360 V y Re de 1300 y 1800, la velocidad de

depósito es muy parecida evidenciándose dos mecanismos de depósito diferentes para tiempos menores de 75 minutos (Figura 42 e y f), esto podría revelar que para esta especie y bajo estas condiciones, se ha alcanzado el límite por transferencia de masa, debido probablemente al agotamiento del oro en la solución. Enseguida se presentan los valores de las pendientes de cada electrólisis.

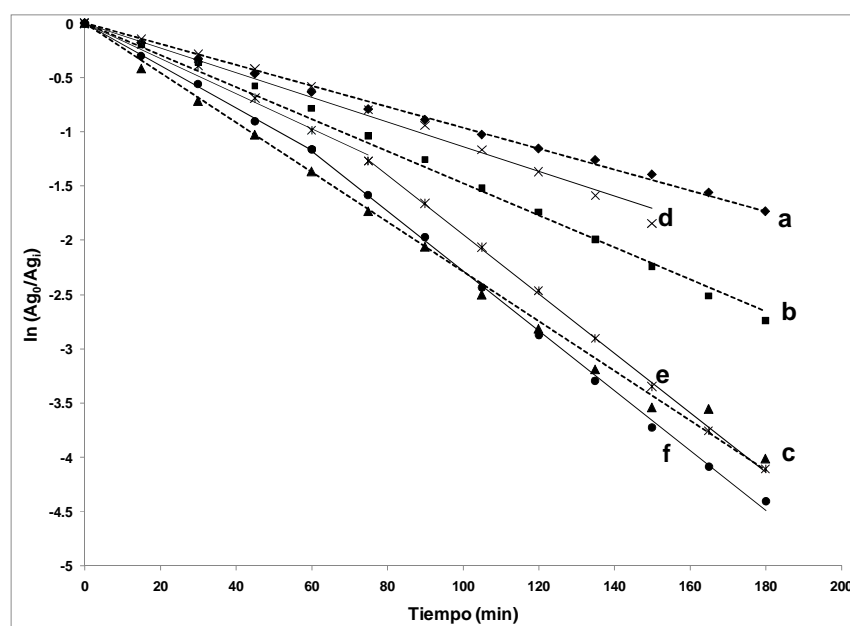


Figura 41. Cambio de la concentración normalizada de plata, expresado en forma de logaritmo natural en función del tiempo de electrólisis, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución son desoxigenadas y contienen 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). a) $E_{dep} = -0.210$ V $Re = 700$, b) $E_{dep} = -0.210$ V $Re = 1300$, c) $E_{dep} = -0.210$ V $Re = 1800$, d) $E_{dep} = -0.360$ V $Re = 700$, e) $E_{dep} = -0.360$ V $Re = 1300$, f) $E_{dep} = -0.360$ V $Re = 1800$.

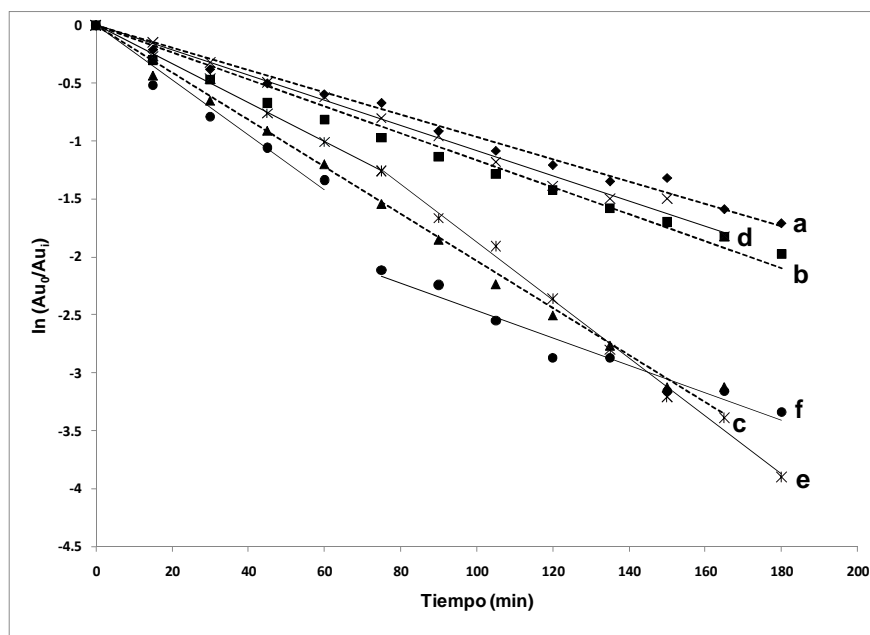


Figura 42. Cambio de la concentración normalizada de oro, expresado en forma de logaritmo natural en función del tiempo de electrólisis, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución son desoxigenadas y contienen 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). a) E_{dep} = -0.210 V Re = 700, b) E_{dep} = -0.210 V Re = 1300, c) E_{dep} = -0.210 V Re = 1800, d) E_{dep} = -0.360 V Re = 700, e) E_{dep} = -0.360 V Re = 1300, f) E_{dep} = -0.360 V Re = 1800.

Tabla 11. Resumen de resultados obtenidos en las electrólisis a dos potenciales de depósito diferentes y diferentes velocidades de flujo, sobre un electrodo de acero inoxidable. Las soluciones están constituidas por 0.2 M de Tiourea en 0.01 M H₂SO₄, 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I). Solución burbujeada previamente con nitrógeno.

MACRO ELECTRÓLISIS	POTENCIAL APLICADO V / SHE	Re	PENDIENTE DE DEPÓSITO PLATA (min ⁻¹)	PENDIENTE DE DEPÓSITO ORO (min ⁻¹)
			Figura 41	Figura 42
1	-0.210	700	-0.0096	-0.0097
2		1300	-0.0148	-0.0116
3		1800	-0.0229	-0.0203
4	-0.360	700	-0.0114	-0.0108
5		1300	-0.0162 -0.0275	-0.0168 -0.0249
6		1800	-0.0195 -0.0276	-0.0236 -0.0119

De los resultados obtenidos hasta ahora, es evidente que las condiciones operacionales en donde se alcanza el 80% de eficiencia del electrodepósito de doré son: $E_{\text{dep}} = -0.210 \text{ V}$ vs. SHE con un flujo laminar intermedio ($Re = 1300$) y en ausencia de oxígeno, valor ampliamente mayor a lo que se ha obtenido para el electrodepósito de metales preciosos a partir de soluciones diluidas.

5.3.2.5 MACROELECTROLISIS EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE ZINC

De las electrólisis realizadas sobre un electrodo de grafito (sección 7.3.1), se encontró que la presencia de cualquier impureza metálica lejos de afectar el electrodepósito de doré, provoca que la cantidad de energía necesaria para la reducción de oro y plata sea menor; particularmente se encontró que la presencia de iones zinc (II) en solución, mejora considerablemente la eficiencia del proceso, elevándola hasta el 50%, Figura 27b.

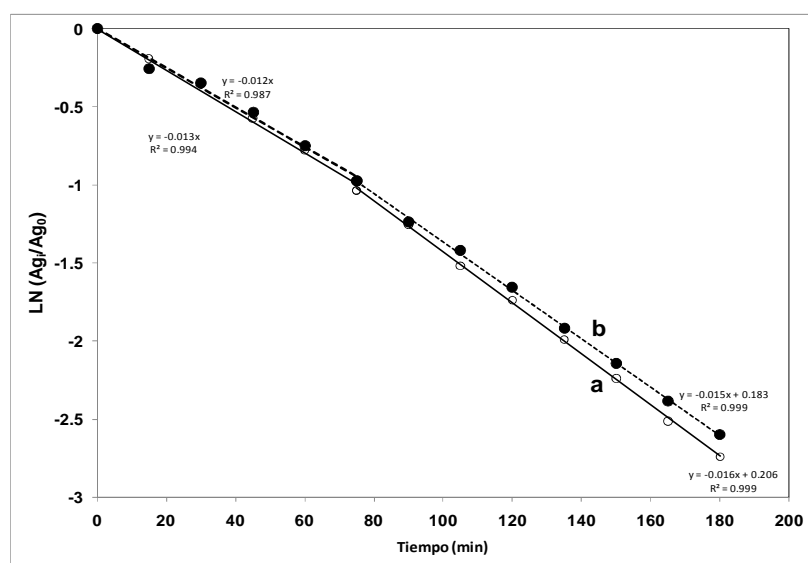


Figura 43. Cambio de la concentración normalizada de plata en función del tiempo expresado en forma de logaritmo natural, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I), previamente burbujeada con nitrógeno. Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.210 V vs SHE. $Re = 1300$. a) 0, b) 10 ppm Zn (II).

