
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ELECTROSEPARACIÓN SELECTIVA DE PLATA
A PARTIR DE SOLUCIONES AMONIACALES
DE TIOSULFATO**

TESIS QUE PRESENTA:
M.C. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GÓMEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

OCTUBRE 2007

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 171482).

Los resultados de este trabajo se encuentran reportados en la siguiente publicación, la cual cuenta es de circulación internacional, y cuenta con arbitraje:

Alonso, A. R., Lapidus, G.T., González, I., A strategy to determine the potential interval for selective silver electrodeposition from ammoniacal thiosulfate solutions, *Hydrometallurgy* 85(2007)144-153.

Además, se ha sometido a revisión el artículo:

Alonso, A. R., Lapidus, G.T.,González, I., Selective silver electroseparation from ammoniacal thiosulfate leaching solutions using a rotating cylinder electrode reactor (RCE), *Hydrometallurgy* (sometido a revisión el 3 de Agosto de 2007)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, debo agradecer a los miembros del jurado, por el tiempo que invirtieron en la revisión de este trabajo, y sobre todo por las valiosas recomendaciones que hicieron para enriquecerlo y mejorarlo.

Dr. Joan Genescá Llongueras

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán

Dr. Israel Rodríguez Torres

Dr. Enrique Barrera Calva

Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

Debo mencionar lo importante que ha sido el apoyo brindado por mis asesores, Dra. Gretchen Lapidus y Dr. Ignacio González, quienes no solamente me ofrecieron sus conocimientos, sino que me dieron su confianza, y estuvieron junto a mí en todo momento, lo cual es un regalo realmente invaluable. GRACIAS Gretchen y Nacho.

Además de la ayuda de mis asesores, en esta aventura he recibido el apoyo y orientación de muchas personas, gracias Rosa, David, Nora, Paty, Rosita, Carlos, Víctor Reyes, Víctor Ugalde, Carlos Frontana, Poli, Román, José Luis Nava, Dorita, Fernando, Concha, Carlos Maya, Gerardo, Ángel, Bayo, F.F., y como seguramente he olvidado mencionar a alguien, le ruego me disculpe y acepte mis más sinceras gracias.

A pesar de toda la ayuda que recibí de por parte de amigos y colegas, nada de esto hubiera sido posible sin la presencia de mi familia, ellos han creído siempre en mi, y han esperado que yo haga mi mejor esfuerzo para alcanzar mis metas, y aunque esto en ocasiones se puede convertir en una responsabilidad difícil de

cumplir, no existe mejor aliciente que recordar sus palabras de aliento. Los quiero mucho.

Mi mamá merece un capítulo aparte, sin embargo, no es el objetivo de esta tesis, así que lo resumiré, Mamá: siempre estaré orgulloso de ser tu hijo, gracias a ti he alcanzado un sueño que en un tiempo nos hubiera parecido imposible, tú sabes a que me refiero (“nunca la noche es más oscura, que cuando va a amanecer”). Gracias Mamá.

Y he reservado esta parte para agradecerte a ti Helen (Henela), por haberme acompañado, prácticamente desde que comencé el posgrado. Gracias por tu apoyo, por tu confianza, y por soportarme en mis momentos de histeria (que en realidad no han sido pocos), pero sobre todo gracias por haber aparecido en mi camino, y por permitirme formar parte de tu vida.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	XXI
RESUMEN	XXIII
ABSTRACT	XXV
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	5
2.1 Lixiviación-Cementación	5
2.2 Separación de plata mediante electrodeposito	9
3 OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO	15
Objetivo General	15
Objetivos Particulares	15
4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
4.1 estudio de Microelectrólisis	18
4.2 Estudio de Macroelectrólisis	20
4.3 Lixiviación	23
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
5.1 Especiación termodinámica de la solución amoniacal de tiosulfato	25
5.2 Estudio de microelectrólisis	38
5.3 Estudio de macroelectrólisis.	63
6 CONCLUSIONES	99

UAM-I	CBI
Líneas de investigación a futuro.	101
APÉNDICE A1	103
APÉNDICE A2	113
A2.1 Reactor tipo filtro prensa.	113
A2.2 Reactor con electrodo de cilindro rotatorio (RCE).	116
APÉNDICE A3	119
APÉNDICE A4	123
APÉNDICE A5	125
REFERENCIAS	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de la estrategia experimental planteada para alcanzar los objetivos del proyecto.

Figura 2. Esquema del reactor FM01-LC: A)Placa de titanio. B)Placa de acero inoxidable tipo 304. C)Puerto para el electrodo de referencia. D)Membrana. E y E')Entrada y salida de la solución de trabajo al compartimiento catódico. F y F')Entrada y salida de la solución auxiliar al compartimiento anódico. 1)Reactor electroquímico FM01-LC con membrana catiónica. 2)Contenedores de las soluciones anódica y catódica. 3)Bombas centrífugas de 1/8 hp. 4) Rotámetros (0.5 a 4.0 lmin^{-1}). 5)Válvulas de aguja. 6) Puerto de muestreo.

Figura 3. Esquema del reactor de cilindro rotatorio, en corte longitudinal (a) y transversal (b). A)Cilindro de titanio. B) Electrodo de referencia. C) Placas de acero inoxidable tipo304 en arreglo tipo hexagonal. D)Membrana. E y E')Entrada y salida de la solución de trabajo al compartimiento catódico. F)Agitador mecánico.

Figura 4. Diagrama esquemático del sistema de recirculación del catolito. a) Contenedor de la solución de trabajo. b) Bomba peristáltica. c) Reactor de cilindro rotatorio. d)Fuente a potencial constante (potenciostato).

Figura 5. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Ag(I). Condiciones: 0.001M Ag(I) .

Figura 6. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Ag(I). Condiciones: 0.001M Ag(I) , 0.05 Cu(I) .

Figura 7. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Ag(I) en presencia de Cu(I). Condiciones: 0.001M Ag(I) , 0.05 Cu(I) , 0.6M NH_3 , 0.025M EDTA^{4-}

Figura 8. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Cu(I).
Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(I).

Figura 9. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Cu(I).
Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(I), 0.6M NH₃.

Figura 10. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Cu(II).
Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(II), 0.6M NH₃, 0.025M EDTA⁴⁻

Figura 11. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Cu(II).
Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(II), 0.6M NH₃, 0.2M S₂O₃²⁻.

Figura 12. Diagrama de tipo Pourbaix para las especies de plata en función del pH.
Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.2 M S₂O₃²⁻, 0.6M NH₃, 0.025 M EDTA⁴⁻.

Figura 13. Diagrama de tipo Pourbaix para las especies de cobre en función del pH.
Condiciones: 0.05 Cu(II), 0.6M NH₃, 0.025M EDTA⁴⁻, 0.2 M S₂O₃²⁻.
i=Cu(H₂EDTA)_(aq). *i*=Cu(HEDTA)⁻. *iii*=Cu(NH₃)₂⁺. *iv*=Cu(EDTA)(OH)³⁻.
v=Cu(S₂O₃)₂³⁻. *vi*=Cu₂O_(c).

Figura 14. Diagramas tipo Pourbaix para plata (línea gruesa), y para cobre (líneas continuas delgadas), en el sistema tiosulfato-amoniaco-EDTA. Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(II), 0.2 M S₂O₃²⁻, 0.6M NH₃, 0.025 M EDTA⁴⁻. *i*=Cu(NH₃)₄²⁺. *ii*=Cu(EDTA)(OH)³⁻.

Figura 15. Superposición de los diagramas de distribución de fracciones para los sistemas Cu(II)-Cu(I)-Cu⁰ y Ag(I)-Ag⁰, en función del potencial. Valor del pH de la solución 10.3, con las siguiente composición: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(II), 0.2 M S₂O₃²⁻, 0.6M NH₃, 0.025 M EDTA⁴⁻. Fracciones de las especies: Curva a)Ag⁰. Curva

b)Cu⁰. ▲)Cu(S₂O₃)₃⁵⁻. ○)Cu(S₂O₃)₂³⁻. Δ)CuEDTA⁴⁻. ●)Cu(NH₃)₂⁺. □)CuEDTA(OH)³⁻. ◇) Ag(S₂O₃)₂³⁻. ◆) Ag(S₂O₃)₃⁵⁻.

Figura 16. Dibujo de una celda característica de tres electrodos empleada en los estudios de microelectrólisis. A) Electrodo de referencia. B) Electrodo de trabajo. C) Electrodo auxiliar.

Figura 17. Voltamperogramas características realizadas en sentido negativo a partir del potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, obtenidas en el análisis de una solución 0.2 M Na₂S₂O₃, 0.025 M EDTA⁴⁻, 0.6 M NH₃, pH=10.3, sobre cuatro sustratos diferentes: a) Aluminio, b) Acero inoxidable tipo 304, c) Carbón vítreo, d) Titanio.

Figura 18. Voltamperogramas características realizadas en sentido negativo a partir del potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, obtenidas sobre un electrodo de acero inoxidable tipo 304, en el análisis de una solución 0.2 M Na₂S₂O₃, 0.025 M EDTA⁴⁻, 0.6 M NH₃, pH=10.3, con: a) 1x10⁻³ M AgNO₃ (línea gruesa) b) 1x10⁻³ M AgNO₃, 0.05 M CuSO₄.

Figura 19 Voltamperogramas características realizadas en sentido negativo a partir del potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo, en el análisis de una solución 0.2 M Na₂S₂O₃, 0.025 M EDTA⁴⁻, 0.6 M NH₃, pH=10.3, con: a) 1x10⁻³ M AgNO₃ (línea gruesa), b) 1x10⁻³ M AgNO₃, 0.05 M CuSO₄.

Figura 20. Voltamperogramas características realizadas en sentido negativo a partir del potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, obtenidas sobre un electrodo de titanio, en el análisis de una solución 0.2 M Na₂S₂O₃, 0.025 M EDTA⁴⁻, 0.6 M NH₃, pH=10.3, con: a) 1x10⁻³ M AgNO₃, b) 1x10⁻³ M AgNO₃, 0.05 M CuSO₄. El recuadro muestra el pico asociado la oxidación de la plata reducida en el barrido directo.

Figura 21. a) Aplicación de un potencial de reducción constante ($t < t_1$) y de un barrido de potencial en sentido positivo para oxidar las especies reducidas durante el pulso negativo ($t > t_1$). b) Respuesta característica a la aplicación del barrido en sentido positivo de potencial

Figura 22. Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, sobre un electrodo de carbón vítreo, en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M CuSO_4 , 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , pH=10.3, inmediatamente después de haber aplicado un pulso constante de reducción (mV), durante 30 segundos: a) -235, b)-265, c)-300, d)-350.

Figura 23. Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, sobre un electrodo de titanio, en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M CuSO_4 , 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , pH=10.3, inmediatamente después de haber aplicado un pulso constante de reducción (mV), durante 30 segundos: a) -235, b)-265, c)-300, d)-350.

Figura 24. Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación como los mostrados en las Figuras 21 y 22, con respecto al potencial de reducción, en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M de CuSO_4 , 0.2 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, y 0.025 M de EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 pH=10.3, sobre un electrodo de: • (a) Titanio eje derecho, ■ (b) Carbón vítreo eje izquierdo.

Figura 25. Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema $\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$ en una solución 1×10^{-3} M Ag(I) , 0.2 M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0.6M NH_3 pH=10.3, con respecto a la concentración de EDTA^{4-}

Figura 26. Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema $\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$ en una solución 1×10^{-3} M Ag(I) , 0.2 M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0.025 M de EDTA^{4-} , pH=10.3, con respecto a la concentración de amoníaco.

Figura 27 Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Ag(I)/Ag^0 en una solución 1×10^{-3} M Ag(I) , 0.025 M de EDTA^{4-} , 0.6M NH_3 pH=10.3, con respecto a la concentración de tiosulfato

Figura 28. Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación de las especies reducidas durante la aplicación de un pulso negativo constante (Ver Figura 20) sobre un electrodo de titanio, en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M de CuSO_4 , 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6M NH_3 pH=10.3, a diferentes concentraciones de tiosulfato (M): a) 0.1, b)0.2, c)0.3.

Figura 29. Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu^0 en una solución 0.05 M de Cu(II) , 0.025 M de EDTA^{4-} , 0.6M NH_3 pH=10.3, con respecto a la concentración de tiosulfato.

Figura 30. a)Aplicación de un potencial constante de reducción, con un tiempo en el que se abre el circuito de la celda electroquímica (t_r), y el posterior barrido de potencial en sentido positivo para oxidar, el depósito que aun permanece en la superficie del electrodo. B) Respuesta voltamperométrica característica al barrido de potencial en sentido positivo.

Figura 31. Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, sobre un electrodo de titanio, en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M CuSO_4 , 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , pH=10.3, después de haber abierto el circuito de la celda electroquímica, al aplicar un pulso constante de reducción (mV): a) -265 línea gruesa, b)-335 línea punteada, c)-400 línea continua.

Figura 32. Cambio de las cargas asociadas al los pico de oxidación AlI (Figura 30) con respecto al tiempo de relajación t_r (Ver Figura 29) sobre un electrodo de titanio, en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M de CuSO_4 , 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025

M EDTA⁴⁻, 0.6M NH₃ pH=10.3, a diferentes potenciales de reducción (mV): a) ■-285, b) ●-335, c) ▲-385.

Figura 33. Cambio de las cargas asociadas al los pico de oxidación Al (Figura 30) con respecto al tiempo de relajación t_r (Ver Figura 29) sobre un electrodo de titanio, en una solución 1×10^{-3} M AgNO₃, 0.05 M de CuSO₄, 0.2 M Na₂S₂O₃ 0.025 M EDTA⁴⁻, 0.6M NH₃ pH=10.3, a un potencial de reducción de -385 mV.

Figura 34. Curva típica de corriente muestreada en un tiempo de 0.5 s, construida a partir de cronoamperogramas realizados en una solución 1×10^{-3} M AgNO₃, 0.05 M CuSO₄, 0.2 M Na₂S₂O₃, 0.025 M EDTA⁴⁻, 0.6 MNH₃, pH=10.3. En potenciales de reducción entre -250 y -435 mV, sobre un electrodo de Ti, a diferentes velocidades de rotación (rpm): a) ● 100, b)■ 500, c)▲ 1000, d)x 2000.

Figura 35. Cambio de concentración normalizada de cobre en función del tiempo, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm², para soluciones sintéticas con composición 1×10^{-3} M AgNO₃, 5×10^{-4} M Au, 0.2 M Na₂S₂O₃, 0.05 M CuSO₄, 0.025M EDTA 0.6 M NH₃, pH=10.3, en un potencial constante de -285 mV para diferentes velocidades de rotación (rpm): ■ 100, ▲ 200, ●300, — 400.

Figura 36. Comparación del cambio de concentración normalizada de plata presente en solución, con respecto al tiempo, un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm², para soluciones sintéticas con composición 1×10^{-3} M AgNO₃, 0.2 M Na₂S₂O₃, 0.05 M CuSO₄, 0.025 M EDTA 0.6 M NH₃, pH=10.3, en un potencial constante de -285 mV, para diferentes velocidades de rotación (rpm): a)■ 100, b) ●200, c) ▲ 300, d)— 400.

Figura 37. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido sobre el depósito obtenido de la electrólisis a 100 rpm.

Figura 38. Cambio de la eficiencia de corriente asociada al depósito de plata con respecto al tiempo, (Ecuación 3) para las electrólisis mostradas en la Figura 37, en

un potencial constante de -285 mV, a diferentes velocidades de rotación (rpm): a)■ 100, b)▲ 200, c)● 300, d)— 400.

Figura 39. Comparación del cambio de concentración normalizada de soluciones con $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6 M NH_3 , $\text{pH}=10.3$, sobre un cilindro de Titanio con área superficial de 90 cm^2 para dos electrólisis a 100 rpm, en un potencial constante de -285 mV: a)■ En ausencia de oro. b)▲ En presencia de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (10 ppm) Au(I) y c)● La comparación con el cambio de concentración normalizada de iones Au(I)

Figura 40. Comparación de la cinética de depósito de plata a partir se soluciones con $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $5 \times 10^{-4} \text{ M Au}$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6 M NH_3 , $\text{pH}=10.3$, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 para dos electrólisis a 100 rpm en -285 mV: a)■ En ausencia de oro. b)▲ En presencia de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (10 ppm) Au(I).

Figura 41. Cambio de la concentración normalizada de cobre con respecto al tiempo, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 , con soluciones $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 , pH 10.3, para las cuatro electrólisis a diferentes potenciales constantes (mV): a)— -235, b)● -285, c) ■ -335, d) ▲ -385.

Figura 42. Cambio de la concentración normalizada de plata con respecto al tiempo, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 , con soluciones $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $5 \times 10^{-4} \text{ M Au(I)}$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 , pH 10.3, para las cuatro electrólisis a diferentes potenciales constantes (mV): a)— -235, b)● -285, c) ■ -335, d) ▲ -385.