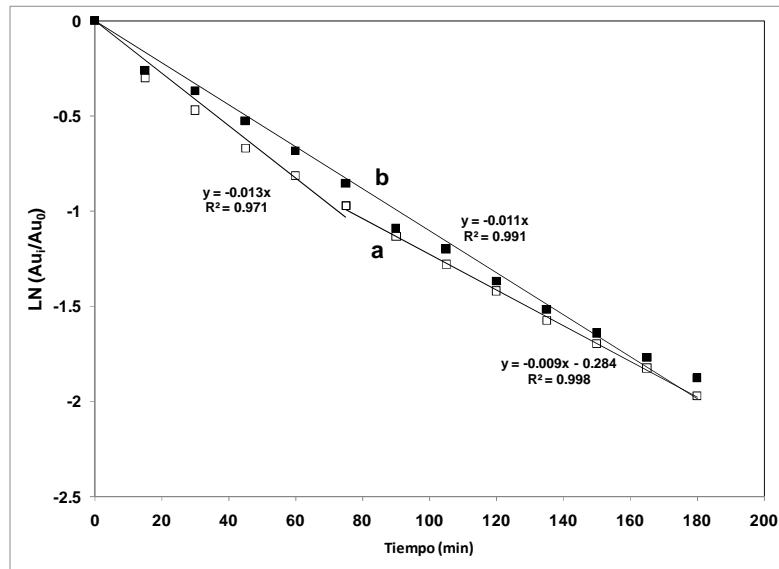


Figura 44. Cambio de la concentración normalizada de oro en función del tiempo expresado en forma de logaritmo natural, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I), previamente burbujeada con nitrógeno. Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.210 V vs SHE. Re = 1300. a)0, b) 10 ppm Zn (II).

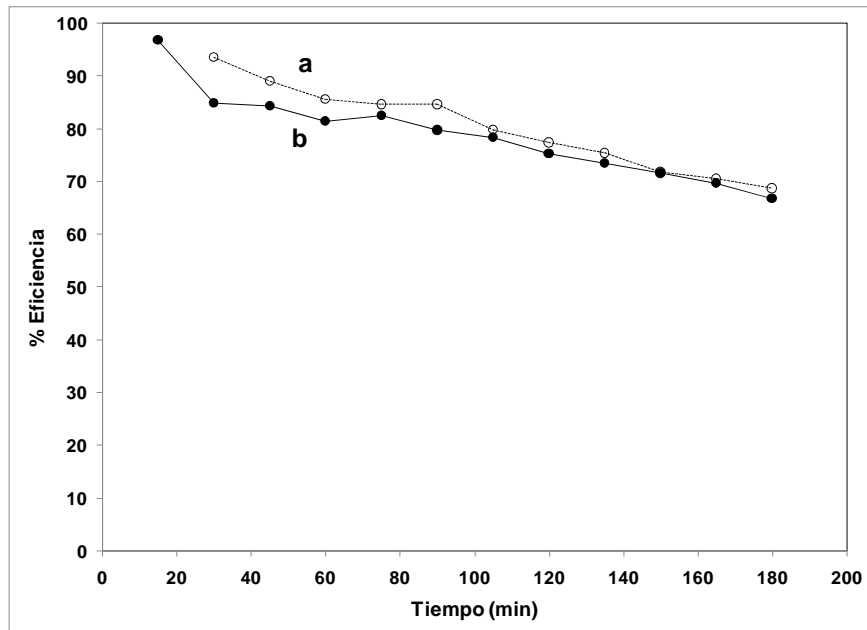


Figura 45. Eficiencias para el depósito de oro-plata, utilizando cátodo de acero inoxidable. La solución empleada es 0.2 M de Tiourea, 0.01 M H_2SO_4 , 100 ppm Ag (I) y 10 ppm Au (I), previamente burbujeada con nitrógeno. Potencial de depósito para cada electrólisis es de -0.210 V vs SHE. Re = 1300. a)0, b) 10 ppm Zn(II).

Para evaluar si la presencia de zinc afecta del mismo modo al electrodepósito de doré sobre acero inoxidable, se realizó una comparación entre las electrólisis con condiciones de operación similares, $E_{\text{dep}} = -0.210 \text{ V}$ y $Re=1300$ en ambiente de nitrógeno, en presencia y ausencia de zinc(II). En las Figuras 43 y 44, se muestran las velocidades de depósito de oro y plata, con y sin la presencia de zinc en solución, observándose que prácticamente son iguales, Figuras 43a 43b, 44a y 44b. Del mismo modo, las eficiencias de ambas electrólisis son similares, Figuras 45a y 45b. Este comportamiento, distinto al observado, cuando la electrólisis se lleva cabo utilizando grafito, bien podría relacionarse a las diferentes propiedades fisicoquímicas (función trabajo y tipo de electrocristalización) del doré en ambos materiales; teniendo un efecto importante en el sobrepotencial de reducción de los protones sobre el doré, y adicionalmente, en las electrólisis sobre grafito las soluciones contienen oxígeno en una concentración comparable a la de iones de zinc, pudiendo formar algún óxido que provoca el aumento en la eficiencia del proceso por medio de algún mecanismo químico o electroquímico. La búsqueda de este mecanismo requiere de un estudio fundamental mecanístico y cinético que está fuera del alcance del propósito del presente trabajo.

6. CONCLUSIONES

El sistema de lixiviación de minerales o concentrados metálicos con soluciones ácidas de disulfuro de formamidina/tiourea para la obtención de oro y plata, presenta rendimientos competitivos al sistema tradicional de cianuración. Sin embargo, la etapa de recuperación de valores por medio de electrodeposición, a partir de soluciones provenientes de la lixiviación, no ha sido estudiada a fondo, causando incertidumbre sobre las variables que intervienen de forma directa sobre el rendimiento del proceso.

En el presente trabajo se propuso recuperar oro y plata a partir de soluciones lixiviantes diluidas (100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I)) por medio de electrodeposición directa, en presencia de impurezas metálicas y considerando la existencia de reacciones secundarias, reducción de hidrógeno y oxígeno. Para tal efecto se modificaron las condiciones operacionales (hidrodinámica y energética), con la finalidad de distinguir la variable que tiene el mayor efecto negativo sobre el electrodeposición selectivo de doré.

Del estudio termodinámico realizado en este trabajo, se demuestra que los complejos estables de tiourea, $AgTu_3^+$, $AuTu_2^+$ y $CuTu_4^+$, son independientes de los cambios de pH; así mismo, al considerar la formación de la aleación oro – plata (doré) se determinó que se comporta como una aleación regular siendo su potencial de reducción menor que el del metal más noble (oro), presentándose primero la reducción de oro, posteriormente la formación de la aleación, sin que se presente la reducción de plata pura. Se pone de manifiesto que es necesario tener un control adecuado del potencial de depósito debido a que es termodinámicamente viable formar co-depositos de doré con cobre y plomo; adicionalmente, es necesario poner especial atención en el efecto de las reacciones secundarias, reducción de hidrógeno y oxígeno, sobre el electrodeposición de doré debido a que siempre están presentes en los procesos catódicos.

Para establecer la influencia del sustrato sobre el potencial de depósito de oro y plata, se realizaron pruebas de microelectrólisis en las que se analizó el comportamiento de titanio, acero inoxidable tipo 316 y carbón vítreo en presencia de soluciones ácidas de tiourea. Se encontró que solamente el carbón vítreo es adecuado para determinar el potencial de

depósito de oro y plata mediante despojo anódico. Esto se debe a que sobre la superficie de titanio se forma una capa pasiva que impide observar los procesos de reducción y oxidación del doré. En cambio el acero es fácilmente oxidable, lo cual permite detectar la reducción de los iones Ag(I) y Au(I) , sin embargo al oxidarse en la misma región donde se redissuelve el doré, es imposible distinguir la contribución de los procesos oxidativos del acero con los correspondientes al oro y plata.

Los resultados obtenidos sobre carbón vítreo indican que la presencia de cualquier impureza metálica en la solución, Zn(II) , Fe(II) , Pb(II) y Cu(I) , provoca que la reducción de doré se efectúe a potenciales menos negativos, disminuyendo ligeramente la velocidad de depósito; además se pone en evidencia que los iones de todas las impurezas, excepto el cobre, afectan de la misma forma al depósito de doré. Así mismo, se encontró que únicamente el cobre se co-deposita con doré para potenciales superiores a -0.510 V vs SHE . Por otro lado, las respuestas voltamperométricas exhiben un potencial de cruce (E_{cruce}) que define el equilibrio de las especies oxidadas y reducidas, coincidiendo con los valores encontrados en el estudio termodinámico.

Posteriormente, se efectuaron electrólisis en un reactor tipo filtro prensa, utilizando grafito como cátodo, para soluciones de tiourea que contienen oro y plata en presencia de alguna impureza metálica, imponiendo un potencial en donde se asegura el depósito selectivo de doré, -0.210 V vs SHE , determinado con las pruebas a nivel micro. De este grupo de electrólisis se obtuvo que, la presencia de cualquier impureza, provoca la disminución de la velocidad de depósito de doré; sin embargo, inhiben ligeramente la reacción de protones (reacción secundaria), impidiéndose aún más cuando existe zinc (II) en solución, alcanzándose prácticamente el 50% de eficiencia de corriente.

Haciendo una comparación del desempeño entre electrólisis realizadas con cátodo de grafito y de acero inoxidable sin impurezas metálicas, se encontró que, a pesar de que la velocidad de depósito es menor sobre acero inoxidable, la eficiencia de corriente se elevó hasta el 60%, indicando que, la reacción secundaria es menos favorecida sobre acero.

Por último, se encontró que las reacciones parásitas de reducción del medio provocan que la eficiencia del proceso disminuya considerablemente; se logró restringir su efecto al retirar el oxígeno de la solución e imponiendo un potencial de -0.210 V vs SHE para $Re = 1300$.

Haciendo un resumen puntual de los resultados obtenidos, se concluye que:

- El intervalo de potencial en donde se evita la formación de co-depósitos de doré con alguna otra especie metálica está entre -0.210 V y -0.510 V .
- La presencia de impurezas metálicas en solución tienen un efecto nulo sobre el electrodepósito selectivo de doré para un potencial de -0.210 V .
- La eficiencia del electrodepósito de doré es afectado considerablemente por la reducción de hidrógeno y oxígeno.
- El efecto de la reducción de hidrógeno es importante en potenciales más negativos de -0.210 V y altas velocidades de flujo, esto es, que el tiempo de residencia de las especies dentro del reactor determinan la eficiencia del proceso.
- La máxima eficiencia ($\sim 80\%$) de electrodepósito de oro y plata se obtiene al imponer un potencial de -0.210 V (vs SHE) , en ausencia de oxígeno y con $Re = 1300$, sobre un electrodo de acero inoxidable tipo A316.

7. PERSPECTIVAS

Los alcances del presente trabajo se limitaron a encontrar las condiciones en las que se obtiene el depósito selectivo de oro y plata, con la menor interferencia del resto de los componentes presentes en las soluciones de tiourea, incluido el efecto de los protones y el oxígeno disuelto. Con estos resultados es posible continuar con pruebas de macroelectrólisis en las que se utilicen soluciones reales provenientes de la etapa de lixiviación. Además una parte muy importante es el acoplamiento de la reacción de formación del disulfuro de formamidina en el ánodo, con el electrodeposición de doré, considerando todos los factores reportados en la presente tesis.

Además es necesario continuar con estudios fundamentales para encontrar los mecanismos mediante los cuales algunos iones metálicos como el zinc, permiten elevar la eficiencia de corriente y explorar la posibilidad de utilizarlos como aditivos en otros procesos.

Finalmente, en un nivel más general es posible aplicar los conocimientos adquiridos en este trabajo a otros procesos de depósito de metales en medio ácido, en los que generalmente se considera la evolución de hidrógeno gas, pero no la intervención del oxígeno disuelto, el cual puede reducirse en potenciales relativamente altos, consumiendo cantidades elevadas de energía, lo cual impacta negativamente los costos de operación.

8. BIBLIOGRAFIA

Ballester, A., Verdeja, L.F., Sancho, J., Metalurgia extractiva. Vol. 1. Fundamentos. ISBN 84-7738-802-4.

Barendrecht, E., 1967. In: Bard, A.J. (Ed.), Electroanalytical Chemistry, vol. 2. Dekker, New York, pp. 53–109.

Chai, L., Effect of Na₂SO₃ on electrochemical aspects of gold dissolution in alkaline thiourea solution. Hydrometallurgy 53 (1999) 255-266.

Chen, C.K., Lung, T.N., Wan, C.C., A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation. Hydrometallurgy 5 (1980) 207-212.

Dajun, L., Guanghui, B., The kinetics of the adsorption of gold from thiourea solutions by charcoal. Hydrometallurgy 28 (1992) 95-109.

Earnshaw, A., Greenwood, N., The chemistry of elements (Butterworth-Heinemann, 1997) 645 pp.

Eriksson, G., An algorithm for the computation of aqueous multicomponent multiphase equilibria, Anal. Chim. Acta, 112(1979) 375-383.

Fleming, C. A., Hydrometallurgy of precious metals recovery. Hydrometallurgy, 30 (1992) 127- 162.

Fogler, H.S., Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Pearson Education, 2001.

Gaspar, V., Mejerovich, A.S., Meretukov, M.A., Schmiel, J., Practical application of potential –pH diagrams for Au-CS(NH₂)₂-H₂O and Ag-CS(NH₂)₂-H₂O systems for

leaching gold and silver with acidic thiourea solution. *Hydrometallurgy*, 34 (1994) 369-381.

Girón, I., Poisot, E., Rodríguez, F., Extracción de oro y plata por lixiviación en soluciones de tiourea electro-oxidada. Tesis de Licenciatura. UAM-Iztapalapa, México (2003).

Groenewald, T., Potential applications of thiourea in the processing of gold. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. June 1977.

Groenewald, T., The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea. *Hydrometallurgy* 1 (1976), pp. 277-290.

Hiskey, J.B., Atluri, V.P., Dissolution Chemistry of Gold and Silver in different lixiviants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Min. Proc. Extrac. Metall. Rev.* 4 (1988) 95-134.

Hiskey, J.B., Thiourea as a lixiviant for gold and silver. *Gold-Silver: Leaching, Recovery Economics and Processing*. 1981, pp. 83-91.

Hiskey, J.B., Thiourea leaching of gold and silver-Technology update and additional applications. *Minerals and Metallurgical Processing*. November 1984. pp. 173-180.

Hultren, R., Orr, R.L., Anderson, P.D., Kelley, K.K., Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. John Wiley & Sons, Inc. 1963.

Juarez, C.M., Dutra, A.J.B., Gold electrowinning from thiourea solutions. *Minerals Engineering*, Vol. 13 (10-11), pp. 1083-1096, 2000.

Lashmore, D.S., Beauchamp, C.R., Electrodeposition of alloys. *Proceedings of the symposium on Electrodeposition technology, theory and practice*. Edited by Lubomyr T. Romankiw. Vol. 87-17. The Electrochemical Society, Inc., pp. 565-575. 1987.

Levenspiel, O., Ingeniería de las reacciones químicas. México ; Barcelona : Reverté, 1990.

López, C., Lixiviación de plata a partir de concentrados sulfurados con tiourea electro-oxidada. Tesis de Maestría. UAM-Iztapalapa, México (2002).

Marsden, J., House, I., The Chemistry of Gold Extraction (Ellis Horwood, 1992) 281 pp.
Oo, M.T., Tran, T., The effect of lead on the cementation of gold by zinc. Hydrometallurgy 26 (1991) 61-74.

Oropeza Guzmán, M.T., Ponce de León Albarrán, C., González Martínez, I., Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, 2000.

Paunovic, M., Schlesinger, M., Fundamentals of electrochemical deposition. John Wiley & Sons, Inc., 1998.

Plaskin, I.N., Kozhukhova, M.A., The solubility of gold and silver in thiourea. Compt. Rend. Acad. Sci, USSR. 31(1941) 671-674.

Pletcher, D., Walsh. Industrial electrochemistry. London : Chapman & Hall, 1990

Poisot, D.E., Estudio de la naturaleza de la electrodeposición de metales preciosos en función de la composición de soluciones complejas de tiourea, Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa. 2006.

Poisot, D.E., González, I., Lapidus, G.T., Electrodeposition of a Silver-Gold Alloy (DORÉ) from Thiourea Solutions in the Presence of Other Metallic Ion Impurities. Hydrometallurgy, 93 (1-2), July 2008, pp. 23-29.

Poisot, D.E., González, I., Lapidus, G.T., Effect of copper, iron and zinc ion son the selective electrodeposition of dorée from acidic thiourea solutions. Proceedings of the Sixth International Symposium, Hydrometallurgy 2008, pp. 843-848.

Preisler, P.W., Berger, L., Oxidation-Reduction potentials of thiol-dithio systems: Thiourea-Formamidine disulfide Journal of American Chemical Society 69 (1946) 322-325.

Puigdomenech, Chemical Equilibrium Software, www.kemi.kth.se/medusa/ (22 Marzo 2007).

Reyes, C.V., González, I., Oropeza, M.T., Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a three-dimensional reactor. Electrochimica Acta 49 (2004) 4417-4423.

Reyes, C.V., Ponce de León, C., González, I., Oropeza, M.T., Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions. Hydrometallurgy 65 (2002) 187-203.

Smith, J. M., Ingeniería de la cinética química. México : CECSA, 1986.

Sobri, S., Roy, S., Gold Electrocrystallization from a Spent Thiosulfate-Sulfite Electrolyte. Journal of The Electrochemical Society, **152** (9) C593-C599. 2005.

Songling, Y., Jimin, Y., Zhonquan, Y., 19-23 Alkyliminodimethylenephosphonic acid, a new extractant for gold from acidic thiourea solutions. Hydrometallurgy 32 (1993) 181-188.

Teutli, M., Lapidus, G., González, I., The kinetics of silver cementation from thiourea solutions using aluminum. Advances in gold and silver processing, Chapter 24, SME, Littleton, Co., 1990.

Urbanski, T. S., Fornari, P., Abbruzzese, C., Gold electrowinning from aqueous–alcoholic thiourea solutions. *Hydrometallurgy*, Vol. 55 (2), March 2000, pp. 137-152

Walker, A.T.S., Wragg, A.A., The modelling of concentration-time relationships in recirculating electrochemical reactor systems. *Electrochimica Acta*. 1977, Vol. 22, pp. 1129-1134.

Walsh, F.C., A first course in electrochemical engineering. The Electrochemical Consultancy (1993), Printed in Great Britain by Alresford Press Ltd., Alresford, Hants.

Wei, D., Chai, L., Ichino, R., Okido, M., Gold leaching in an alkaline thiourea solution. *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (2) 559-563 (1999).

www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad49.htm

www.infomine.com/investment/metalprices/

www.nist.gov

Zhang, H., Ritchie, I.M., La Brooy, S.R., The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon. *Hydrometallurgy* 72 (2004) 291-301.

Zhang, H.G., Doyle, J.A., Kenna, C.C., La Brooy, S.R., Hefter, G.T., Ritchie, I.M., A kinetic 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.

Zheng, S., Wang, Y., Chai, L., Research status and prospect of gold leaching in alkaline thiourea solution. *Minerals Engineering* 19 (2006) 1301-1306.