Figura 43. Comparación de la cinética de depósito de plata a partir de soluciones con $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $5 \times 10^{-4} \text{ M Au}$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6 M NH_3 , $\text{pH}=10.3$, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 , a

100 rpm, en diferentes potenciales constantes de reducción (mV): a) — -235, b) ● -285, c) ■ -335, d) ▲ -385.

Figura 44. Eficiencia de corriente asociada al depósito de plata a partir de soluciones con $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $5 \times 10^{-4} \text{ M Au}$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6 M NH_3 , $\text{pH}=10.3$, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 , a 100 rpm, en diferentes potenciales constantes de reducción (mV): a) — -235, b) ● -285, c) ■ -335, d) ▲ -385.

Figura 45. Proceso de lixiviación-electroseparación, para evaluar la factibilidad de recircular la solución en la etapa de lixiviación, el cual consta de las siguientes etapas: L1) Lixiviación, F1) Filtrado, E1) Electroseparación. Las corrientes son: 1) Mineral fresco, 2) Solución fresca de tiosulfato amoniacal, 3) Solución lixivante cargada, 4) Solución filtrada, 5) Recirculación de la solución despojada de los iones plata, hacia la etapa de lixiviación.

Figura 46. Cambio de concentración de los iones metálicos durante la Lixiviación 1, al poner en contacto 12 g de concentrado mineral fresco, con 600 mL de una solución con composición $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6 M NH_3 , $\text{pH}=10.3$. Eje izquierdo: a) ■ Plata, b) Δ Plomo, c) ● Hierro, d) X Cinc. Eje derecho: e) \circ Cobre.

Figura 47. Cambio de la concentración normalizada de plomo en cada etapa de lixiviación: a) ■ Lixiviación 1, con solución fresca: $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6 M NH_3 , $\text{pH}=10.3$. b) ● Lixiviación 2, con la solución resultante de la Electroseparación 1. c) ▲ Lixiviación 3, con la solución resultante de la Electroseparación 2. Las líneas punteadas representan la concentración al término de cada lixiviación.

Figura 48. Cambio de la concentración normalizada de los iones Ag(I) en cada etapa de lixiviación: a) ■ Lixiviación 1, con solución fresca: $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M

CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6 M NH_3 , pH=10.3. b)● Lixiviación 2, con la solución resultante de la Electroseparación 1. c)▲ Lixiviación 3, con la solución resultante de la Electroseparación 2.

Figura 49. Cambio de la concentración normalizada de los iones metálicos durante la Electroseparación 1, en la que la corriente fue interrumpida durante cinco minutos (entre los minutos 45 y 60) en un cilindro de titanio con área de 90 cm^2 , con la solución filtrada resultante de la Lixiviación 1, para: a)■ plata, b)▲ cobre, c)○ plomo

Figura 50. Cambio de la concentración normalizada de los iones metálicos durante la Electroseparación 1, en un cilindro de titanio con área de 90 cm^2 , con la solución filtrada resultante de la Lixiviación 2, para: a)■ Plata. b)▲ Cobre, c)○ Plomo. A)◇ Comparación con el comportamiento del depósito de plata a partir de una solución sintética.

Figura 51. Eficiencia de corriente (calculada de acuerdo a la Ecuación 4) para el depósito de plata en la Electroseparación 2, en un cilindro de titanio con área de 90 cm^2 , con la solución filtrada resultante de la Lixiviación 2.

Figura A1, mostrada en la sección 4.3. Esquema del reactor FM01-LC: A)Placa de titanio. B)Placa de acero inoxidable tipo 304. C)Puerto para el electrodo de referencia. D)Membrana. E y E')Entrada y salida de la solución de trabajo al compartimiento catódico. F y F')Entrada y salida de la solución auxiliar al compartimiento anódico. 1)Reactor electroquímico FM01-LC con membrana catiónica. 2)Contenedores de las soluciones anódica y catódica. 3)Bombas centrífugas de 1/8 hp. 4) Rotámetros (0.5 a 4.0 lmin^{-1}). 5)Válvulas de aguja. 6) Puerto de muestreo.

Figura A2. Cambio de la concentración normalizada de cobre, con respecto al tiempo, sobre una placa de titanio con un área de 64 cm^2 , con soluciones $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 , pH 10.3, para las tres diferentes electrólisis a potenciales constantes (mV): a) ● -285, b) ■ -335, c) ▲ -385.

Figura A3. Cambio de la concentración normalizada de los iones Ag(I) , con respecto al tiempo, sobre una placa de titanio con un área de 64 cm^2 , con soluciones $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 , pH 10.3, para las tres diferentes electrólisis a potenciales constantes (mV): a) ● -285, b) ■ -335, c) ▲ -385 mV.

Figura A4. Porcentaje de eficiencia de corriente para el depósito de plata en el reactor FM01-LC, con respecto al tiempo, sobre una placa de titanio con un área de 64 cm^2 , en una solución $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 , pH 10.3. para las tres diferentes electrólisis a potenciales constantes (mV): a) ● -285 b) ■ -335, c) ▲ -385.

Figura A5. Esquema de un reactor tipo filtro prensa, en un sistema por lotes con recirculación continua. A) Tanque perfectamente mezclado. B) Reactor de placas paralelas.

Figura A6. Esquema de un reactor de cilindro rotatorio, en un sistema por lotes con recirculación continua. A) Tanque perfectamente mezclado. B) Reactor de cilindro rotatorio con mezclado perfecto.

Figura A7. Diagrama simplificado de un espectrómetro de absorción atómica. 1) Fuente, 2) Lámpara, 3) Flama, 4) Monocromador, 5) Obturador, 6) Amplificador, 7) Registrador.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Intervalo de potenciales (mV) para el depósito selectivo de plata en función de la concentración de tiosulfato (Figura 28).

Tabla 2. Diferencia entre el potencial donde inicia el depósito de plata y el codepósito plata-cobre (experimental), con el potencial termodinámico para la reducción de plata y cobre de (Figuras 27 y 29).

Tabla 3. Valor de la pendiente para la carga asociada a los picos Al y AlI, como los mostrados en la Figura 30, con respecto al potencial de reducción aplicado, cuando se deja abierto el circuito de la celda durante un tiempo controlado.

Tabla 4. Valores del número de Reynolds, empleados en los experimentos en el reactor de cilindro rotatorio (RCE).

Tabla 5. Análisis de los depósitos obtenidos a partir de las electrólisis realizadas a diferentes velocidades de rotación.

Tabla 6. Microanálisis realizado en los puntos marcados en la Figura 37

Tabla 7. Valores de la constante cinética para los potenciales de reducción de -235 y -285 mV, y una comparación con la presencia de oro en solución.

Tabla 8. Proporción de plata, oro y cobre, obtenidos al final de las electrólisis realizadas a diferentes potenciales de reducción.

Tabla 9. Comparación de la composición química del cocentrado mineral antes y después de la etapa de lixiviación con la solución 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6M NH_3 , pH=10.3

Tabla 10. Composición de los depósitos obtenidos de las Electroseparaciones 1 y 2, realizadas con las soluciones filtradas provenientes de las Lixiviaciones 1 y 2 respectivamente.

Tabla 11. Consumo de energía eléctrica en el proceso de Electroseparación 2.

Tabla A2. Análisis de los depósitos obtenidos después de cada electrólisis realizadas en el reactor FM01-LC sobre una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M de CuSO_4 , 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6M NH_3 pH=10.3, con respecto al potencial de reducción aplicado.

Tabla A3. Datos empleados en el diagrama del sistema $\text{Ag(I)}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Figura 5).

Tabla A4. Datos empleados en el diagrama del sistema $\text{Ag(I)}-\text{Cu(I)}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Figuras 6 y 8).

Tabla A5. Datos empleados en el diagrama del sistema $\text{Ag(I)}-\text{Cu(I)}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{NH}_3-\text{EDTA}^{4-}$ (Figuras 7, 9, 25 y 26).

Tabla A6. Datos empleados en el diagrama del sistema $\text{Cu(II)}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{NH}_3-\text{EDTA}^{4-}$ (Figuras 10 y 11).

Tabla A7. Datos empleados en el diagrama del sistema $\text{Ag(II)}-\text{Ag(I)}-\text{Ag}^0-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{NH}_3-\text{EDTA}^{4-}$ (Figuras 12, 14, 15 y 27).

Tabla A8. Datos empleados en el diagrama del sistema $\text{Cu(II)}-\text{Cu(I)}-\text{Cu}^0-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{NH}_3-\text{EDTA}^{4-}$ (Figuras 13, 14, 15 y 29).

RESUMEN

La lixiviación de plata mediante soluciones amoniacaes de tiosulfato, presenta rendimientos competitivos con otros sistemas; sin embargo la compleja naturaleza química de estas soluciones, así como las altas concentraciones de cobre que contienen, dificultan la separación de los iones Ag(I). Debido a ello, en este trabajo se utilizó una estrategia basada en un análisis termodinámico, y en un estudio electroquímico sistemático, para estudiar el comportamiento del depósito selectivo de plata a partir de soluciones sintéticas de tiosulfato (0.001 M Ag(I), 0.05 M Cu(II)/Cu(I), 0.2 M S₂O₃²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃) que simulan la composición de soluciones lixiviantes reales. Se encontró que el sistema es altamente sensible a cambios en el potencial, pH y composición de la solución. Además, en la comparación de cuatro diferentes sustratos (aluminio, acero inoxidable tipo 304, carbón vítreo y titanio) el titanio presenta la mayor ventana de potencial para la reducción selectiva de plata, presentándose con la menor interferencia de cobre en -285 mV vs NHE. De la misma forma, se encontró que el poder lixivante de la solución, origina la redisolución de la plata depositada, por lo que es necesario controlar el potencial de forma precisa para minimizar este efecto y al mismo tiempo evitar el depósito de cobre.

En una segunda etapa, se analizó el comportamiento del sistema en un proceso de macroelectrólisis (electroseparación), determinándose que la configuración de electrodo de cilindro rotatorio, permite separar selectivamente la plata presente en soluciones amoniacaes de tiosulfato. Utilizando este reactor, en el que la distribución de velocidades y concentraciones a lo largo del electrodo son constantes, se obtuvieron eficiencias de corriente superiores a 60%. Estas eficiencias se obtuvieron al aplicar un potencial constante de -285 mV. Manteniendo la velocidad de rotación en 100 rpm, ya que a velocidades superiores, se favorece la redisolución del depósito de plata. Estos resultados se compararon con los adquiridos a partir de soluciones reales, producto de la lixiviación de un concentrado mineral, obteniéndose eficiencias de corriente del

80%. Adicionalmente, al evaluar la recirculación después de la etapa de electroseparación, se demostró que después del depósito de plata, la solución puede ser recirculada a la etapa de lixiviación, obteniéndose resultados similares a los alcanzados al emplear una solución fresca, lo cual implica que esta no fue alterada en su composición, durante el proceso de electroseparación.

ABSTRACT

Silver leaching with ammoniacal solutions of copper thiosulfate present performances that are competitive with other systems; however, the complex chemical nature of these solutions, as well as the elevated copper concentrations contained in them, hinder the separation of Ag(I) ions. Consequently, in the present work, a strategy, based a thermodynamic analysis and a systematic electrochemical study, were employed to investigate the selective deposition of silver from synthetic thiosulfate solutions (0.001 M Ag(I), 0.05 M Cu(II)/Cu(I), 0.2 M $S_2O_3^{2-}$, 0.025M EDTA, 0.6M NH_3) that simulate the composition of real leaching solutions. The system was found to be highly sensitive to changes in potential, pH and solution composition. Additionally, in the comparing four different substrates (aluminum, stainless steel 304, vitreous carbon and titanium), titanium showed the largest potential window for the selective reduction of silver, presenting the least interference with copper at -285 mV vs NHE. In the same manner, the leaching power of the solution was found to re-dissolve the previously deposited silver, making a strict control of the potential necessary in order to minimize this effect and, at the same time, prevent copper deposition.

In the second part, the behavior of this system was analyzed in a macroelectrolysis process (electroseparation); it was concluded that the rotating cylinder electrode configuration permitted the selective silver separation from ammoniacal thiosulfate solutions. By employing this reactor, in which the velocity and concentration distributions over the entire electrode were constant, efficiencies greater than 60% were achieved. These efficiencies were obtained by applying a constant potential of -285 mV. The rotation velocity was maintained at 100 rpm, since higher velocities promoted redissolution of the silver deposit. These results were compared with those acquired for silver electroseparations from real solutions, products of a mineral concentrate leach, obtaining current efficiencies of 80%. In addition, when the possibility of solution recirculation after the electroseparation

step was evaluated, it was demonstrated that after silver deposition, the solution could be recycled back to the leaching stage, with results similar to those achieved with fresh solution; this implies that the solution composition was not appreciably altered during the electroseparation process.

1 INTRODUCCIÓN

La industria minera, en particular la asociada a la explotación de los metales preciosos, indiscutiblemente ha tenido un peso importante en el desarrollo de la economía mundial a lo largo de la historia. En México, se han explotado minas que contienen metales preciosos, desde antes de la llegada de los españoles, pero fue durante el periodo colonial que se estableció como una de las industrias más importantes del país, principalmente en cuanto a la extracción de plata. Considerando que el valor de la producción minera nacional no petrolera, equivale a un 1.5% del PIB nacional, el valor de la producción de plata (cerca del 16% del valor de la producción minera), es una parte importante en el desarrollo económico del país (fuente INEGI con datos al cierre del 2006).

El proceso de lixiviación con cianuro, se ha empleado con éxito desde finales del Siglo XIX en la obtención de oro y plata; esta última se encuentra generalmente combinada con azufre en formas como la acantita (Ag_2S), la cual es altamente insoluble. En la cianuración, se utiliza O_2 como agente oxidante del sulfuro de la acantita, para liberar los iones Ag(I) ; en cambio, el oro que regularmente se encuentra en su forma metálica, es oxidado directamente por el oxígeno. Una vez que los metales preciosos han sido oxidados, el ión CN^- , los compleja, estabilizándolos en solución acuosa.

La separación de los valores presentes en soluciones de cianuro, se ha realizado por diversos métodos, de los que destacan la absorción sobre carbón activado y resinas de intercambio iónico; así como, el proceso de cementación, regularmente con polvo de cinc.

A pesar de que la cianuración es un proceso relativamente de bajo costo, la creciente complejidad de los minerales de los que se extrae la plata, genera un

consumo excesivo de reactivos, disminuyendo la eficiencia global del proceso. Lo anterior ha impulsado la búsqueda de procesos más eficientes, que además disminuyan el impacto ambiental que cualquier proceso minero implica.

Se han realizado investigaciones sobre diversos sistemas oxidante-complejante para reemplazar la cianuración. De ellos, destacan los sistemas Fe^{3+} -tiourea [1] y cobre-tiosulfato en medio amoniacal [2]. El principal inconveniente en el uso de Fe(III)-tiourea radica en la inestabilidad de de la tiourea, ocasionada por el poder oxidante de los iones Fe(III), lo que limita su posible recirculación, aumentando los costos del proceso.

En el caso del cobre-tiosulfato, los problemas de inestabilidad de los agentes lixiviantes prácticamente han sido resueltos [3]; sin embargo la etapa en la que se recuperan el oro y principalmente la plata metálica, a partir de la solución lixiviante, ha sido poco estudiada. Es importante señalar que el uso de la cementación de plata en este sistema presenta bajos rendimientos, debido a que los valores se encuentran en bajas concentraciones, en comparación con la de cobre de la solución lixiviante; además, la presencia de agentes estabilizadores como el EDTA, origina una gama de especies químicas muy compleja, generándose un consumo excesivo del cementante [Ibíd.]. Lo anterior ocasiona que la solución amoniacal de tiosulfato, se contamine, lo cual obliga a incorporar etapas de limpieza y purga, elevando los costos de operación.

Por otro lado, en el uso del electrodeposición como proceso de separación de plata a partir de soluciones lixiviantes, y en particular de soluciones de tiosulfato, no se adicionan nuevos reactivos a la solución, minimizando los problemas anteriormente mencionados. Sin embargo, la alta concentración de cobre con respecto a plata, así como la gran cantidad de especies químicas en este sistema, representa un reto considerable para desarrollar un sistema de lixiviación-electroseparación; sistema en el que sea posible recircular la solución lixiviante

después de haber separado la plata, alcanzando eficiencias competitivas con procesos actualmente establecidos. Por lo anterior, es necesario determinar las condiciones termodinámicas y cinéticas, bajo las cuales se presente el electrodepósito selectivo de plata.

En este trabajo, se realizó un estudio termodinámico y electroquímico sistemático, mediante el cual se estudió la naturaleza de la solución amoniacal de tiosulfato, y se encontró el mejor sustrato electrocatalítico para la electroseparación selectiva de plata, así como las condiciones de potencial, en las que se presenta. Además se comparó el comportamiento del electrodepósito de plata en dos tipos de reactores electroquímicos (de placas paralelas y de cilindro rotatorio), con el fin de encontrar la configuración en la que se presente la menor interferencia de los iones cobre, así como la mayor eficiencia posible. Finalmente, se realizó la electroseparación de plata a partir de soluciones lixiviantes, para analizar el efecto que tienen las impurezas presentes en la solución, recirculando la solución a la etapa de lixiviación después de haber separado la plata, con lo que se evaluó la posibilidad de desarrollar un circuito lixiviación-electroseparación-lixiviación.

Es muy importante enfatizar el hecho de que, el presente trabajo se realizó con el fin de diseñar un proceso de separación selectiva de plata, a partir de soluciones lixiviantes a base de tiosulfato, lo cual representa un gran reto, debido a la complejidad de este sistema químico. Por ello, el diseño y optimización de un reactor electroquímico, está más allá del alcance de esta tesis.

2 ANTECEDENTES

La obtención de metales preciosos se ha realizado a lo largo de la historia por diversos medios [4], como la amalgamación con mercurio y la pirometalurgia. Sin embargo, estos procesos son altamente contaminantes y el uso de procesos de limpieza, implica un encarecimiento del proceso global.

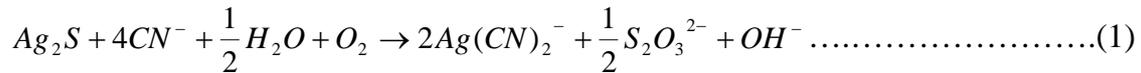
Actualmente, los procesos hidrometalúrgicos [5], son ampliamente empleados en la obtención de oro y plata; el uso de este método consta de dos grandes etapas: la lixiviación y la separación de los valores de la solución. A continuación se encuentra una breve descripción de la etapa de lixiviación de metales preciosos.

2.1 Lixiviación-Cementación

La lixiviación es un método hidrometalúrgico de separación [6], en el que mediante el uso de un agente oxidante, se logra la solubilización de la especie de interés, la cual es estabilizada en una solución acuosa mediante el uso de un agente complejante.

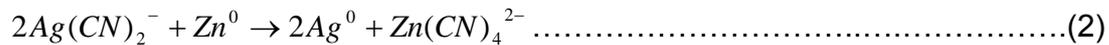
En el caso de la cianuración de oro y plata, el agente oxidante es O_2 , el cual se toma del aire ambiental, el complejante es el ión CN^- en medio alcalino. En 1887 McArthur y los hermanos Forrest patentaron un proceso en el cual se utiliza una solución acuosa de cianuro para extraer selectivamente oro y plata.

La reacción, que describe la lixiviación de acantita con cianuro, se encuentra representada en la ecuación (1) [7]:



Como se puede observar en la Ecuación (i), al final de la lixiviación el ión Ag(I) se encuentra complejado con CN⁻ en solución acuosa.

Para obtener la plata en forma metálica se, emplea una etapa adicional conocida como cementación, en la que se adiciona un polvo metálico, generalmente cinc, para que se lleve a cabo un reacción de óxido-reducción como la mostrada en la ecuación 2 [8]:



Para obtener la plata precipitada, es necesario emplear una etapa de filtración, para eliminarla junto con el cementante en exceso.

Unos de los problemas relacionados con el proceso de cianuración es que los yacimientos, tanto de oro como de plata, son cada vez más complejos y que en muchos de ellos los valores se presentan en forma refractaria [9-13]. Lo anterior incluye casos donde el oro y la plata están encapsulados dentro de minerales que son inertes, a la acción del cianuro; o bien, son consumidores de éste, como puede ser el cobre o el manganeso, e incluso puede darse adsorción de cianuro en material orgánico presente en el mineral, implicando un incremento en los costos de operación, en función de la composición del mineral.

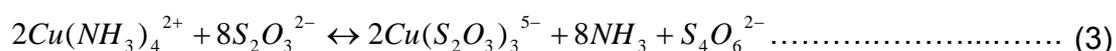
Debido a lo anterior, las investigaciones encaminadas al desarrollo de nuevos sistemas de lixiviación de oro y plata comenzaron a cobrar mayor importancia. En 1979, Berezowsky y Sefton [14] desarrollaron un trabajo de investigación comparativo de los rendimientos en la lixiviación de oro y plata, a partir de residuos de lixivaciones en medio amoniacal, utilizando cuatro tipos de soluciones lixiviantes en presencia de sulfato de cobre: cianuro, tiourea, salmuera y tiosulfato.

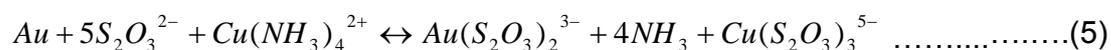
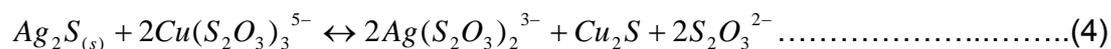
Esto con el fin de simular procesos de lixiviación de minerales complejos con altos contenidos de calcopirita y calcocita. Dentro de ese trabajo se estudiaron los efectos de diferentes factores, como la concentración de los reactivos, la temperatura y la cantidad de cobre consumido, sobre la extracción de oro y plata. Los resultados demostraron que las soluciones de cianuro presentaron bajos rendimientos, debido a la presencia del cobre; y las de salmuera y tiourea, no fueron competitivas. Las soluciones de tiosulfato presentaron altos porcentajes de lixiviación comparados con los obtenidos por las otras tres soluciones; la presencia de cobre incrementa la solubilidad de plata, y en el caso del oro, es similar a la que se presenta en ausencia de cobre. Por lo que la presencia de iones Cu(II) es indispensable en la lixiviación de plata. Es importante señalar que la atmósfera de las lixivaciones con tiosulfato, fue libre de oxígeno para minimizar la inestabilidad del tiosulfato.

En 1990, Oropeza [15] realizó un estudio en el que analizó la posibilidad de sustituir al proceso de cianuración-cementación, para la obtención de plata, mediante el uso de un baño de cloruros en presencia de amoníaco. En este trabajo, se planteó la posibilidad de usar al electrodeposición como un proceso de separación en lugar de la cementación.

Por otro lado, las investigaciones sobre el sistema de tiosulfato comenzaron a cobrar importancia. En 1981, Tozawa y Umetsu [16] demostraron que la presencia de iones Cu(II) es indispensable como agente oxidante, en la extracción de oro, mediante el empleo de una solución de tiosulfato.

Posteriormente, Flett y Wilson [17], propusieron un mecanismo de reacción y remarcaron la importancia que tiene la presencia o ausencia del aire para la formación del ión Cu(II) o Cu(I). En las Ecuaciones (3) a (5) se muestran las reacciones propuestas por Flett.





En este sentido, Briones y Lapidus [18], Senanayake [19], han estudiado los aspectos termodinámicos y cinéticos del sistema de lixiviación de oro y plata, mediante tiosulfato amoniacal en presencia de cobre. Particularmente, Jeffrey, Breuer y Choo [20], realizaron una comparación con el tradicional método de cianuración, así como con la lixiviación con cloruros. En este último estudio, encontraron que los tiempos de lixiviación para estos sistemas es similar.

Es importante señalar que a diferencia de la cianuración, en la lixiviación de plata con una solución amoniacal de tiosulfato (Ecuación 4), no se emplea un agente oxidante como tal (Ecuaciones 3 y 5), pero de forma equivalente, se utiliza el Cu(II) (Ecuación 3), para formar el intermediario $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ donde el Cu(I) sustituye la plata del Ag_2S , y una vez que la plata está liberada del sulfuro, se compleja con el tiosulfato, lográndose de esta forma su estabilización.

El mecanismo propuesto por Flett, explica la necesidad de tener en la solución lixivante de tiosulfato, la presencia tanto de amoníaco como de Cu(II). No obstante, como se observa en la Ecuación (3), la presencia de Cu(II) favorece la oxidación de tiosulfato a tetrionato, e inclusive puede darse la formación de sulfatos y de especies insolubles de azufre.

En 2000, se encontró que es posible minimizar la oxidación del tiosulfato, adicionando un ligante quelato (EDTA), el cual estabiliza al Cu(II) que se encuentra en exceso y que no participa en la reacción mostrada en la Ecuación (4). Para esto se empleó una solución amoniacal de tiosulfato, en presencia de Cu(II) y EDTA, logrando obtener un 98% de recuperación de plata, a partir de un concentrado mineral [3]. En esa investigación, se planteó el uso de un sistema de extracción por solventes acoplado a un proceso de cementación para separar la plata y obtenerla en forma metálica, alcanzando resultados muy pobres

(separaciones menores al 5%), por lo que se propuso una etapa de electrodepósito, en la que se obtuvieron separaciones del 30%, debido a que no se resolvió el problema del codepósito de cobre-plata.

De las ecuaciones representativas (3) y (4), es posible proponer que la cantidad de especies que se pueden formar en la solución amoniacal de tiosulfato (SAT) es considerable; termodinámicamente es posible que existan hasta 70 especies solubles y hasta 15 insolubles, asociadas a las especies involucradas en las Ecuaciones (3) y (4) [21]. Lo anterior representa una gran dificultad en la implementación de cualquier método de separación; de esta manera, en el sistema de tiosulfato no es viable el uso de la cementación, ya que con éste no se controlan, de manera precisa, las condiciones energéticas (potenciales redox) en las cuales se pueda separar selectivamente la plata con una alteración mínima a la SAT.

La separación de Ag(I) , a partir de soluciones con altos contenidos comparativos de especies de Cu(II) y Cu(I) , es particularmente complicada; la obtención de plata metálica, forzosamente implica procesos redox, y debido a la similitud química entre estos metales, las condiciones en que se realice la separación, deben ser muy precisas para lograr obtener rendimientos competitivos y rentables.

El electrodepósito empleado como método de separación de la plata soluble, cobra especial interés en el sistema de tiosulfato, ya que mediante este proceso, es posible controlar con precisión el potencial en el cual se deposita la plata, y al mismo tiempo evitar el depósito de cobre, aún cuando este ión metálico se encuentre en concentraciones comparativamente altas.

2.2 Separación de plata mediante electrodepósito

El electrodepósito de metales preciosos, se ha empleado principalmente en soluciones concentradas, como un proceso de refinación; mientras que las electrólisis a partir de soluciones diluidas, se presentan eficiencias de corriente

relativamente bajas; por consiguiente, este tipo de procesos ha sido poco estudiado [22, 23]. Debido a esto, para poder realizar estudios sobre los procesos de separación de metales, a partir de soluciones diluidas, es necesario contar con predicciones termodinámicas. Dichas predicciones, permiten establecer las condiciones en las que es posible obtener depósitos selectivos.

Los diagramas de zonas de predominio y de potencial-pH (también conocidos como de tipo Pourbaix), han sido ampliamente utilizados en la termodinámica de soluciones. En este sentido, en 1979 [24], Ericksson planteó un algoritmo para obtener este tipo de diagramas, conocido como Solgaswater, el cual es utilizado por el programa computacional MEDUSA, desarrollado por Puigdomenech [25]

Por su parte, Rojas, González y Ramírez [26, 27], plantearon el método de especies y equilibrios generalizados, con el que es posible obtener diagramas de tipo Pourbaix, mediante un algoritmo que requiere menos tiempo de cómputo que el Solgaswater, el cual ha sido aplicado la mejora al proceso de extracción por solventes de los iones Pb(II) y Cd(II).

En el caso concreto de separación mediante electrodepósito, Oropeza [15] estableció una estrategia para determinar las condiciones de potencial, en las que es posible depositar plata a partir de soluciones de cloruro, mediante la construcción de diagramas de tipo Pourbaix. En tanto que Reyes y colaboradores [28], siguieron una estrategia similar, para separar selectivamente oro y plata a partir de soluciones lixiviantes de cianuro, en presencia de altas concentraciones de iones Cu(II).

De los pocos antecedentes que corresponden propiamente al electrodepósito de plata a partir de soluciones de tiosulfato, se encuentra la patente canadiense (propiedad de Eastman Kodak) N° 2044149, en la cual describen un dispositivo para tratar soluciones de desecho provenientes de laboratorios de fotografía o de rayos X, las cuales son tratadas con tiosulfato de amonio, y posteriormente se

realiza el electrodepósito. En estos equipos es necesario tener altas concentraciones de plata (hasta 12000 ppm) y bajas concentraciones de cobre (menos de 20 ppm). Además, el tiosulfato es tratado como desecho, en un proceso diferente.

Por otro lado, Hubin y colaboradores [29, 30], realizaron la especiación de una solución de tiosulfato en presencia de iones Ag(I); así mismo, determinaron los parámetros cinéticos para el electrodepósito de plata a partir de soluciones a diferentes fuerzas iónicas. Estos autores encontraron coeficientes de difusión para los complejos $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ y $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ del orden de 10^{-6} cm^2/s ; además propusieron la existencia de una dependencia lineal entre este valor y la fuerza iónica de la solución. Es importante señalar que la solución utilizada contenía únicamente Ag(I) complejada con tiosulfato, el pH se ajustó en un valor de 9.5 utilizando hidróxido de sodio.

En la investigación realizada por el grupo de Hubin, se pone de manifiesto que el proceso de electrodepósito de plata, es muy sensible a la concentración inicial de cada componente; sin embargo, en ese trabajo no se analizó la posibilidad de que la solución de tiosulfato contuviera amoníaco, especies solubles de cobre y EDTA, como en una solución lixivante real. Por lo que en el presente trabajo, se realizó un estudio termodinámico, para entender la química de este tipo de soluciones, y para plantear un proceso de separación selectiva de plata en un reactor electroquímico.

En este sentido, en la implementación de un proceso de electroseparación acoplado a la lixiviación, es necesario contar con una configuración de reactor electroquímico que minimice el consumo de energía, maximizando la eficiencia de corriente en el depósito de oro y plata. Las configuraciones que mejores resultados han presentado en el electrodepósito de metales a partir de soluciones diluidas, han sido las de el reactor tipo filtro prensa y la de cilindro rotatorio [31, 32]

Ambas configuraciones se han estudiado ampliamente [33-37], y son empleadas tanto en análisis de laboratorio, como en procesos a nivel industrial; por lo que se han desarrollado modelos y correlaciones que permiten entender, tanto el comportamiento hidrodinámico, como los fenómenos de transporte de masa que ocurren en un gran número de reactores que obedecen a cada arreglo.

Stavart [38], estudió la recuperación de oro mediante electrodeposición, en un reactor tipo filtro prensa con un electrodo tridimensional de carbón, a partir de soluciones cianuradas con 200-300 ppm de oro, pero sin considerar la presencia de otros metales, obteniendo eficiencias globales de corriente superiores al 90%.

En investigaciones posteriores [39], se reportó la separación de oro y plata a partir de soluciones de cianuro en presencia de altas concentraciones de cobre, mediante un reactor FM01-LC, con electrodos de carbón vítreo reticular (RVC). En este caso, las concentraciones iniciales de plata fueron menores a 10 ppm, en tanto que la de iones cobre fue 100 veces mayor. Debido a ello, la eficiencia de corriente alcanzada fue menor al 3%.

En el caso de los reactores con electrodo de cilindro rotatorio (RCE), Walsh y Gabe [40] han realizado el electrodeposición de diversos metales, principalmente cinc y cobre, en los que a partir de soluciones concentradas (superiores a 2000 ppm), se obtienen depósitos con eficiencias cercanas al 99%.

En particular, para soluciones de tiosulfato, desde hace más de dos décadas, se han tratado los efluentes de la industria fotográfica y de rayos X, en reactores RCE, debido en gran parte a que en esta configuración de electrodo móvil, es posible mejorar el transporte de masa de los iones plata. La principal característica de este tipo de soluciones, es que los iones Ag(I) pueden alcanzar las 10,000 ppm [41], mientras que las concentraciones de otros iones metálicos, como Cu(I) y Cu(II) están por debajo de las 10 ppm, por lo que es posible alcanzar eficiencias de corriente cercanas al 100 %.

Por otro lado, Walsh y Robinson [42] realizaron un estudio sobre soluciones de tiosulfato provenientes de soluciones fijadoras empleadas en el revelado de placas de Rayos X, con diferentes concentraciones de plata, alcanzando eficiencias de corriente menores al 15%, cuando la concentración de Ag(I) se ubicó entre 130 y 25 ppm.

Sin embargo, las soluciones amoniacaes de tiosulfato provenientes de lixiviación, típicamente presentan concentraciones cercanas a 1×10^{-3} M plata (100 ppm aproximadamente), y 0.05 M cobre (3200 ppm), en presencia de complejantes de ambos iones metálicos como tiosulfato, amoníaco y EDTA, con lo que se tiene la formación de un elevado número de especies químicas, obteniendo así, soluciones de naturaleza sumamente compleja.

En este sentido, en una investigación, antecedente directo de este trabajo (tesis de maestría) [21], se realizó un estudio termodinámico y cinético, en la que se determinó que el titanio, es el mejor sustrato electrocatalítico para la separación selectiva de plata [43], a partir de soluciones sintéticas de tiosulfato amoniacal en presencia de altas concentraciones de cobre, las cuales simulan la composición de soluciones lixiviantes reales.