ANEXO 1. ANÁLISIS DE REDISOLUCIÓN ELECTROQUÍMICA (STRIPPING VOLTAMMETRY)

El análisis de redisolución electroquímica tiene el más bajo límite de detección de cualquier técnica electroanalítica utilizada comúnmente. El análisis puede realizarse a nivel de trazas, determinándose concentraciones de 10^{-10} M y menores. Otra ventaja importante de esta técnica es la capacidad de poder determinar simultáneamente varios elementos.

Un experimento para el análisis de redisolución electroquímica consiste de dos partes. Durante la primera etapa, la especie de interés es depositada (pre concentrada) dentro o sobre la superficie de un electrodo por electrólisis potencioestática (pulso potencioestático). En la segunda etapa, la especie depositada se remueve (redisolución) del electrodo y la señal electroquímica se usa para determinar la concentración de cada especie en la muestra.

El despojo anódico voltamperométrico, es la variación de redisolución usado principalmente para la determinación de metales pesados. En esta técnica, la preconcentración es causada por la reducción de los iones metálicos al estado elemental; y la etapa de redisolución, está acompañada por un barrido de potencial positivo de la que se obtiene una corriente anódica cuando se oxidan los metales pre concentrados.

ETAPA DE PRECONCENTRACIÓN

La notable sensibilidad de la redisolución voltamperométrica es atribuible a la etapa de pre concentración. En esencia, las especies iónicas son electroquímicamente extraídas de la solución como átomos metálicos que forman una película metálica sobre un electrodo sólido. El potencial de depósito debe ser ajustado de tal manera que la transferencia de electrones sea tan rápida conforme los iones son transportados a la superficie del

electrodo. El potencial de depósito deberá estar en la región de corriente límite (o potenciales más negativos) del ión metálico. La acumulación de las especies químicas de la solución, ocurre solamente en la interface electrodo-solución, a través de un proceso electroquímico. Para minimizar el tiempo requerido en el que se deposite una suficiente cantidad de material en el electrodo, la transferencia de masa de las especies electroactivas a la superficie del electrodo debe ser lo más eficiente posible. Por esta razón la solución es agitada o se rota el electrodo. La importancia de esta técnica es que no es necesario reducir toda la especie presente en la solución, sino que únicamente es necesario tener en cuenta el tiempo de depósito, el potencial y la velocidad de agitación.

TÉCNICAS DE REDISOLUCIÓN ELECTROANALÍTICA

Una vez que una fracción de las especies ha sido depositada en el electrodo durante la etapa de pre concentración, el electrodo es entonces “analizado” en la etapa de despojo. La respuesta electroquímica resultante es proporcional a la concentración (o cantidad) de especies sobre el electrodo que, a su vez, es proporcional a su concentración en la solución.

- Voltamperometría de barrido lineal de potencial

Después de la etapa de pre concentración de los átomos metálicos, sobre la superficie del electrodo, se realiza un barrido de potencial en dirección positiva. En un potencial característico, los átomos metálicos son oxidados (redisueltos) del electrodo. Los potenciales donde se presentan los picos de redisolución, sirven para identificar los respectivos metales; mientras que la magnitud de la corriente de redisolución (oxidación), refleja la concentración. La teoría del análisis de las ondas o picos de redisolución producidos durante el barrido lineal de potencial se centra sobre tres parámetros, los cuales caracterizan la señal de redisolución:

- i_p = corriente del pico de redisolución,
- E_p = la posición del pico de redisolución sobre el eje de potencial
- $W_{1/2}$ = el ancho de pico a media altura

La siguiente ecuación relaciona la corriente del pico en amperes (i_p) con el número de electrones por ión metálico (n), la superficie del área del electrodo en cm^2 (A), la concentración del metal en el electrodo en mol/cm^3 (C_R), el espesor de capa en cm (ℓ) y la velocidad de barrido en V/s (v).

$$i_p = 1.1157 E 10^6 n^2 A C_R \ell v$$

Esta ecuación puede simplificarse si se considera la carga (Q_m) requerida para depositar todo el metal sobre la superficie del electrodo:

$$Q_m = nFAC_R \ell$$

Por lo tanto la ecuación se simplifica a

$$i_p = 11.157 n Q_m v$$

Lo que indica que i_p es proporcional a la cantidad total de metal depositado sobre la superficie del electrodo.

Sin embargo, como el propósito en el presente trabajo fue determinar únicamente el intervalo de potencial en el que se deposita cada especie metálica o bien el codepósito de oro y plata (doré), se cuantificó la carga asociada a los picos de oxidación ($Q_a = Q_m$) por medio de integración del área bajo la curva y se graficó en función de los potenciales de depósito ($E_{\text{dep}} = E_p$), obteniéndose correlaciones lineales que están asociadas a la cantidad de especie metálica depositada o bien a la velocidad de depósito. El cambio de pendiente de dichas correlaciones lineales indica una mayor transferencia de electrones por lo que es posible diferenciar en que potencial inicia el depósito de una especie metálica nueva. El esquema de perturbación y respuesta voltamperométrica se muestra en las siguientes figuras.

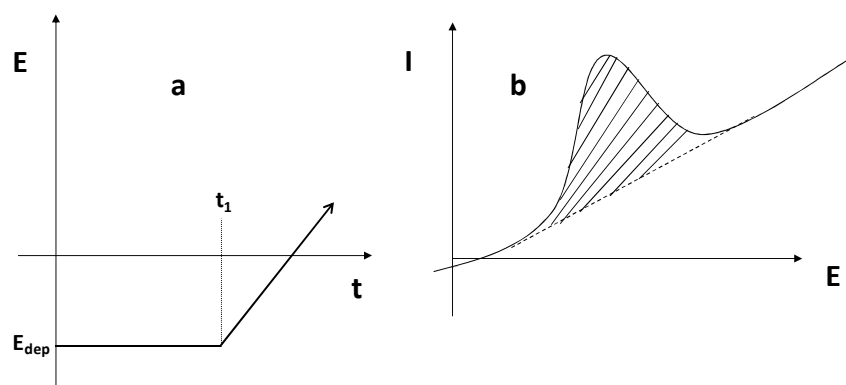


Figura A1. a) Esquema de la perturbación impuesta a la solución (voltamperometrías cíclicas). Diferentes potenciales de inversión en función del tiempo partiendo del potencial de corriente nula. b) Respuesta voltamperométrica.

ANEXO 2. RESPUESTAS VOLTAMPEROMETRICAS DEL DESPOJO ANÓDICO (ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS)

La determinación del intervalo de potencial para el electrodepósito selectivo de doré se efectuó por medio de la técnica de despojo anódico. En las Figuras A3-A5 se muestran las respuestas voltamperometricas correspondientes al despojo anódico, partiendo del potencial de depósito (pulsos potencioestáticos) una vez que la celda ha sido abierta. En éstas se muestran los potenciales de cruce, E_{cruce} , que define el equilibrio de las especies oxidadas y reducidas.

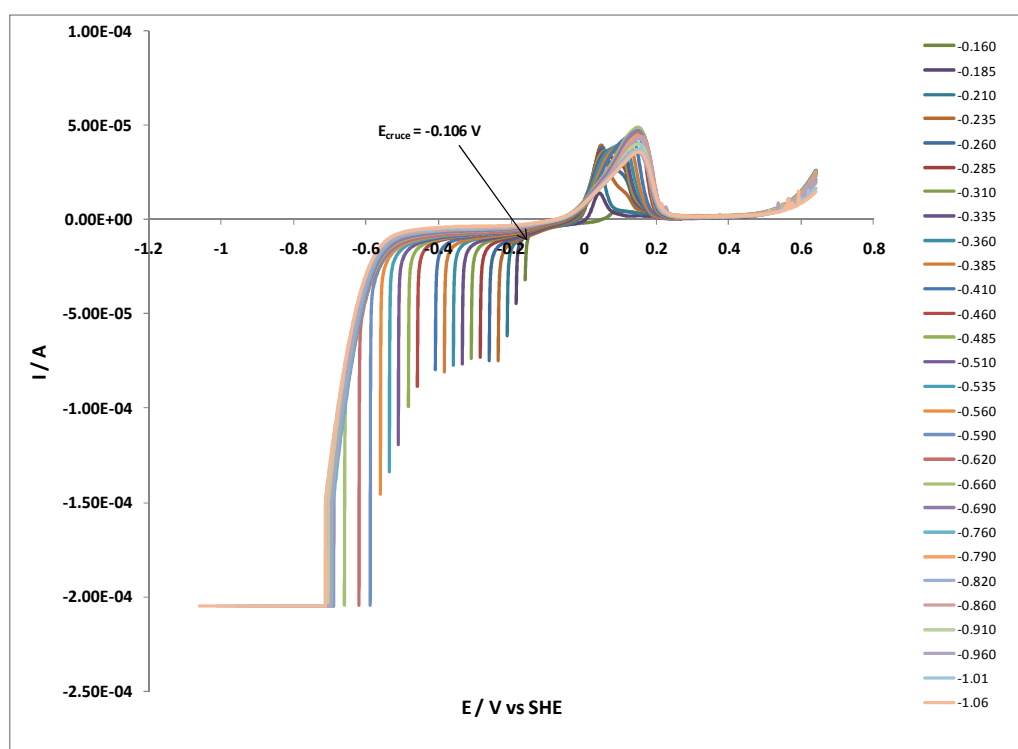


Figura A2. Voltamperogramas lineales ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²) iniciando el barrido, cuando la celda es abierta, hacia potenciales positivos. La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Zn(II).

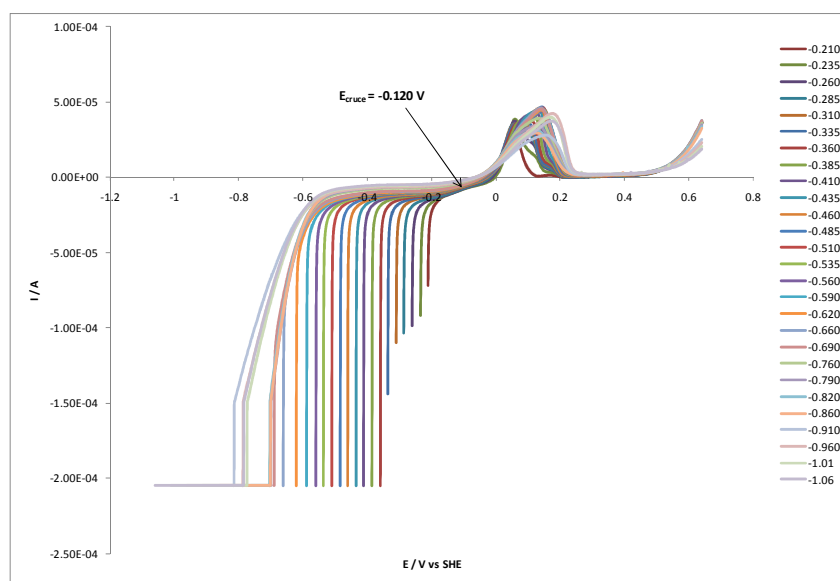


Figura A3. Voltamperogramas lineales ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²) iniciando el barrido, cuando la celda es abierta, hacia potenciales positivos. La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 100 ppm Fe(II).

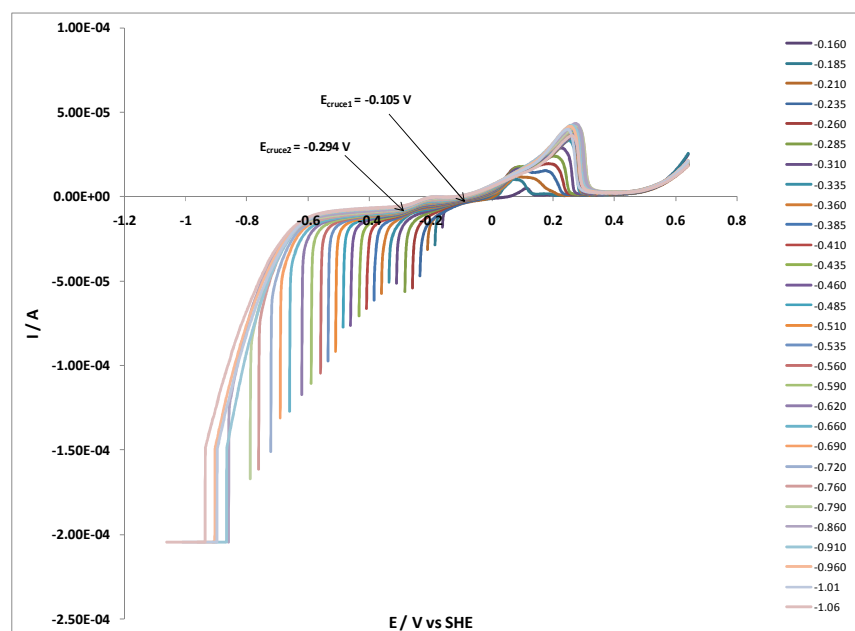


Figura A4. Voltamperogramas lineales ($v= 20$ mV/s), obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²) iniciando el barrido, cuando la celda es abierta, hacia potenciales positivos. La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Pb(II).

ANEXO 2A. CRONOAMPEROMETRÍAS DE LA ETAPA DE PRECONCENTRACIÓN (ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS)

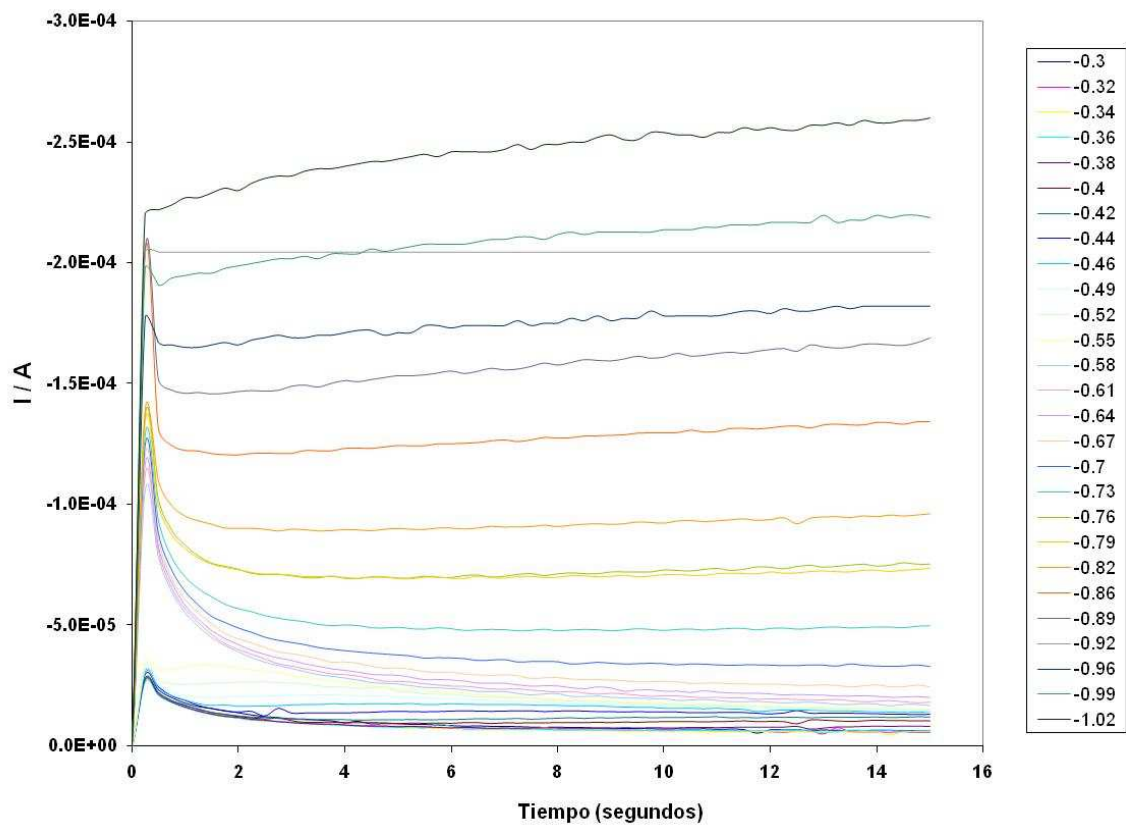


Figura A5. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I).

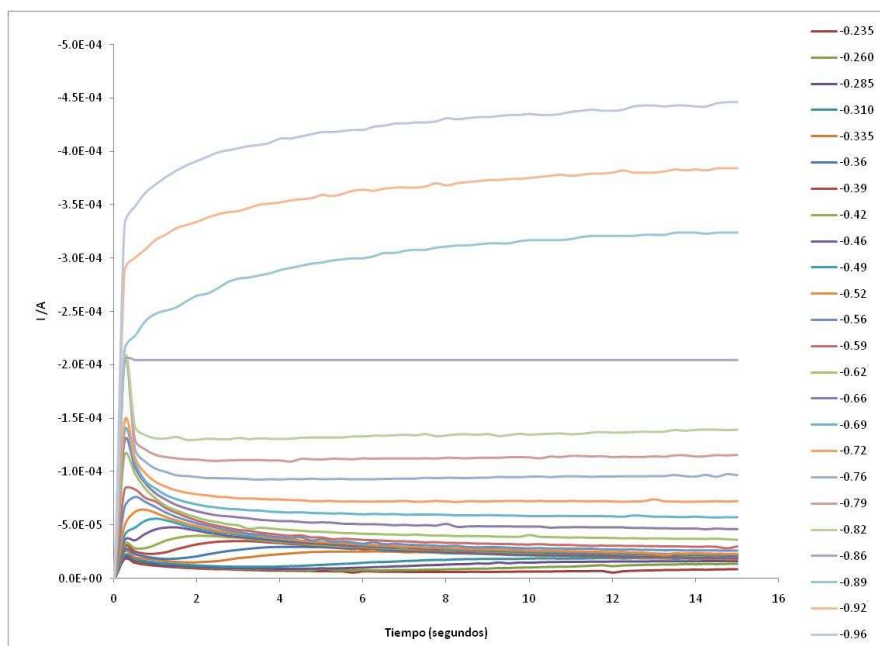


Figura A6. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963 \text{ cm}^2$). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I) y 10 ppm Au(I).