La identificación del mejor sustrato para separar electroquímicamente los iones Ag(I), presentes en soluciones de tiosulfato, se realizó considerando algunos aspectos termodinámicos y cinéticos. De esta manera, en el presente trabajo, se continuó con la misma estrategia, para ampliar la caracterización termodinámica de la solución, acotar el intervalo en el que se presenta el depósito selectivo de plata y determinar el comportamiento del sistema de tiosulfato amoniacal, en un proceso de separación a nivel de macroelectrólisis.

3 OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO

Objetivo General

Desarrollar un proceso de electroseparación selectiva de plata, a partir de soluciones amoniacales de tiosulfato, minimizando las alteraciones sobre la composición química de la solución lixivante, con el fin de implementar un circuito de recirculación lixiviación-electroseparación-lixiviación.

Objetivos Particulares

- Caracterizar termodinámicamente la solución de tiosulfato amoniacal, considerando los efectos que presentan los cambios en el pH y potencial, sobre la reducción de plata y cobre, así como la formación de especies sólidas que pudieran afectar el rendimiento de la solución lixivante.
- Encontrar mediante técnicas de microelectrólisis y, con ayuda de las predicciones termodinámicas, el intervalo de potencial en el que se presenta la reducción selectiva de los iones Ag(I) , así como la influencia que la solución lixivante ejerce sobre el depósito de plata.
- Corroborar que los intervalos de potencial encontrados en los experimentos de microelectrólisis, son aplicables a un sistema de macroelectrólisis.
- Comparar el comportamiento del depósito selectivo de plata, obtenido en un reactor de placas paralelas tipo FM01-LC, con el observado en un reactor de cilindro rotatorio tipo ECOCELL[®], para determinar cuál configuración es la que ofrece mejores resultados

- Comparar la eficiencia obtenida en un sistema de macroelectrólisis, para la separación selectiva de plata en soluciones sintéticas, con la resultante de soluciones provenientes de una etapa de lixiviación.
- Evaluar la capacidad de recirculación de la solución, a la etapa de lixiviación, después de haber separado electroquímicamente los iones Ag(I).

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

ES POSIBLE SEPARAR SELECTIVAMENTE LOS IONES Ag(I) A PARTIR DE SOLUCIONES LIXIVANTES DE TIOSULFATO, EN PRESENCIA DE ALTAS CONCENTRACIONES COMPARATIVAS DE COBRE, CON UNA ALTERACIÓN MÍNIMA SOBRE EL PODER LIXIVANTE DE LA SOLUCIÓN.

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La compleja naturaleza química de la solución lixiviante de tiosulfato amoniacal, ha sido uno de los principales inconvenientes para su uso a nivel industrial. Debido a ello, en el presente trabajo se planteó una estrategia, basada en un análisis sistemático, encaminado a desarrollar un proceso de separación de plata a partir de este tipo de soluciones.

Dicha estrategia, se fundamentó en un estudio termodinámico, mediante la construcción de diagramas de zonas de predominio y de tipo Pourbaix, tal como se muestra en la Figura 1. A partir de estos resultados, se realizaron experimentos de microelectrólisis en los que se encontraron los intervalos de potencial en el que se obtiene el depósito selectivo de plata. Posteriormente, estos resultados se corroboraron mediante pruebas de macroelectrólisis sobre soluciones sintéticas, en un reactor de placas paralelas y en un reactor de cilindro rotatorio, para comparar su desempeño. Finalmente, se comparó el comportamiento de soluciones sintéticas con el de una solución lixiviante real, evaluando la capacidad de recircularla después del proceso de electrodeposición de plata.

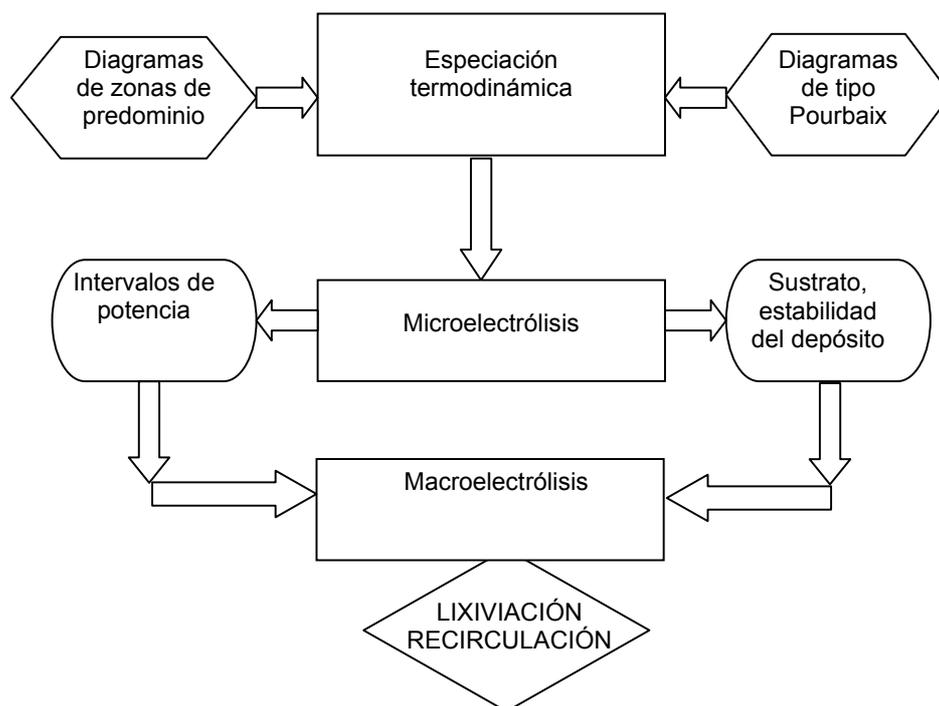


Figura 1. Diagrama de la estrategia experimental planteada para alcanzar los objetivos del proyecto.

4.1 estudio de Microelectrólisis

En los diagramas termodinámicos, se proyectan predicciones a partir de los parámetros termodinámicos, no se consideran los efectos que el sustrato metálico, utilizado en la reducción de estas especies (electrocinética), tienen sobre el potencial al cual se presentan estos fenómenos (electrocatalisis). Por lo tanto, se realizaron pruebas de microelectrólisis mediante las cuales se determinaron los potenciales en los que se presenta la reducción selectiva de plata, a partir de la solución amoniacal de tiosulfato (SAT), en presencia de altas concentraciones de cobre.

En los estudios de microelectrólisis, se analizó el comportamiento de cuatro diferentes sustratos, Aluminio (Al), Acero inoxidable tipo 304 (SS 304), Carbón Vítreo (VC) y Titanio (Ti), con el fin de determinar, sobre cuál de ellos se presenta

la mayor ventana de potencial para el depósito selectivo de plata. Estos sustratos fueron empleados por Spitzer y Bertazzoli [61], en el electrodeposición de oro y plata, a partir de soluciones de cianuro, debido a la inhibición del proceso reductivo de agua que se presenta sobre su superficie.

Se empleó una celda de vidrio Pyrex de 100 ml de capacidad, de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se utilizaron discos de cada material, con un área de 0.19 cm^2 , aislado dentro de un cilindro de teflón. Antes de comenzar los experimentos, cada electrodo fue sometido a un proceso de limpieza, mediante un lijado mecánico, con papel abrasivo de 600 granos por pulgada. Posteriormente, se pulieron utilizando polvo de alúmina de 1 y de $0.5 \mu\text{m}$, hasta obtener un acabado espejo. El electrodo auxiliar fue un cilindro de grafito y el electrodo de referencia uno de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}/1 \text{ M KOH}$ (-115 mV vs NHE). Las condiciones de potencial y corriente en la celda, se controlaron mediante un potenciostato de la marca Autolab conectado a una PC con el software GPES, para la adquisición y tratamiento de datos.

Antes de cada experimento, se burbujeó nitrógeno a la solución durante 15 minutos, para minimizar el efecto que el oxígeno disuelto tiene sobre las respuestas voltamperométricas.

Una vez encontrado el mejor sustrato, se realizaron pruebas a diferentes condiciones de la SAT, variando la concentración de tiosulfato. Para cada una de ellas se impuso un potencial constante durante un cierto tiempo, con el fin de lograr la reducción de los iones plata presentes en la SAT, e inmediatamente después se realizó un barrido lineal de potencial para observar la oxidación de las especies reducidas durante la aplicación del potencial constante. Con los datos obtenidos, se realizó un análisis de las cargas asociadas a los picos de oxidación, estableciéndose la relación con el potencial de reducción aplicado mediante la técnica de las pendientes [31].

4.2 Estudio de Macroelectrólisis

Es importante recordar que en un estudio de microelectrólisis, la relación del área del electrodo, con respecto a la concentración de las especies electroactivas, es tan pequeña, que las condiciones en el seno de la solución permanecen prácticamente constantes a lo largo del tiempo. Debido a lo anterior fue necesario realizar estudios de macroelectrólisis para realizar un seguimiento del cambio de concentración de plata y de cobre presentes en la solución, con respecto al tiempo, analizando estos resultados con la ayuda de los diagramas termodinámicos obtenidos previamente.

Por otro lado, en la separación de plata a partir de soluciones diluidas, generalmente se obtienen eficiencias de corriente menores al 15 % [26]. Además en el caso aquí considerado, el cobre presente en solución, se encuentra en una concentración que supera en cincuenta veces la de los iones plata, por lo que la elección del reactor electroquímico adecuado, es de vital importancia en la implementación de un proceso selectivo y eficiente.

En este sentido, se utilizaron dos configuraciones de reactor electroquímico, el tipo filtro prensa FM01-LC, y el de cilindro rotatorio tipo ECOCELL®; ambas utilizadas con éxito en la separación de iones metálicos a partir de soluciones diluidas [16], tanto en estudios de laboratorio, como en procesos industriales.

El reactor electroquímico tipo filtro prensa FM01-LC (ver Figura 2a) se ubicó dentro de un sistema por lotes con recirculación continua, como el esquematizado en la Figura 1b (ver Apéndice A1 para mayor detalle sobre un balance simplificado). Este sistema ha sido estudiado por Reyes [31] para el electrodeposición de metales preciosos a partir de soluciones cianuradas. Los compartimientos, anódico y catódico, se separaron con una membrana catiónica de Nafion NX550. El flujo de las soluciones hacia el reactor, fue proporcionado por dos bombas centrífugas marca Cole Parmer, con un rotor de cerámica.

Como electrodo de trabajo se empleó una placa de titanio (Ti), y como contraelectrodo una placa de acero inoxidable tipo 304 (SS304), cada una con un área superficial de 54 cm². Se utilizó un electrodo de referencia de Hg/Hg₂O/1 M KOH (-115mV vs NHE).

Del mismo modo, el reactor de cilindro rotatorio (RCE), cuyo esquema se encuentra en la Figura 3, también contó con la separación de los compartimentos mediante el mismo tipo de membrana usada en el reactor filtro prensa, salvo que en este caso sólo la solución de trabajo se recirculó, como se muestra en el diagrama de la Figura 4.

En cada electrólisis, se tomaron muestras de la solución de trabajo a intervalos de tiempo regulares, las cuales se analizaron mediante espectrometría de absorción atómica en un equipo Varian SpectrAA 220FS, para determinar las concentraciones totales de plata y cobre presentes en la solución.

Es muy importante resaltar el hecho de que las muestras se tomaron en el contenedor de la solución de trabajo, debido a que en un reactor electroquímico, la conversión que se presenta en un solo paso es muy pequeña, por lo que tomar muestras a la entrada y salida del reactor, proporcionaría información muy limitada. El efecto que tiene el muestreo en esta parte del sistema, es que los cambios en las concentraciones que se observan, se dan virtualmente en el tanque y no en el reactor, por lo que es posible tratar ambos sistemas, como un reactor por lotes con mezclado perfecto [26, 32] (Apéndice A1).

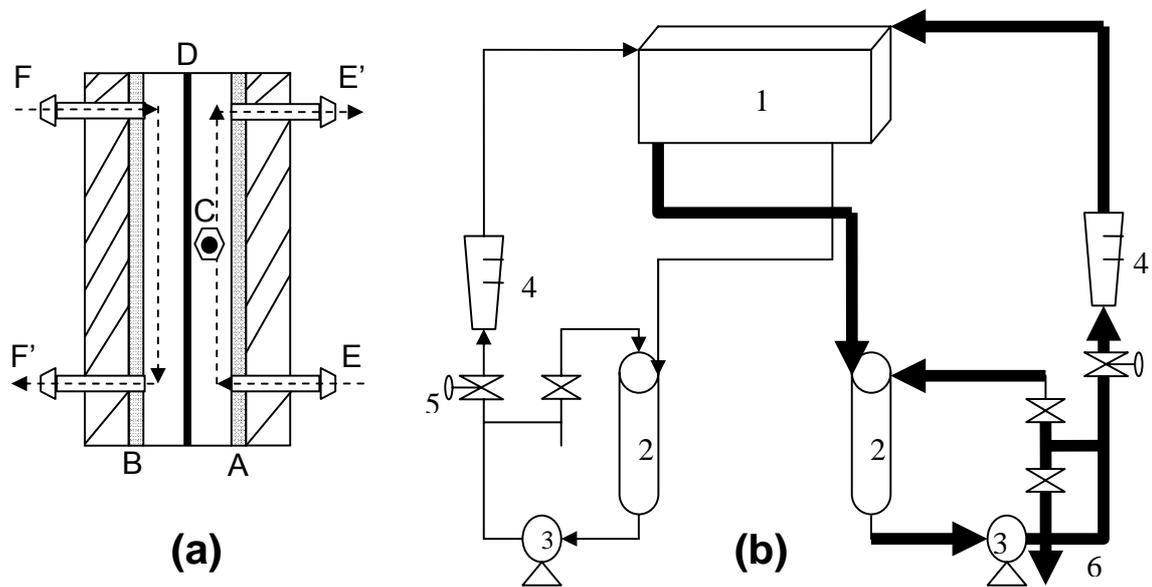


Figura 2. Esquema del reactor FM01-LC: A)Placa de titanio. B)Placa de acero inoxidable tipo 304. C)Puerto para el electrodo de referencia. D)Membrana. E y E')Entrada y salida de la solución de trabajo al compartimiento catódico. F y F')Entrada y salida de la solución auxiliar al compartimiento anódico. 1)Reactor electroquímico FM01-LC con membrana catiónica. 2)Contenedores de las soluciones anódica y catódica. 3)Bombas centrífugas de 1/8 hp. 4) Rotámetros (0.5 a 4.0 lmin⁻¹). 5)Válvulas de aguja. 6) Puerto de muestreo.

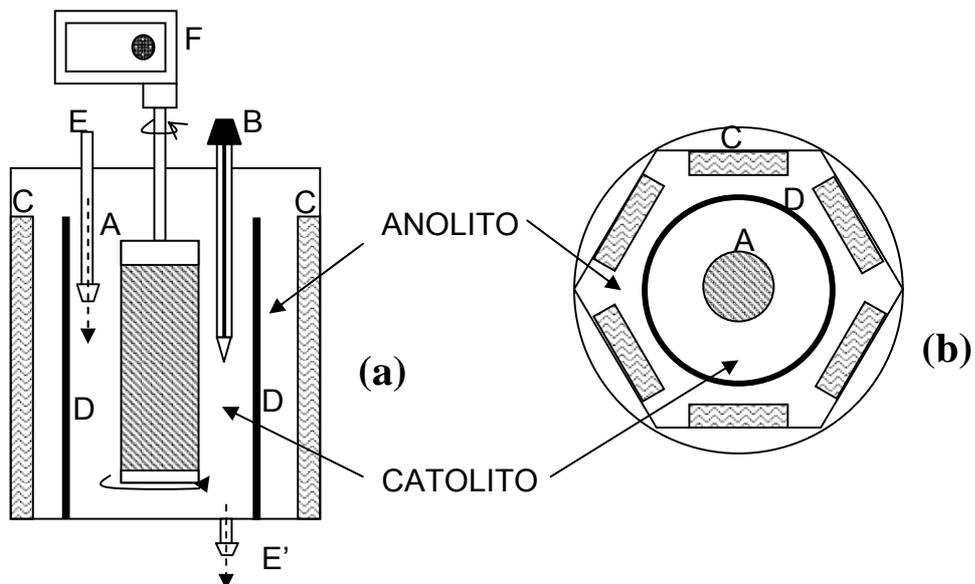


Figura 3. Esquema del reactor de cilindro rotatorio, en corte longitudinal (a) y transversal (b). A)Cilindro de titanio. B) Electrodo de referencia. C) Placas de acero inoxidable tipo304

en arreglo tipo hexagonal. D)Membrana. E y E')Entrada y salida de la solución de trabajo al compartimiento catódico. F)Agitador mecánico

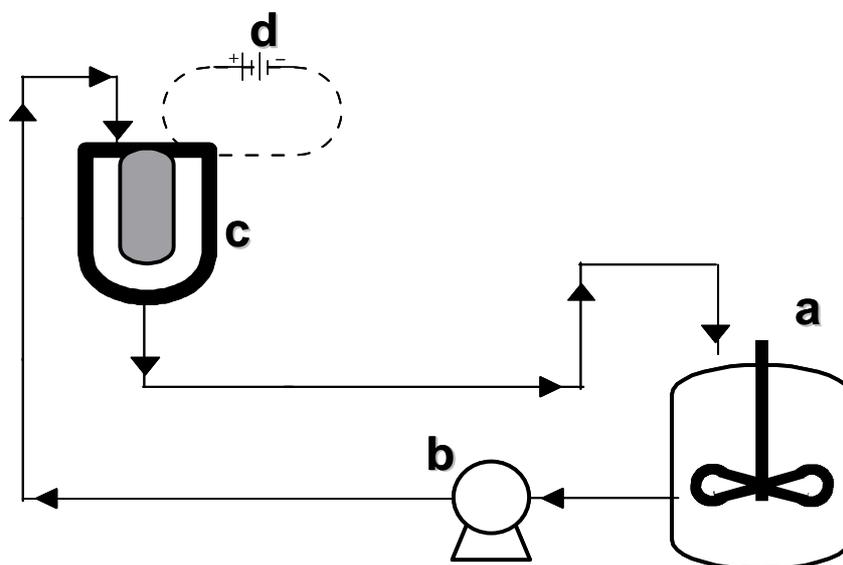


Figura 4. Diagrama esquemático del sistema de recirculación del catolito. a) Contenedor de la solución de trabajo. b) Bomba peristáltica. c) Reactor de cilindro rotatorio. d)Fuente a potencial constante (potenciostato).