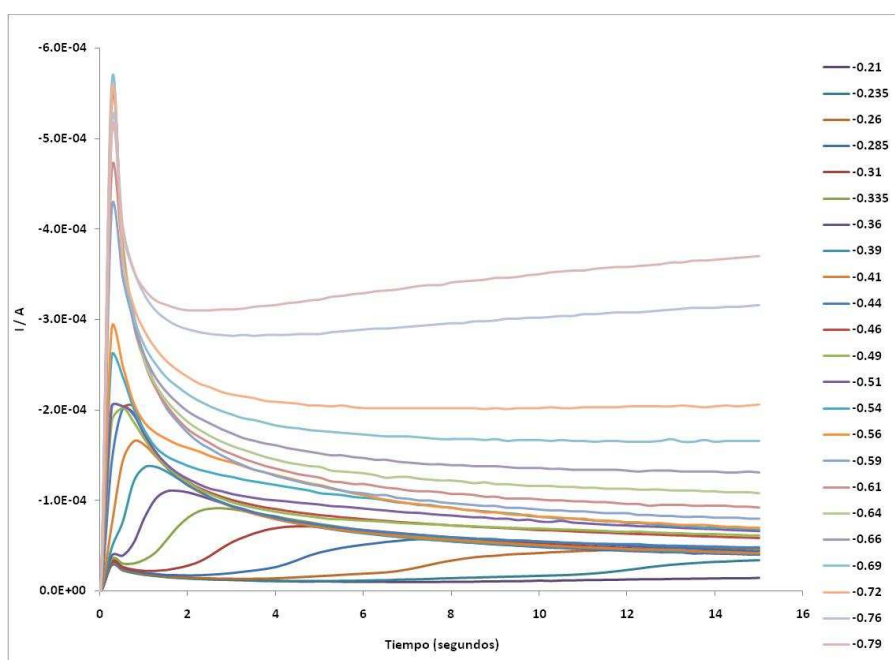


Figura A7. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963 \text{ cm}^2$). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 200 ppm Cu(I).

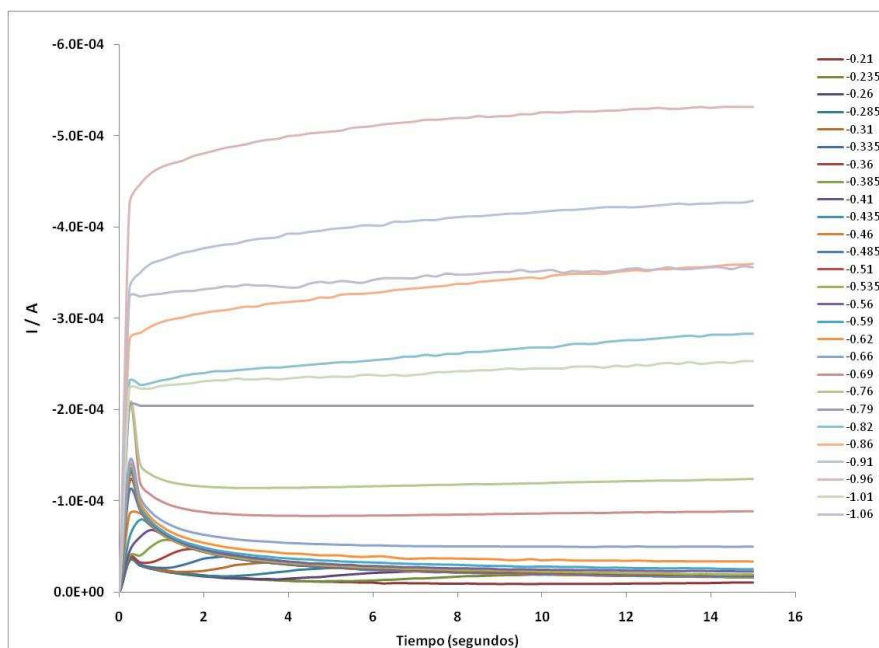


Figura A8. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 100 ppm Fe(II).

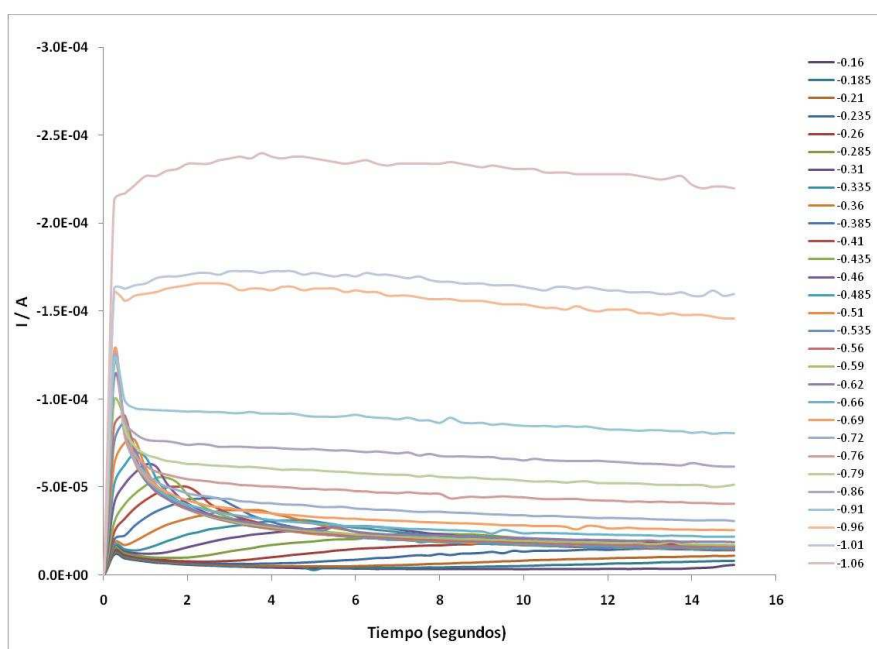


Figura A9. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963$ cm²). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Pb(II).

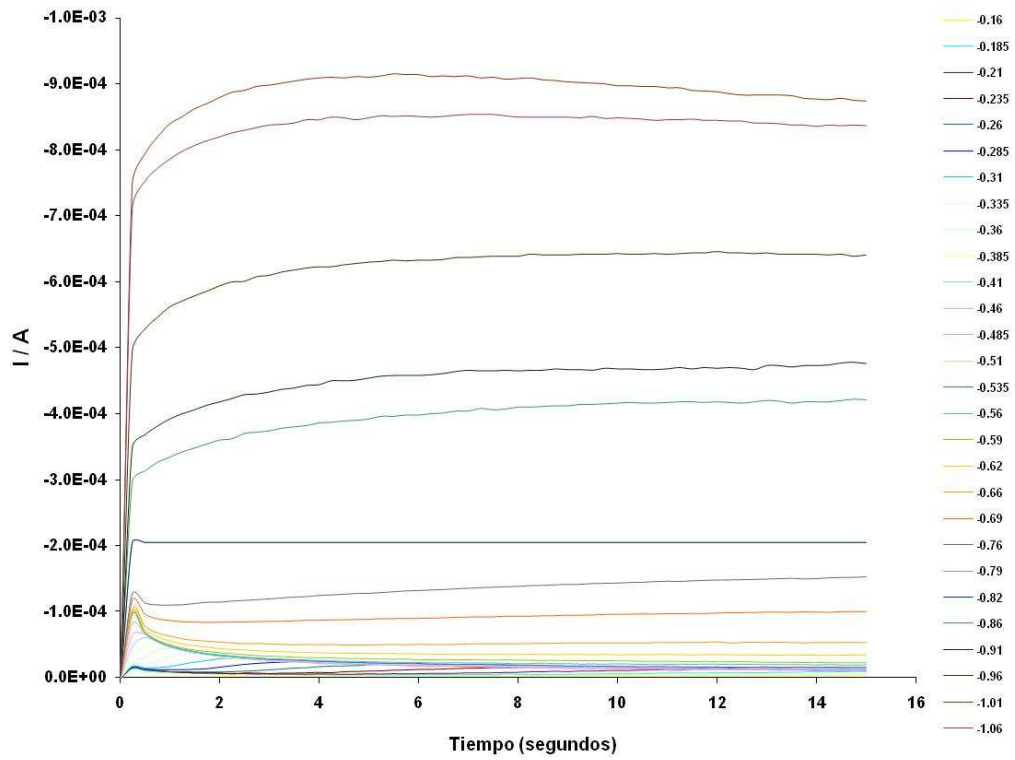


Figura A10. Respuestas cronoamperometricas ($t = 15$ s) obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo ($A = 0.1963 \text{ cm}^2$). La solución contiene 0.2M de tiourea en 0.01 M de ácido sulfúrico, 100 ppm Ag(I), 10 ppm Au(I) y 10 ppm Zn(II).

ANEXO 3. ELECTRÓLISIS

La definición fundamental de electrólisis es que se trata de la descomposición de un compuesto iónico en estado líquido (acuoso o fundido) por el paso de una corriente continua.

La primera ley de Faraday establece que la masa, m , de cualquier sustancia descargada (depositada o disuelta) en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado por la célula; se mide en coulombios (1 C es equivalente a 1 A*s (amperio por segundo)). Por tanto:

$$m \propto I t \quad (A1)$$

O también:

$$m = \frac{M * I * t}{n * F} \quad (A2)$$

Donde m está expresada en gramos. Además, M es la masa molar de la especie descargada, por el paso de una corriente I (amperios), durante un tiempo t (segundos); n es el número de electrones puestos en juego en la correspondiente reacción electroquímica y F es la constante de Faraday (96485.3 C mol⁻¹ o 26.8 A h). La segunda ley de Faraday puede expresarse simplemente diciendo que 1 mol de iones de cualquier sustancia se descarga por un número de “Faradays” igual a su número de valencia para producir 1 mol de átomos de esa sustancia. Hay que recordar que 1 Faraday equivale a 1 mol de electrones. Con la ecuación (A2), se puede calcular la masa teórica máxima de sustancia que puede descargarse mediante una corriente aplicada durante un tiempo determinado. El rendimiento de corriente está referido, normalmente, al producto catódico que en la práctica es menor que el predicho teóricamente. Este parámetro se define como:

$$\text{rendimiento de corriente (\%)} = \frac{\text{masa real depositada}}{\text{masa teórica depositada}} * 100 \quad (A3)$$

Los rendimientos de corriente pueden variar entre márgenes bastante amplios, aunque en la electrólisis de disoluciones metálicas para la obtención o para el afino de un metal, los valores pueden oscilar entre 60% y 98%, siendo siempre más altos en el afino que en la obtención. Las causas que provocan rendimientos por debajo del 100% son:

1. Desprendimiento de hidrógeno simultáneamente a la deposición del metal. Esta causa es muy común en la electrólisis acuosa ya que la precipitación tiene lugar, la mayoría de las veces, a partir de soluciones ácidas.
2. Ataque químico al depósito por parte del electrólito en contacto con él.
3. Corrosión del depósito como consecuencia de la formación de pares galvánicos con impurezas más nobles que el metal base depositado.
4. Cortocircuitos entre ánodo y cátodo debidos a un crecimiento irregular de los cátodos.
5. Pérdidas a tierra de la corriente medida en el circuito, lo cual se debe evitar con un perfecto aislamiento de las celdas de electrólisis.

Potencial o voltaje de descomposición

Este voltaje está relacionado con el voltaje de la célula o voltaje teórico mínimo necesario para polarizar una interface dentro de un electrolito dado. En principio, tan pronto como se alcanza este voltaje entre un ánodo y un cátodo tiene lugar la electrólisis, es decir, la descarga de los iones. En medio acuoso, el voltaje de descomposición depende de los potenciales reversibles de cada electrodo. Se utilizan los valores de potencial estándar de la serie electroquímica y la ecuación de Nernst para calcularlos.

$$E_{descomposición} = E_C - E_A \quad (A4)$$

Potencial o voltaje aplicado

El voltaje aplicado es el voltaje mínimo global bajo el cual se produce la electrólisis de una forma apreciable. La representación gráfica de la intensidad de corriente frente al voltaje muestra que en un principio, al aumentar éste, la intensidad aumenta muy poco. Según la primera ley de Faraday, esto significaría una masa muy pequeña de producto depositado. Sin embargo, de repente, un pequeño aumento del voltaje produce un aumento muy notable de la intensidad y, por supuesto, de producto catódico. Extrapolando, como se muestra en la figura, se obtiene el potencial aplicado, $E_{aplicado}$, que es el mínimo voltaje que se debe aplicar para obtener una descarga apreciable, venciendo a la vez las diversas resistencias externas al paso de corriente.

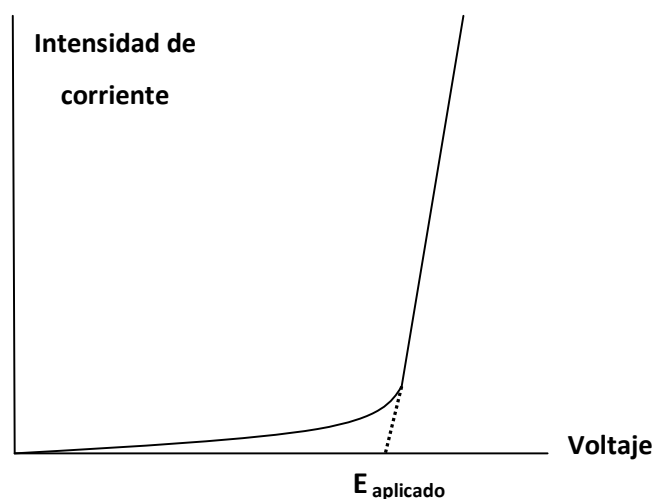


Figura A11. Representación de la variación de la corriente con respecto al voltaje para una electrólisis.

En este sentido, cabe decir, que la fuerza electromotriz (fem) de una celda puede medirse sólo si la reacción correspondiente tiene lugar bajo condiciones reversibles, es decir, con un paso de corriente infinitamente pequeño. En las electrólisis que se utilizan a nivel práctico e industrial, que tiene lugar a velocidad finita, hay siempre potenciales adicionales que hay que considerar. Así, la caída de voltaje debida a la resistencia óhmica del electrolito se le conoce como caída óhmica. Una segunda caída de voltaje se produce por la resistencia de los distintos contactos y cables que conforman el montaje eléctrico

externo del sistema. Estos términos son proporcionales a la corriente y a la resistencia del electrólito y de los contactos externos, respectivamente. Adicionalmente, existe otra caída de voltaje que se denomina sobrevoltaje o sobrepotencial, η . Entonces, el voltaje aplicado entre ánodo y cátodo se puede expresar de la siguiente manera.

$$E_{aplicado} = -E_{descomposición} + (R_{electrolito} + R_{contactos}) I + \eta \quad (A5)$$

El $E_{descomposición}$ viene afectado por un signo negativo porque por definición es el voltaje que la celda puede producir, mientras que $E_{aplicado}$ es el voltaje aplicado a la celda. Entonces, para las celdas electrolíticas, donde $E_{descomposición}$ es negativo, la caída de voltaje adicional produce un incremento en el voltaje aplicado.

El sobrevoltaje, η , se origina porque las sustancias reaccionantes no llegan a los electrodos tan rápidamente como ellas son eliminadas o bien porque los productos de reacción no son eliminados tan rápidamente como son producidos. Este sobrevoltaje se manifiesta de dos formas: como sobrevoltaje de concentración y como sobrevoltaje de activación.

El sobrevoltaje de concentración, η_{conc} , es el resultado de cambios macroscópicos en la composición del electrólito que se encuentra en las inmediaciones de los electrodos. El sobrevoltaje de concentración se puede disminuir o incluso eliminar mediante agitación y normalmente no tiene un efecto significativo sobre los voltajes aplicados en los sistemas de electrólisis comercial.

El sobrevoltaje de activación, η_{act} , es un fenómeno que ocurre a una escala atómica o molecular sobre los electrodos y es de naturaleza poco conocida. Puede medirse como una diferencia de potencial entre un electrodo reversible, y por tanto un electrodo por el que no hay paso de corriente, y un electrodo similar pero por el que hay paso de una cierta intensidad de corriente. El sobrevoltaje aumenta cuando lo hace la densidad de corriente y para muchas reacciones y dentro de un cierto margen de intensidades de corriente sigue la ecuación de Tafel:

$$\eta_{act} = a + b \log\left(\frac{l}{A}\right) = a + b \log j \quad (A6)$$

Donde η_{act} es el sobrevoltaje de activación, l es la intensidad de corriente, A la superficie del electrodo, j la densidad de corriente y a y b son constantes características de la reacción de electrodo considerada. La magnitud del sobrevoltaje de activación difiere notablemente dal considerar diferentes reacciones de electrodo y es función también del material de fabricación del electrodo. Es generalmente grande para el desprendimiento de gases y más concretamente para el hidrógeno y el oxígeno producidos a partir de disoluciones acuosas.

En el presente trabajo se realizaron pruebas sobre diferentes superficies para determinar el sobrepotencial o sobrevoltaje necesario al cual se efectúa la reducción de protones (evolución de hidrógeno). En la Figura A12, se aprecia que sobre una superficie de doré, la producción de hidrógeno inicia a un potencial menos negativo en comparación con las otras tres superficies. La línea roja superpuesta en la Figura A12, indica el potencial que se aplicó en las electrólisis realizadas en esta investigación (-0.210 V vs. SHE); como se observa a este potencial, la evolución de hidrógeno sobre una superficie de doré ya es muy importante, razón por la cual no se alcanza el 100 % de eficiencia de corriente.