4.3 Lixiviación

En el estudio de depósito de plata a partir de soluciones sintéticas, no se consideró la presencia de impurezas, como comúnmente sucede en un proceso de lixiviación real. Por ello, se realizaron pruebas de lixiviación, para así obtener una solución cargada real, a partir de la cual se realizó el electrodepósito a nivel de macroelectrólisis. En el presente proyecto se propone la posibilidad de recircular la solución de tiosulfato amoniacal, a la etapa de lixiviación, una vez que se haya separado la plata; por eso, se realizaron pruebas de lixiviación-electroseparación-lixiviación, para evaluar el comportamiento de la solución en un esquema de recirculación.

En la lixiviación, la solución fresca que se empleó fue una con 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 a pH 10.3. Esta solución se puso en contacto con un concentrado mineral proveniente de la mina Real del Monte en el

estado de Hidalgo, México, con una composición química de 0.94% Ag, 0.16% Cu, 2.32% Pb, 28.75% Fe y 2.48% Zn. La lixiviación se realizó durante 22 horas, manteniendo agitación constante, mediante un agitador mecánico Caframo®.

En las lixiviaciones posteriores, se emplearon las soluciones provenientes de la etapa de electroseparación de plata.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la compleja naturaleza de las soluciones estudiadas, se planteó la estrategia esquematizada en la Figura 1: Mediante la construcción de diagramas de zonas de predominio y de tipo Pourbaix, se determinaron las especies predominantes, para diferentes condiciones de composición, pH y potencial. En vista de que en los estudios termodinámicos no se consideran los factores cinéticos, se procedió a determinar las condiciones energéticas, en las que las concentraciones en el seno de la solución, permanecen prácticamente constantes (microelectrólisis). Para analizar el efecto que tiene el cambio en la composición de la solución amoniacal de tiosulfato (SAT), sobre el sistema de electrodeposición de plata, así como el cambio en la interferencia del depósito de cobre, se efectuaron pruebas de macroelectrólisis, con una retroalimentación entre los datos termodinámicos y los resultados de microelectrólisis.

Todo lo anterior se realizó empleando soluciones sintéticas; sin embargo, el comportamiento de soluciones reales puede diferir, ya que es posible que se lixivien otros metales, además de oro y plata. Por ello se realizaron pruebas de macroelectrólisis, empleando soluciones provenientes de la lixiviación de un concentrado mineral con composición química conocida. Finalmente, se evaluó la posibilidad de recircular la solución lixiviante después de la electroseparación de plata, con el fin de abatir los costos de un eventual proceso a nivel industrial.

5.1 Especiación termodinámica de la solución amoniacal de tiosulfato

Las condiciones de concentración, temperatura, pH y potencial, determinan termodinámicamente, la forma y el estado en el que cada especie química se encuentra en la disolución. La dificultad para separar un componente en particular, dependerá de la estabilidad química de la especie química formada en comparación con el resto de las especies de la disolución. Por ello, para

realizar pruebas experimentales, es imprescindible contar con un análisis termodinámico que permita determinar las especies predominantes, la fase en la que se encuentren y su dependencia con las condiciones de la solución. Es importante mencionar, que en un sistema químico como el estudiado en este trabajo, en el que a partir de cinco componentes (Ag(I) , Cu(II) , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, EDTA y NH_3) se pueden tener hasta 70 especies, es de vital importancia contar con diagramas termodinámicos confiables, que permitan realizar análisis fundamentales sobre resultados experimentales.

Los diagramas termodinámicos se realizaron mediante el Chemical Equilibrium Software© [25]. Este programa utiliza un algoritmo reportado por Ericsson en 1979 [24], el cual se basa en la minimización de la energía libre de cada reacción considerada. Además, el programa cuenta con una base de datos (HYDRA) en donde se pueden encontrar las constantes de complejación de un número limitado de ligantes; por ello, es necesario combinar su uso con una base de datos más amplia, como la que ofrece el National Institute of Standards and Technology (NIST en www.nist.gov), en la que se pueden encontrar datos de constantes de complejación, para un número considerablemente mayor de ligantes que en HYDRA.

El empleo de este software y de la base de datos arriba citada, permite obtener representaciones gráficas bidimensionales de hasta noventa especies diferentes, a partir de un archivo de entrada en el que se pueden definir hasta nueve componentes iniciales. En estas representaciones gráficas, es posible elegir tanto la magnitud como la escala de cada uno de los dos ejes, por lo que se pueden obtener diagramas de zonas de predominio, de existencia-predominancia, de tipo Pourbaix y de distribución de fracciones, entre otros. Asimismo, presenta la opción de realizar los cálculos para una fuerza iónica definida por el usuario, lo cual es de gran importancia, ya que en las soluciones empleadas en este trabajo, regularmente se tienen fuerzas iónicas mayores de 0.1M, implicando que la concentración de cada especie es sustancialmente diferente de su actividad.

En este trabajo se eligió construir diagramas de zonas de predominio (DZP) y de tipo Pourbaix (DTP), ya que con éstos, se pueden realizar análisis y comparaciones rápidas entre diferentes condiciones. De la misma forma, se puede realizar un seguimiento de las concentraciones de plata y cobre totales en el sistema de macroelectrólisis; y mediante los DZP y DTP conocer, la forma en la que cada ion metálico se encuentre en solución. La descripción del programa y la metodología se encuentra en la sección experimental.

Se debe resaltar el hecho de que al minimizar las energías libres para cada especie en la SAT, se podrían obtener diagramas multidimensionales, en los que cada dimensión correspondería al cambio en la concentración de cada uno de los componentes; por ello, MEDUSA realiza dicha minimización considerando la variación de concentraciones únicamente de dos componentes a la vez y dejando fijas las concentraciones de los componentes restantes; es decir, se obtienen diagramas bidimensionales, de los cuales es más práctico obtener la información requerida.

A continuación, se presentan algunos DZP y DTP, en los que aumenta la complejidad de forma gradual, para comprender con mayor claridad el efecto que cada componente tiene sobre las zonas de predominancia de las especies de Ag(I), Cu(I) y Cu(II).

En las Figuras 5, 6 y 7, se muestran DZP para Ag(I), en función del pH y del logaritmo de la concentración de tiosulfato para comparar el efecto que tiene la adición de Cu(II), EDTA⁴⁻ y NH₃.

En el diagrama de existencia-predominio de las especies de plata para una solución que contiene únicamente Ag(I) en presencia de tiosulfato (Figura 5), se pueden apreciar las zonas de predominio de las tres especies de plata complejada, las cuales son prácticamente independientes del pH. Además, para

concentraciones de tiosulfato menores a 0.001M ($\log[S_2O_3^{2-}] < -3$), se tiene la zona de existencia del sólido Ag_2O para valores de pH superiores a 9.

La presencia de Cu(I), modifica sustancialmente las fronteras mencionadas (ver Figura 6), haciendo que la zona de predominio de cada complejo de Ag(I), sea dependiente del pH. En particular, la zona de predominio del complejo $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ disminuye con respecto a la mostrada en la Figura 5, aumentando la zona del complejo $Ag(S_2O_3)^-$. Este efecto se debe a que la presencia de Cu(I) ocasiona una disminución del $S_2O_3^{2-}$ libre, ya que se forman complejos estables entre estos dos iones, como se comentará más adelante.

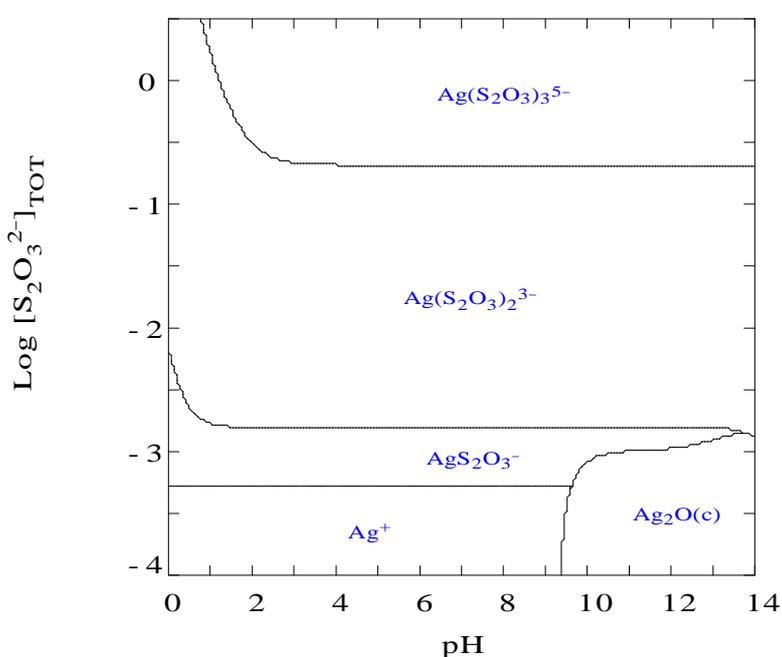


Figura 5. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Ag(I). Condiciones 0.001M Ag(I).

Con la adición de NH_3 y EDTA (Figura 7), el cambio más apreciable es la disolución del sólido Ag_2O , por la formación de la especie soluble $Ag(NH_3)_2^+$ en valores alcalinos de pH. Lo anterior se debe a que el amoníaco actúa también como complejante [13] para los iones Ag(I). Cabe mencionar que el EDTA afecta poco las zonas de predominio de Ag(I), debido a que se encuentra en la solución principalmente para estabilizar el Cu(II), evitando un consumo innecesario de tiosulfato.

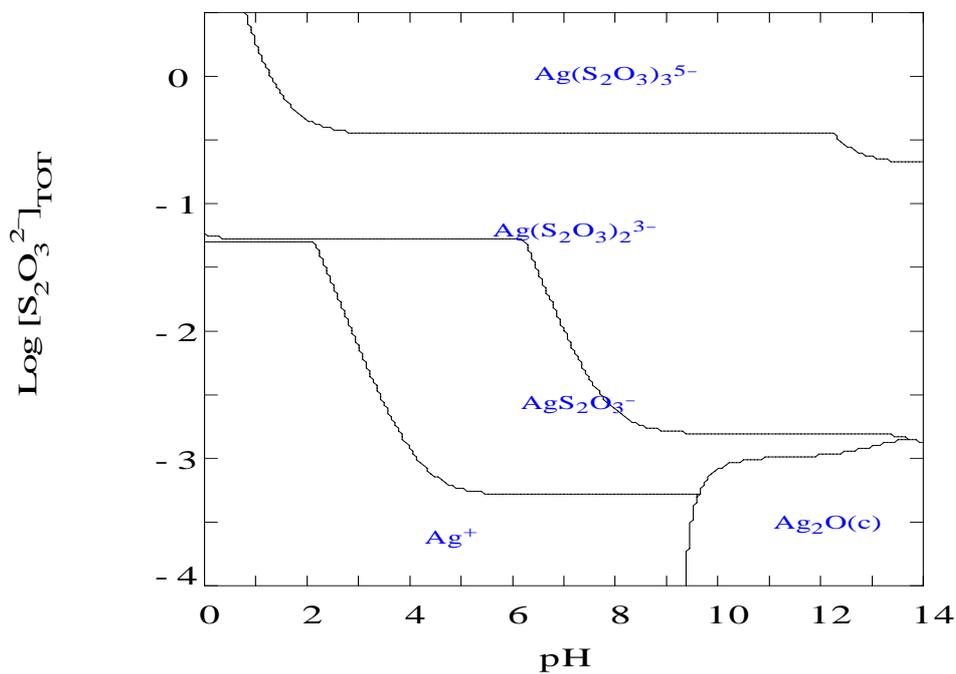


Figura 6. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Ag(I). Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(I).

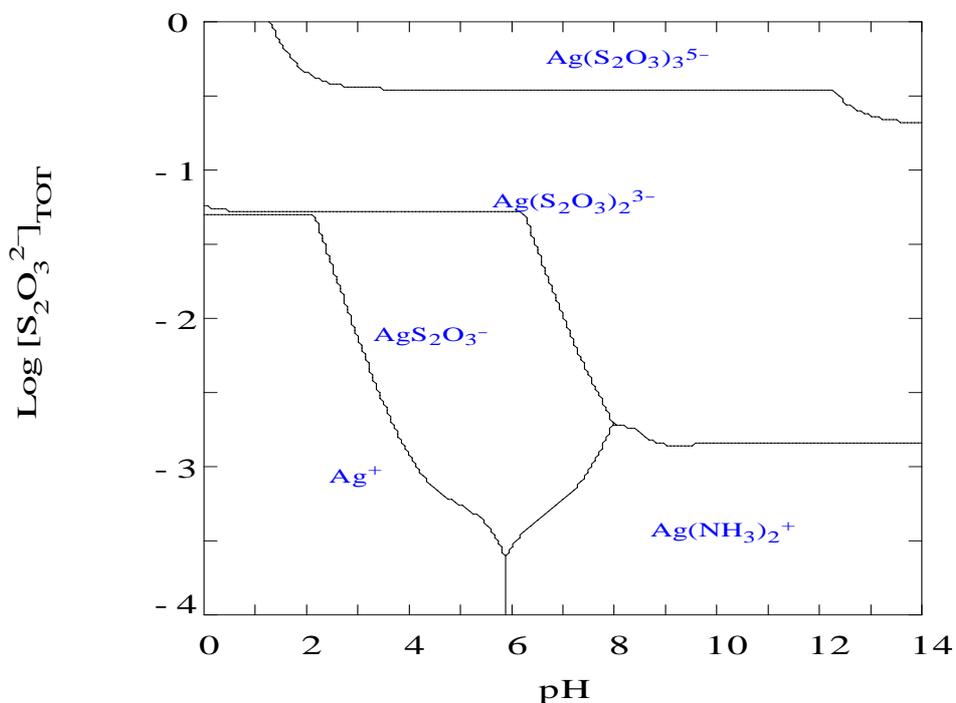


Figura 7. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Ag(I) en presencia de Cu(I). Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(I), 0.6M NH_3 , 0.025M EDTA^{4-} .

Al realizar un ejercicio similar, en esta ocasión para Cu(I), en presencia únicamente de Ag(I) y $S_2O_3^{2-}$ (Figura 8), se puede apreciar que los complejos de Cu(I) con tiosulfato, son estables para concentraciones de tiosulfato mayores a 0.02M de $S_2O_3^{2-}$ ($\text{Log}[S_2O_3^{2-}] > -1.75$). La frontera de los complejos solubles con la especie insoluble Cu_2O depende del pH, cuando éste es mayor a 8; lo anterior implica que un aumento en la alcalinidad de la solución, podría provocar la precipitación del óxido cuproso. Sin embargo, la adición de amoníaco, tal como se observa en la Figura 9, provoca la formación de una zona de estabilidad de la especie soluble $Cu(NH_3)_2^+$, entre los valores de pH de 8 a 11 aproximadamente; este efecto se debe a que en pH's cercanos a 8, se estabiliza el NH_3 , complejando al Cu(I). No obstante, cuando se encuentra en condiciones más alcalinas de pH 11, la alta concentración de iones OH^- ocasiona la precipitación del mencionado óxido. Debido a que el EDTA no forma complejos con Cu(I), su adición no ocasiona cambios perceptibles.