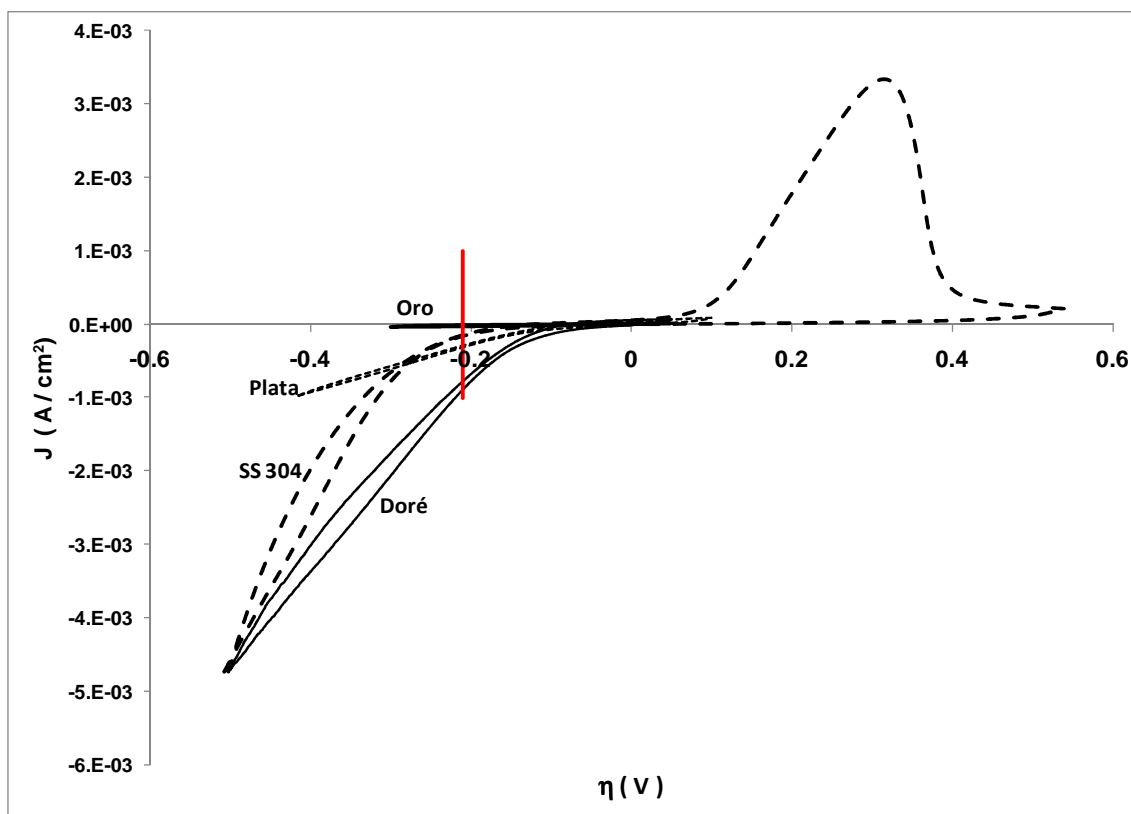


Figura A12. Voltamperogramas cíclicos ($v = 20 \text{ mV/s}$), obtenidos sobre cuatro diferentes superficies. a) Oro (Área = 6.25 cm^2), b) Plata (Área = 9 cm^2), c) Acero inoxidable 304 (Área = 0.19635 cm^2) y c) Doré ($A = 0.1963 \text{ cm}^2$), iniciando el barrido en dirección catódica. Todas las soluciones contienen H_2SO_4 a $\text{pH}=2$ y 0.2 M de tiourea.

Además de la velocidad de depósito, que está directamente relacionada con el tiempo de electrólisis, un parámetro importante para evaluar la viabilidad económica del proceso, está asociado al consumo de energía, descrito por la ecuación (A7)

$$W = i E_{cell} \quad (\text{A7})$$

Donde

$$E_{cell} = i R_{cell} \quad (A8)$$

R_{cel} es la resistencia total de la celda, la cual incluye la resistencia de los electrolitos en los compartimientos catódico y anódico, la resistencia de la membrana y la resistencia de los electrodos.

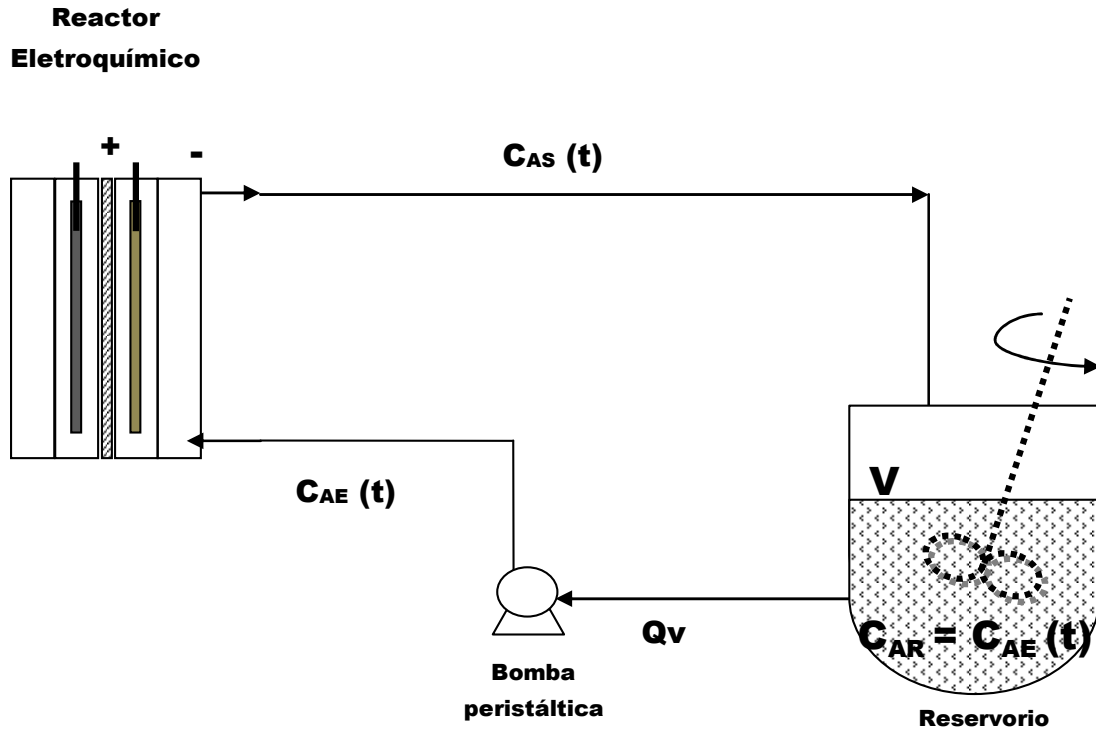
Como se observa, el consumo de energía puede minimizarse únicamente si la corriente suministrada es utilizada solamente para la reacción de interés (eficiencias de corriente cercanas a la unidad) y haciendo que el potencial de celda sea tan bajo como sea posible. El potencial de celda es uno de los factores determinantes de este consumo, por tal motivo en este trabajo también se mide durante el tiempo de electrólisis.

De forma práctica, es posible medir el voltaje de celda E_{cell} , mediante un multímetro de alta impedancia. En este caso, se empleó un multímetro HP2500, durante todas las electrólisis realizadas, obteniéndose un valor que osciló en valores cercanos a 1.69 volts durante todo el tiempo de electrólisis. En el electrodeposito de oro y plata la corriente registrada alcanzó un valor máximo de 12 mA, obteniéndose los datos mostrados en la Tabla A1. En la que, el consumo específico, se relaciona con la duración de la electrólisis (3 horas) y la cantidad de plata depositada, que en este caso se considera 122 mg.

Tabla A1. Consumo de energía eléctrica para la electrólisis en la que se obtiene la mayor eficiencia (Figura 40c).

Potencia (W)	Consumo específico (Kwh/Kg)
0.02028	0.4986

ANEXO 4. MODELO DEL REACTOR



Se define según el esquema, las siguientes variables:

$C_{AE}(t)$ = concentración a la entrada del reactor (compartimiento catódico).

$C_{AS}(t)$ = concentración a la salida del reactor y en consecuencia a la entrada del depósito de solución.

$C_{AR}(t)$ = concentración en el depósito de solución, igual a $C_{AE}(t)$ porque se considera que la solución del depósito está perfectamente mezclada.

Balance a nivel del compartimiento catódico

Para cualquier instante t , este balance se plantea de la misma forma que para el régimen estacionario o permanente. Se escribe entonces:

$$C_{AS}(t) = C_{AE}(t) * \left[1 + \frac{k_{Ae}}{Q_v}\right]^{-1} \quad (A7)$$

Balance a nivel del depósito de solución de volumen V

Para un tiempo t , el número de iones de A que salen de V durante el intervalo de tiempo dt , es igual al número de iones A que entran en V durante ese mismo intervalo de tiempo, disminuido por el número de iones retenidos en ese mismo volumen, es decir:

Entrante = saliente + acumulación

$$Q_v * C_{AS}(t) * dt = Q_v * C_{AE}(t) * dt + d[V * C_{AR}(t)] \quad (A8)$$

Con $C_{AR}(t) = C_{AE}(t)$. Se llega así a plantear la ecuación diferencial de primer orden de variables separables:

$$\frac{dC_{AE}(t)}{dt} = [C_{AS}(t) - C_{AE}(t)] * \frac{Q_v}{V} \quad (A9)$$

$$\frac{dC_{AE}(t)}{C_{AE}(t)} = \left[\frac{C_{AS}(t)}{C_{AE}(t)} - 1 \right] * \frac{Q_v * t}{V} \quad (A10)$$

Teniendo en cuenta la relación obtenida a partir del balance de materia realizado en el compartimiento catódico, y de la concentración inicial $C_{AR} = C_{A0}$, para $t = 0$, se llegaría, por integración de la ecuación diferencial, a:

$$C_{AR}(t) = C_{AE}(t) = C_{A0} \exp \left[\frac{-\frac{k * A_e}{Q_v}}{1 + \frac{k * A_e}{Q_v}} * \frac{Q_v}{V} * t \right] \quad (A11)$$

Si se representa en un gráfico semi-logaritmico el $\ln \frac{C_{AE}(t)}{C_{A0}}$ en función del tiempo, se

obtendrá una recta, cuya pendiente K corresponde al término $\frac{\frac{k * A_e}{Q_v}}{1 + \frac{k * A_e}{Q_v}} * \frac{Q_v}{V}$, donde $k =$

k_d si el proceso está controlado por el transporte de masa, o bien, $k = k_c$, si el proceso está controlado por una reacción de primer orden.