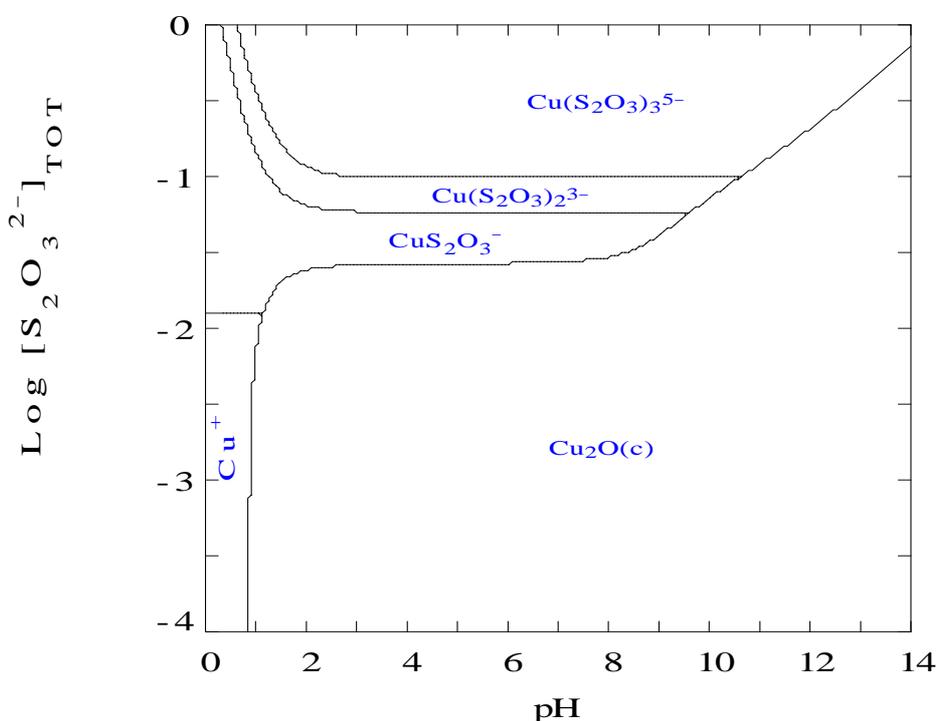


Figura 8. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Cu(I). Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(I).

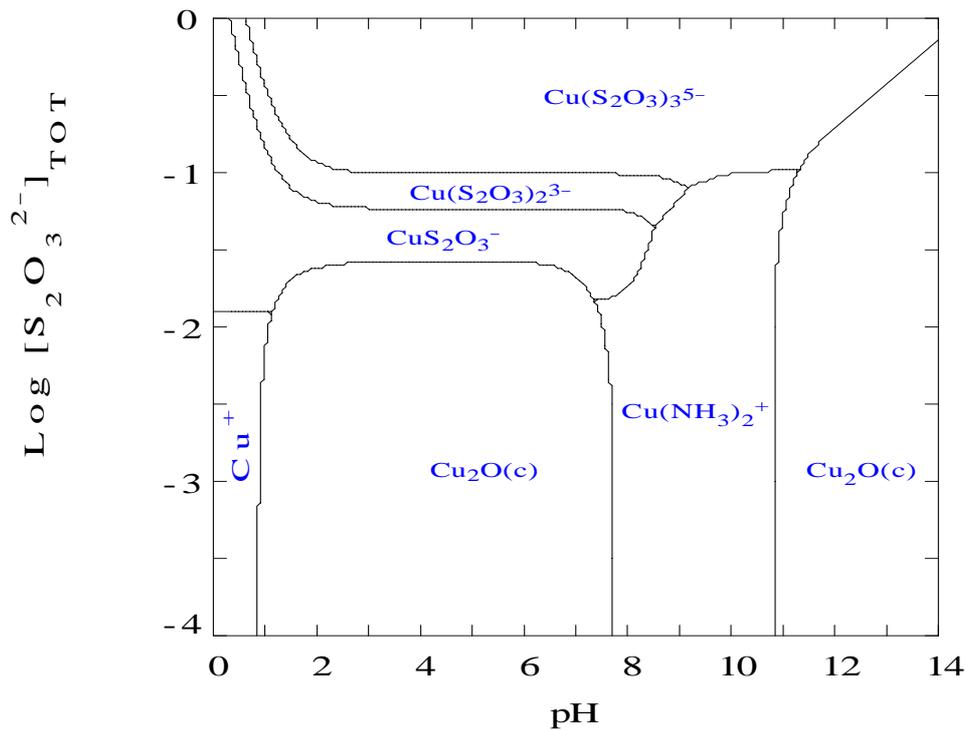


Figura 9. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Cu(I). Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(I), 0.6M NH₃.

Por otro lado, a diferencia del Cu(I), el Cu(II) forma complejos muy estables con el EDTA⁴⁻, y no con el tiosulfato. Por ello, el diagrama de la Figura 10, en el que se estableció una concentración constante de EDTA⁴⁻ de 0.025 M, muestra que las zonas de predominio de las especies de Cu(II), sólo son dependientes del pH. En realidad este diagrama proporciona información principalmente acerca de la formación de dos zonas de especies solubles de Cu(II) (CuEDTA²⁻ y Cu(NH₃)₄²⁺), ubicadas entre la zona de existencia del sólido CuO, en valores de pH de 8.4 a 10.2. De acuerdo a este diagrama, es posible que las especies CuEDTA²⁻ y Cu(NH₃)₄²⁺ no predominen, y en cambio la zona de existencia del CuO se extienda a partir de valores de pH superiores a 4.8.

Sin embargo, en un diagrama en el que se mantiene constante la concentración de tiosulfato en 0.2M y se varía la de EDTA (Figura11), se observa que las zonas de predominio de las especies de cobre complejadas con EDTA dependen tanto del pH como de la concentración de EDTA⁴⁻. Por otro lado, la presencia de

amoniaco, permite la solubilización de cobre como $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ entre el pH de 8.4 y 10.2. La presencia de Cu(II) soluble, permite la formación de CuEDTA^{2-} cuando la concentración de EDTA^{4-} es mayor a 0.025M ($\text{Log}[\text{EDTA}^{4-}] = -1.6$ línea punteada), por lo que el cobre soluble se ubica en una ventana de pH limitada, lo cual es de gran importancia, debido a que esto podría afectar la eficiencia de los procesos de lixiviación, así como causar interferencia en el depósito de plata.

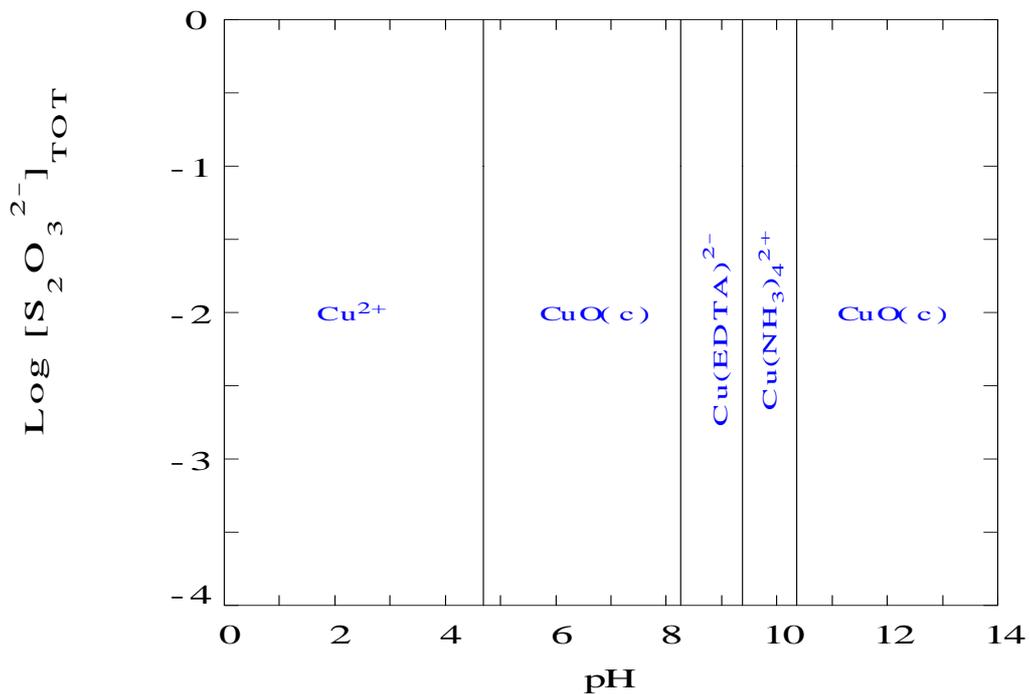


Figura 10. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Cu(II). Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(II), 0.6M NH_3 , 0.025M EDTA^{4-}

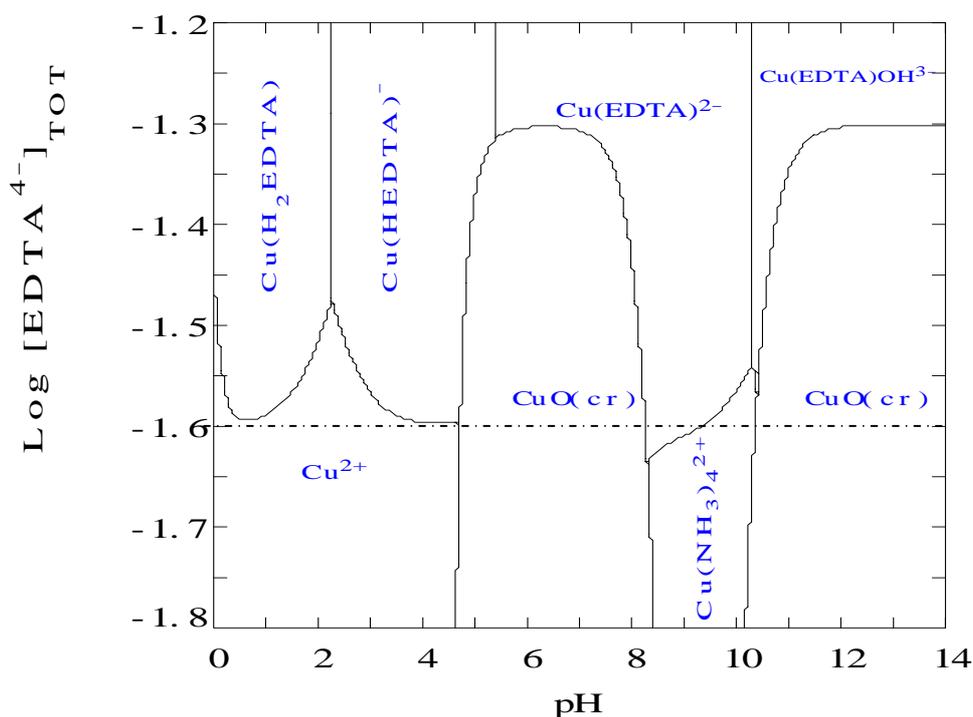


Figura 11. Diagrama de existencia-predominancia para los complejos de Cu(II) Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(II), 0.6M NH_3 , 0.2M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

En los diagramas mostrados hasta este punto, no se han considerado los cambios de estado de oxidación, parte fundamental de cualquier transformación electroquímica, por lo que en las Figuras 12 a 14, se muestran algunos diagramas de tipo Pourbaix (DTP), en los que se pueden analizar los procesos de óxido-reducción, en los que se encuentran involucrados los iones plata, cobre, e incluso tiosulfato.

En la Figura 12, se encuentra el DTP para las especies de plata con respecto al cambio de pH, a una concentración inicial 0.2M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. La reducción de Ag(I) a plata metálica, se presenta en forma independiente del pH cuando éste es mayor a 3.5, dado que en valores menores, se tiene la formación del HS_2O_3^- , el cual no forma complejos estables con la plata soluble. En el intervalo de pH entre 8 y 10, el potencial de reducción a Ag^0 , es de aproximadamente -115 mV vs NHE. La evolución de hidrógeno, se ubica en potenciales más negativos que el par $\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$, por lo que no representa una complicación adicional.

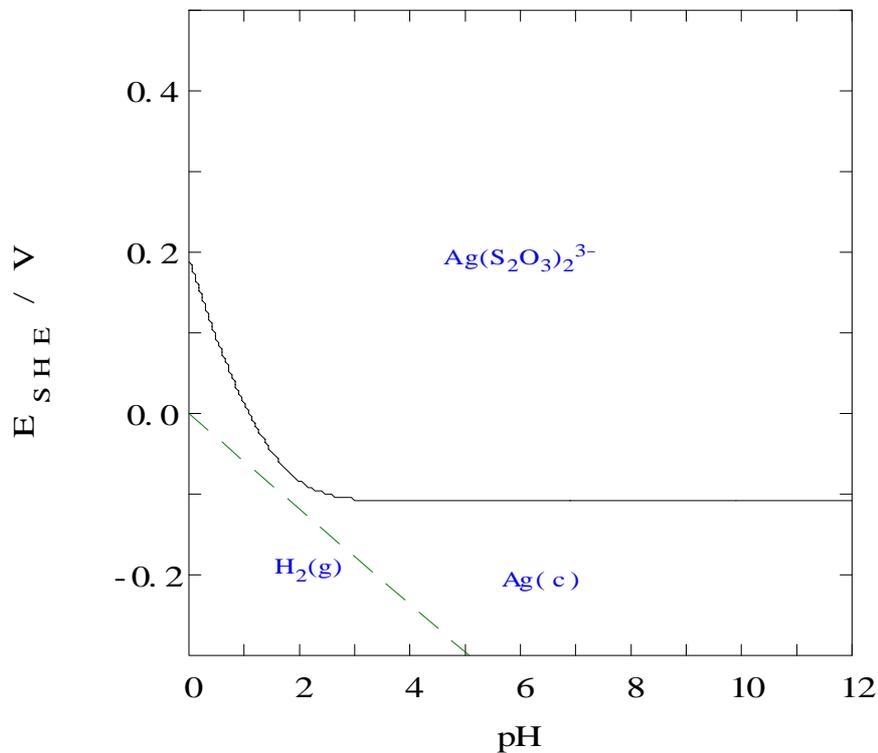


Figura 12. Diagrama de tipo Pourbaix para las especies de plata en función del pH. Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.2 M $S_2O_3^{2-}$, 0.6M NH_3 , 0.025 M $EDTA^{4-}$.

En un diagrama similar al de Ag(I), el diagrama de la Figura 13 muestra el sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu⁰, observándose una situación más compleja que en el caso de la plata; esto se debe principalmente al gran número de especies, tanto solubles como sólidas, que pueden formarse entre los componentes iniciales, así como a la posibilidad de considerar la oxidación del tiosulfato. Lo anterior implica la dependencia de la mayoría de las fronteras de existencia y predominio con el potencial, además del pH. Debido a que el sistema Cu(II)/Cu(I) es indispensable en el sistema de lixiviación con la SAT, es necesario que ambas especies se encuentren solubles. El diagrama de la Figura 13, muestra que existe una zona muy restringida, en la que esto se presenta, limitando el pH a valores entre 8.5 y 10.5.

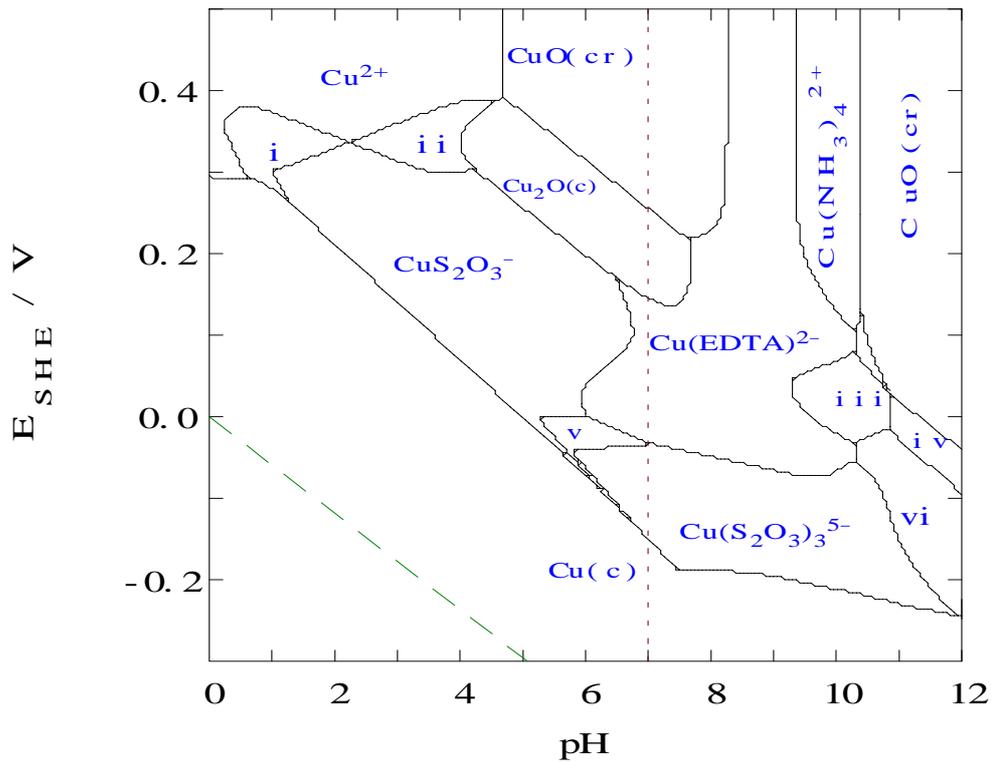


Figura 13. Diagrama de tipo Pourbaix para las especies de cobre en función del pH. Condiciones: 0.05 Cu(II), 0.6M NH₃, 0.025M EDTA⁴⁻, 0.2 M S₂O₃²⁻. i=Cu(H₂EDTA)_(aq), ii=Cu(HEDTA)⁻, iii=Cu(NH₃)₂⁺, iv=Cu(EDTA)(OH)³⁻, v=Cu(S₂O₃)₂³⁻, vi=Cu₂O_(c).

Al considerar ambos sistemas, Ag(I)/Ag⁰ y Cu(II)/Cu(I)/Cu⁰, es posible comparar los potenciales en los que termodinámicamente se presentan los depósitos de plata y cobre, lo cual se encuentra en la Figura 14, que es una superposición ampliada de los diagramas mostrados en las Figuras 12 y 13. Se aprecia que, en valores de pH entre 8.5 y 10.5, el potencial al que se reduce la especie Ag(I) a plata metálica se encuentra en -115 mV vs NHE, tan sólo 100 mV menos negativo que la correspondiente reducción de cobre metálico (en valores de pH entre 8.5 y 10.5). A valores de pH superiores a 10.5 se tiene la formación del sólido Cu₂O-

De la misma forma, de estar presente el par redox Cu(II)/Cu(I), durante la reducción Ag(I)/Ag(0), podría redissolver el eventual depósito formado de plata metálica de acuerdo a las Ecuación (6). Como se puede notar en dicha ecuación,

también se producen iones OH^- , lo que podría ocasionar cambios en el pH interfacial, favoreciendo la formación del precipitado Cu_2O .



A pesar de que la diferencia entre la reducción de plata y de cobre es de apenas 100 mV, en estos cálculos no se considera el efecto electrocatalítico que el sustrato tiene sobre los potenciales de depósito. Dichos efectos, pueden ocasionar que el sobrepotencial de electrocristalización se modifique de forma diferente para cada ión metálico, es decir, que sea posible aumentar la diferencia entre los potenciales de depósito de plata y cobre, al elegir un material adecuado.

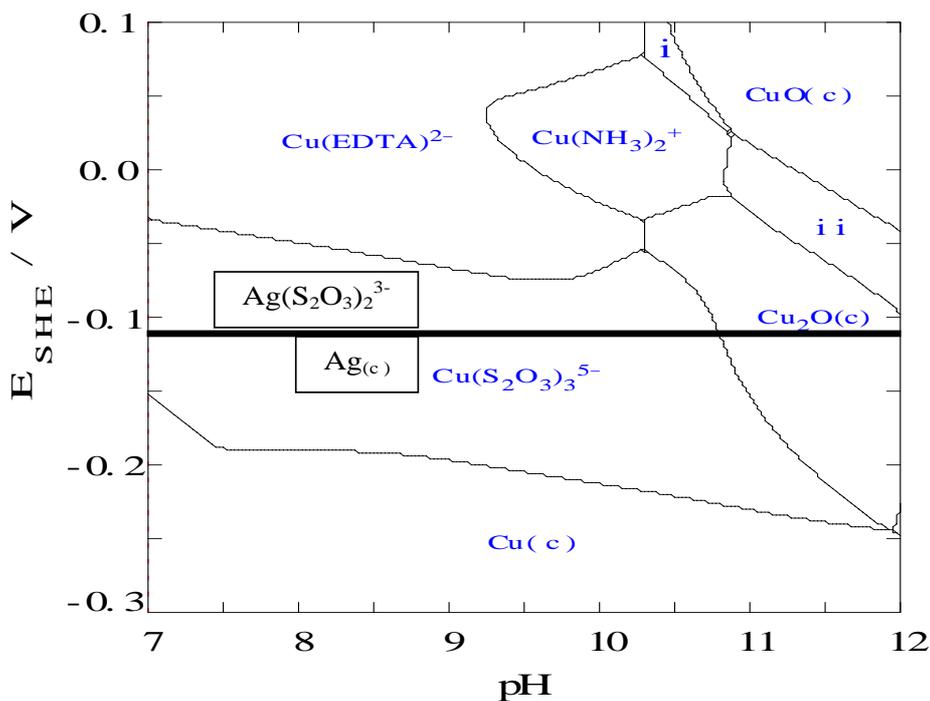


Figura 14. Diagramas tipo Pourbaix para plata (línea gruesa), y para cobre (líneas continuas delgadas), en el sistema tiosulfato-amoniaco-EDTA. Condiciones: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(II), 0.2 M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0.6M NH_3 , 0.025 M EDTA⁴⁻. $i = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. $ii = \text{Cu}(\text{EDTA})(\text{OH})^{3-}$.

De esta forma, se eligió el valor de pH de 10.3, como condición de operación en las concentraciones similares a las de una lixiviación real: 1×10^{-3} M Ag(I), 0.05 M

Cu(II), 0.2 M $S_2O_3^{2-}$, 0.025 EDTA⁴⁻, 0.6 M NH_3 . En La Figura 15, se presenta una superposición de los diagramas de distribución de fracciones para los sistemas Cu(II)-Cu(I)-Cu⁰ (líneas continuas) y Ag(I)-Ag⁰ (líneas punteadas), para las condiciones seleccionadas. Se puede observar con claridad, que la formación de plata metálica (curva a), comienza en potenciales aproximadamente 100 mV menos negativos que el depósito de cobre (curva b), además de que no existen los sólidos de cobre CuO y Cu₂O, en el intervalo de potencial analizado.

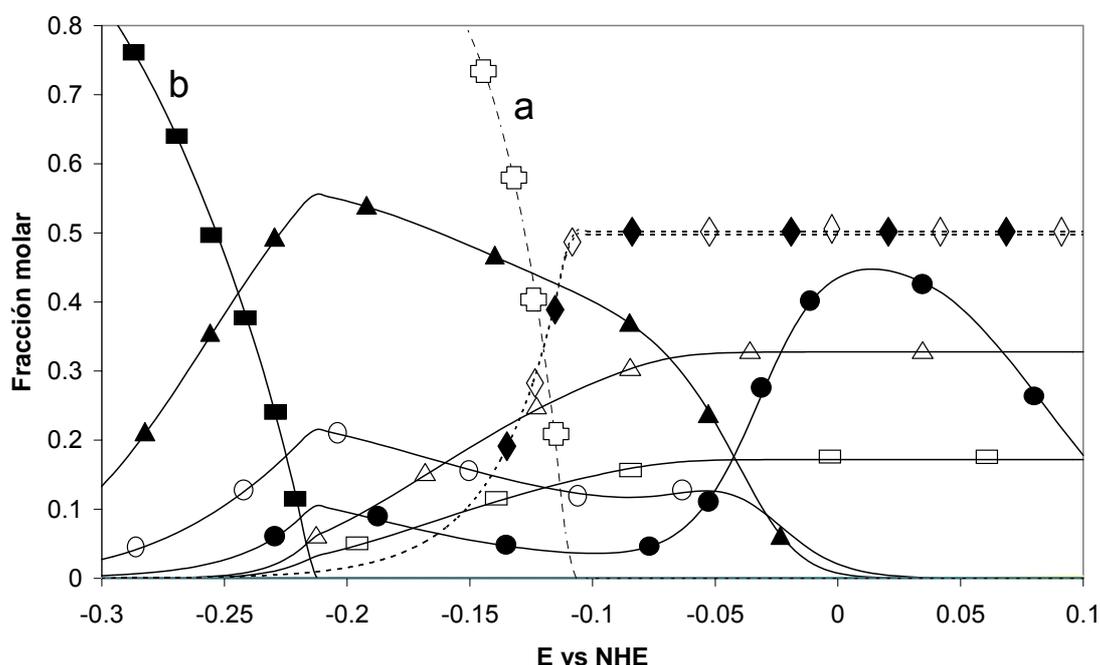


Figura 15. Superposición de los diagramas de distribución de fracciones para los sistemas Cu(II)-Cu(I)-Cu⁰ y Ag(I)-Ag⁰, en función del potencial. Valor del pH de la solución 10.3, con las siguiente composición: 0.001M Ag(I), 0.05 Cu(II), 0.2 M $S_2O_3^{2-}$, 0.6M NH_3 , 0.025 M EDTA⁴⁻. Fracciones de las especies: Curva a)Ag⁰. Curva b)Cu⁰. ▲)Cu(S_2O_3)₃⁵⁻. ○)Cu(S_2O_3)₂³⁻. Δ)CuEDTA⁴⁻. ●)Cu(NH_3)₂²⁺. □)CuEDTA(OH)³⁻. ◇) Ag(S_2O_3)₂³⁻. ◆) Ag(S_2O_3)₃⁵⁻.

Debido a lo mencionado anteriormente, se realizaron pruebas de microelectrólisis sobre diferentes materiales, para determinar el sustrato electrocatalítico óptimo para lograr una separación selectiva de plata, bajo las condiciones de operación seleccionadas. Por otro lado, debido a que el potencial de depósito de una especie metálica no obedece sólo a factores termodinámicos, sino que también influye de manera importante la cinética del proceso, se realizaron pruebas de

microelectrólisis a diferentes potenciales, con el fin de determinar la región de potencial, en la que se presenta el depósito selectivo de plata, en función de las condiciones de la solución.

5.2 Estudio de microelectrólisis

En una transformación electroquímica, las especies electroactivas que se encuentran en solución, son transformadas en la interfase sólido-líquido sobre la superficie del conductor electrónico. Este conductor actúa como un sustrato electrocatalítico, el cual puede favorecer ciertas reacciones, e inhibir otras, razón por la que es de suma importancia seleccionar el sustrato adecuado, de acuerdo a la reacción que se quiera favorecer. Además, se debe tener en cuenta la estabilidad química del material en las condiciones de la solución, así como la resistencia mecánica que presente y finalmente su disponibilidad y precio en el mercado, factores decisivos en la implementación de un proceso a nivel industrial.

En una investigación anterior [13], se realizó la selección del sustrato sobre el cual es posible estudiar la formación de un depósito selectivo de plata, mediante el análisis de las respuestas voltamperométricas de la solución en ausencia de iones metálicos, sobre cuatro diferentes materiales, aluminio (Al), acero inoxidable tipo 304 (SS 304), carbón vítreo (VC) y titanio (Ti). Posteriormente se comparó con la respuesta obtenida de la solución en presencia de Ag(I) y finalmente en presencia de Ag(I) y Cu(II). Para este tipo de estudios, se utilizó una celda característica de tres electrodos, como la esquematizada en la Figura 16.

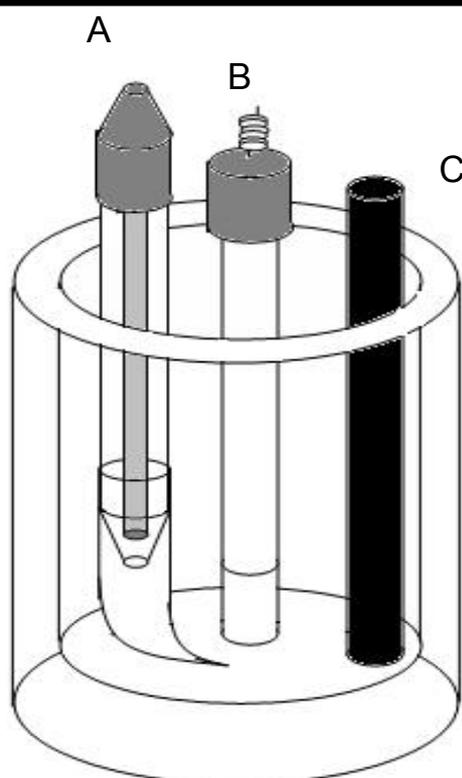


Figura 16. Dibujo de una celda característica de tres electrodos empleada en los estudios de microelectrólisis. A) Electrodo de referencia. B) Electrodo de trabajo. C) Electrodo auxiliar

Debido a la importancia que estos resultados tienen para el desarrollo del presente trabajo, los resultados obtenidos previamente se reproducen en las Figuras 17 a 20 [13].

Se puede apreciar que, la solución presenta importante actividad electroquímica sobre el electrodo de aluminio (Figura 17a), en el intervalo de potencial estudiado. La reducción del medio se observa en potenciales más negativos de -1200 mV, en tanto que a potenciales más positivos que este valor, se presenta la oxidación del aluminio. La reducción del medio impediría el análisis preciso de los procesos electroquímicos de los iones Ag(I) ; la oxidación del aluminio, indica su alta inestabilidad bajo las condiciones de este tipo de soluciones, por lo que este sustrato no se consideró en los estudios posteriores.

Por otro lado, cuando el sustrato es SS 304 (Figura 17b), se aprecia una onda en el barrido directo aproximadamente entre -300 y -800 mV (C1); hacia potenciales más negativos, se presenta un nuevo proceso reductivo, probablemente la reducción de agua. En el barrido inverso se aprecian dos picos de oxidación (A1 y A2). Es posible que A2 esté asociado con la oxidación de tiosulfato [22], sin embargo A1, podría estar relacionado con la oxidación del SS 304.

En la respuesta obtenida sobre VC y Ti (Figuras 17c y 17d respectivamente), no se aprecia actividad electroquímica en un intervalo de potencial entre -1000 y 500 mV. Es importante señalar que la respuesta obtenida sobre Ti presenta corrientes menores que la observada sobre VC; es probable que esto sea ocasionado por el comportamiento semiconductor que puede exhibir la superficie del titanio, sobre la cual se forma una capa de óxido [44, 45], en una atmósfera con oxígeno, como lo reportan Pohl y colaboradores [46].

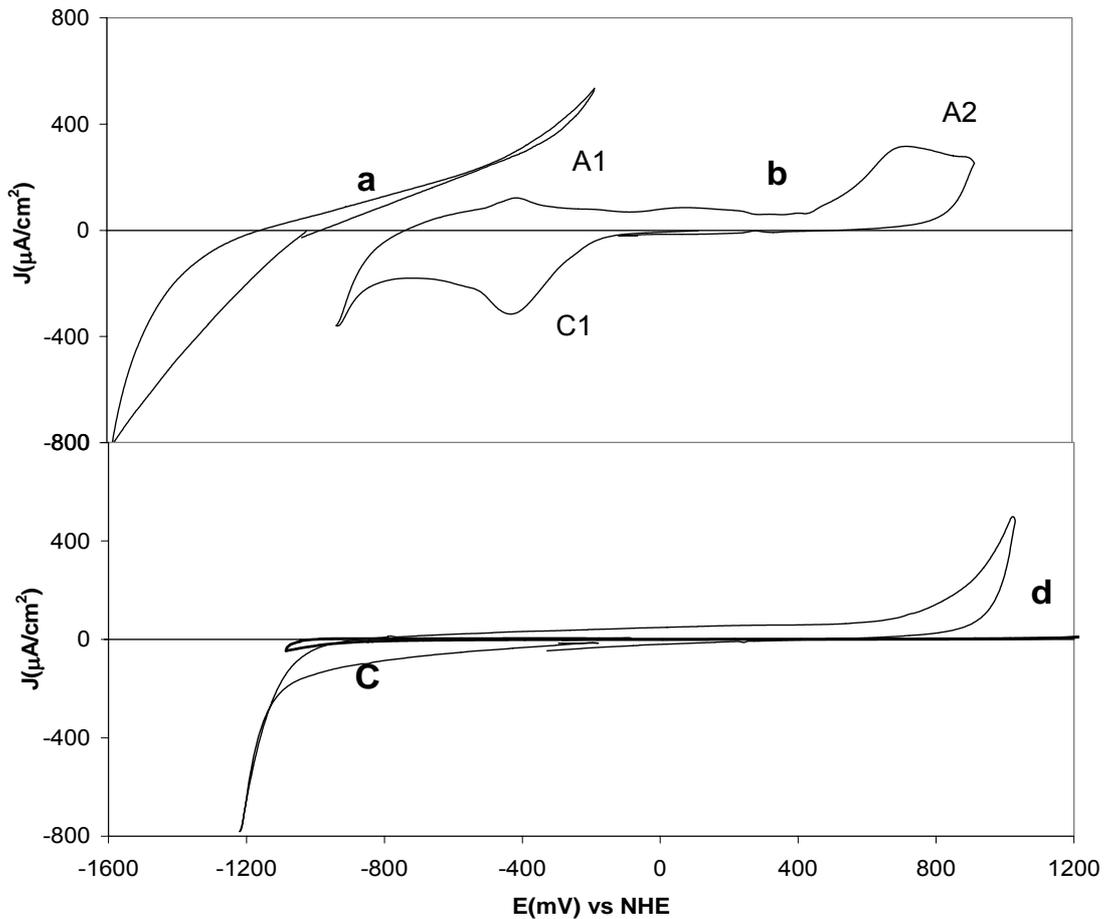


Figura 17. Voltamperogramas características realizadas en sentido negativo a partir del potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, obtenidas en el análisis de una solución 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , pH=10.3, sobre cuatro sustratos diferentes: a) Aluminio, b) Acero inoxidable tipo 304, c) Carbón vítreo, d) Titanio

En la Figura 18 se observan las voltamperometrías características de la SAT en presencia de Ag(I) (Figura 18a) y de la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II) (Figura 18b) ambas realizadas sobre SS 304. El pico $\text{C1}'$ de la Figura 18a, se encuentra prácticamente en el mismo intervalo de potencial que la onda C1 de la Figura 17b, por lo que no es posible asegurar que $\text{C1}'$ esté relacionado únicamente con la reducción de Ag(I) . En ese sentido, sería impreciso estudiar la reducción de Ag(I) mediante al análisis de picos de oxidación como $\text{A1}'$, ya que es probable que en este pico se encuentren involucrados procesos electroquímicos en los que participa de alguna manera el propio sustrato.

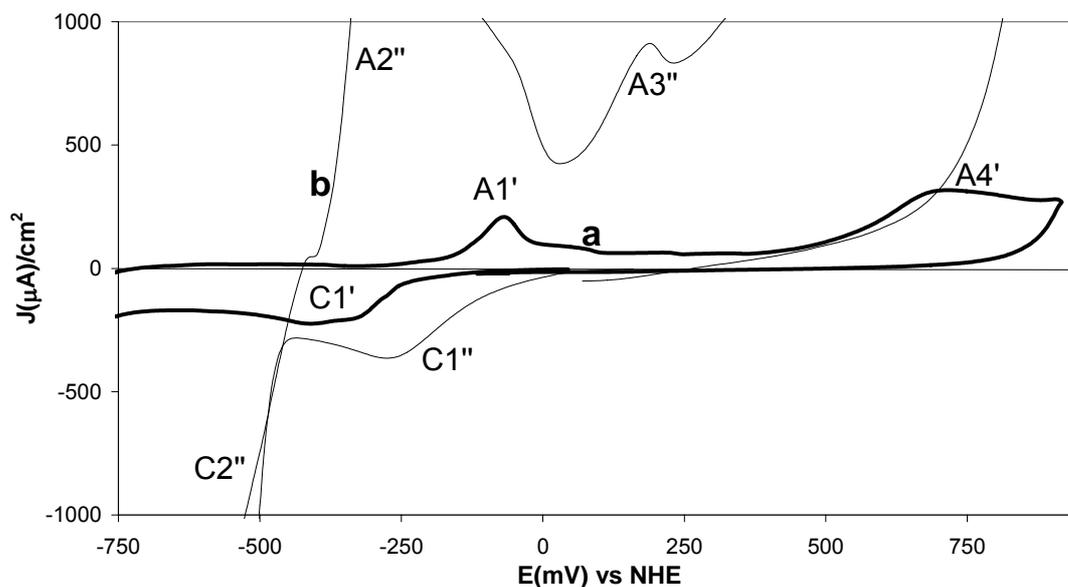


Figura 18. Voltamperogramas características realizadas en sentido negativo a partir del potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, obtenidas sobre un electrodo de acero inoxidable tipo 304, en el análisis de una solución 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , pH=10.3, con: a) 1×10^{-3} M AgNO_3 (línea gruesa) b) 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M CuSO_4 .

Por otro lado, en la Figura 18b se tienen dos picos de reducción $\text{C1}''$ y $\text{C2}''$. Es probable que $\text{C1}''$ esté asociado con los picos C1 y $\text{C1}'$, o bien con la reducción de Cu(II) a Cu(I) , y que $\text{C2}''$ se deba a la reducción de Cu(I) a Cu^0 . En ese sentido, los picos $\text{A2}''$ y $\text{A3}''$ deben estar asociados con la reoxidación de las especies reducidas en el barrido directo de potencial. La complejidad de los procesos reductivos que se presentan sobre este electrodo, no permite estudiar con precisión el depósito selectivo de plata.

Un análisis similar, al mostrado en la Figura 18, se presenta en las Figuras 19 y 20 para los electrodos de VC (Figura 19a SAT Ag(I) y 19b SAT Ag(I) Cu(II)) y de Ti (Figura 20a SAT Ag(I) y 20b SAT Ag(I) Cu(II)). En este punto es importante recordar que la concentración de Cu(II) es 50 veces mayor que la de Ag(I) en la SAT que contiene ambos iones. Por ello es posible suponer que los picos $\text{C1}''$, $\text{A1}''$, $\text{A2}''$ y $\text{A3}''$ (Figuras 19b y 20b), están relacionados con procesos óxido-reductivos que involucran al Cu(II) ya que presentan corrientes comparativamente

mayores que las observadas en las Figuras 19a y 20a, donde se observan los picos C1' y A1', los cuales pueden ser ocasionados por la reducción y posterior oxidación de la plata, presente en solución.

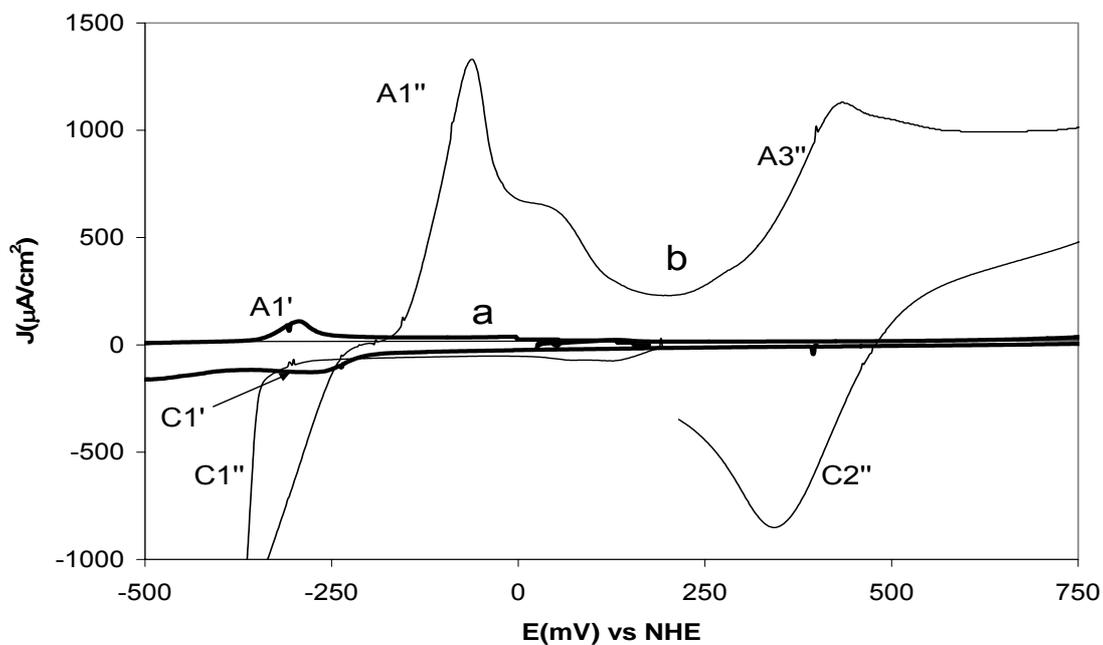


Figura 19 Voltamperogramas característicos realizadas en sentido negativo a partir del potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, obtenidas sobre un electrodo de carbón vítreo, en el análisis de una solución 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , pH=10.3, con: a) 1×10^{-3} M AgNO_3 (línea gruesa), b) 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M CuSO_4 .

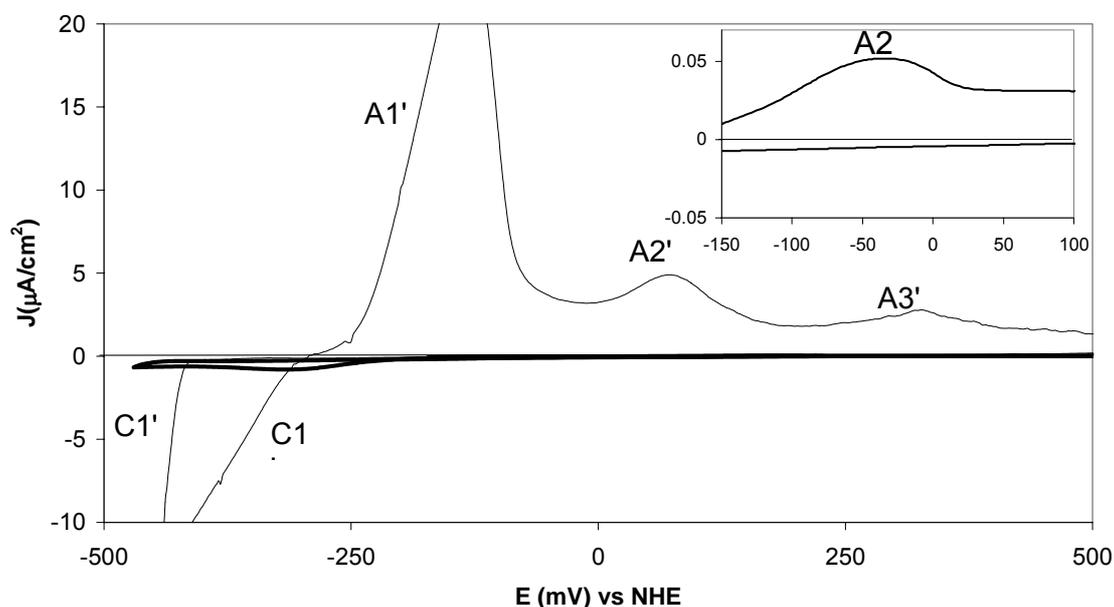


Figura 20. Voltamperogramas característicos realizadas en sentido negativo a partir del potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, obtenidas sobre un electrodo de titanio, en el análisis de una solución 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , pH=10.3, con: a) 1×10^{-3} M AgNO_3 , b) 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M CuSO_4 . El recuadro muestra el pico asociado a la oxidación de la plata reducida en el barrido directo.

En el antecedente del presente trabajo, se determinó que no es posible analizar los procesos de reducción de plata sobre los electrodos de aluminio y de acero inoxidable tipo 304. En cambio las respuestas voltamperométricas obtenidas en el análisis sobre carbón vítreo y titanio, en la solución de tiosulfato amoniacal, son adecuadas para el análisis de los procesos de reducción de plata y cobre.

Sin embargo, se puede observar la complejidad en las respuestas, principalmente en los picos de oxidación de las curvas 19b y 20b; esta situación impide que se pueda realizar un estudio preciso para determinar el potencial en el que se presente el depósito selectivo de plata, empleando únicamente voltamperometrías cíclicas.

Debido a ello, se utilizó la técnica de redisolución del depósito formado, la cual consiste en aplicar potenciales constantes de reducción, durante un tiempo

controlado, con el fin de concentrar las especies depositadas e inmediatamente después se realiza una voltamperometría lineal en sentido positivo, para redissolver el depósito formado y analizar las cargas asociadas a los picos de oxidación, como se muestra en la Figura 21.

Al realizar este procedimiento a diferentes potenciales de reducción, es posible obtener una relación entre las cargas de los picos de oxidación con respecto a los potenciales aplicados. Es importante resaltar que la solución en ningún caso fue agitada durante los experimentos. Esto con el fin de disminuir los efectos negativos que podría tener la agitación sobre un eventual depósito de baja adherencia; así como para minimizar el proceso de reoxidación de plata, planteado en los resultados termodinámicos.

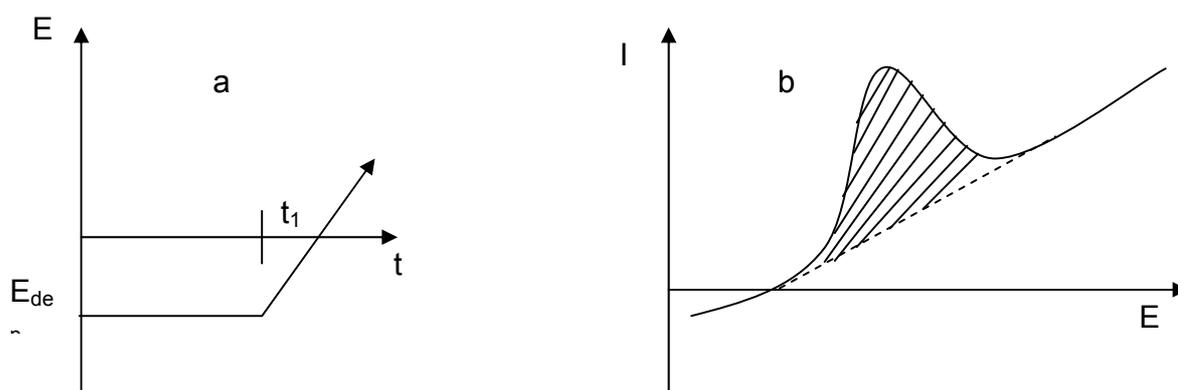


Figura 21. a) Aplicación de un potencial de reducción constante ($t < t_1$) y de un barrido de potencial en sentido positivo para oxidar las especies reducidas durante el pulso negativo ($t > t_1$). b) Respuesta característica a la aplicación del barrido en sentido positivo de potencial.

En las Figuras 22 y 23 se muestran, a manera de ejemplo, algunos voltamperogramas obtenidos de acuerdo al esquema de la Figura 21, para diferentes potenciales de reducción, ubicado en valores cercanos a los observados en la formación del pico C1 de las Figuras 19 y 20. Los estudios se realizaron sobre un electrodo de carbón vítreo (Figura 22), y sobre uno de titanio (Figura 23). Se puede observar que conforme aumenta el potencial de reducción aplicado, la magnitud del pico de oxidación se incrementa.

En los voltamperogramas obtenidos sobre VC (Figura 22), se aprecia claramente la formación de dos hombros en potenciales de -110 y -70 mV, cuando el potencial de depósito aplicado fue más negativo de -325 mV. En el caso del titanio (Figura 23), se percibe una pequeña onda en un potencial también de -220 mV, para los mismos potenciales de depósito. Es probable que la formación de tales hombros, esté relacionada con la oxidación de un codepósito plata- cobre a potenciales de depósito más negativos de -375 mV. Sin embargo, el análisis puramente cualitativo no permite determinar con certeza la región en la que se presenta el depósito selectivo de plata; razón por la cual, se calculó la carga asociada a cada pico de oxidación y se relacionó con el potencial de depósito aplicado.

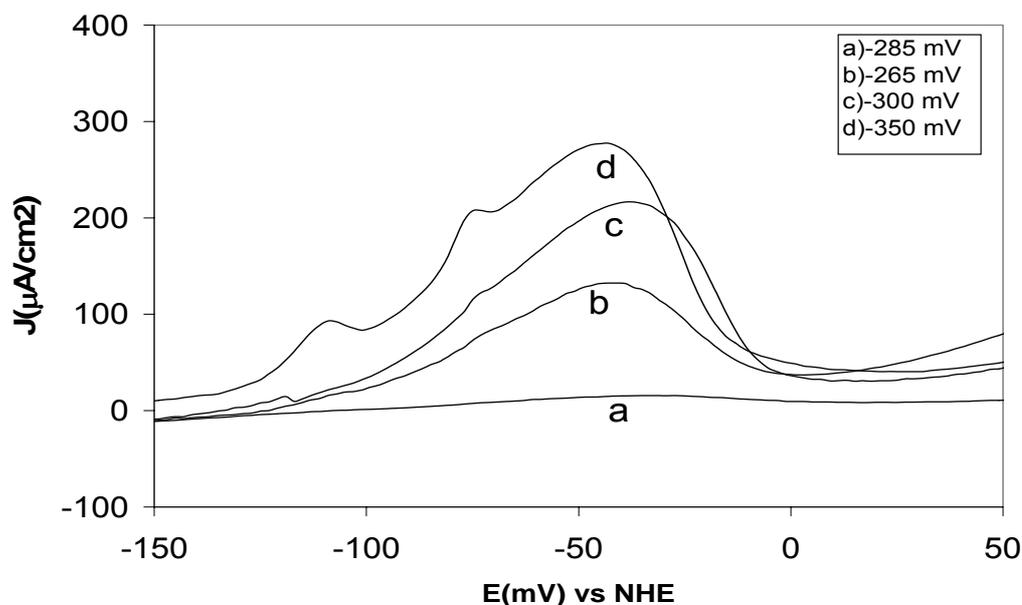


Figura 22. Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, sobre un electrodo de carbón vítreo, en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M CuSO_4 , 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , pH=10.3, inmediatamente después de haber aplicado un pulso constante de reducción (mV), durante 30 segundos: a) -235, b)-265, c)-300, d)-350.

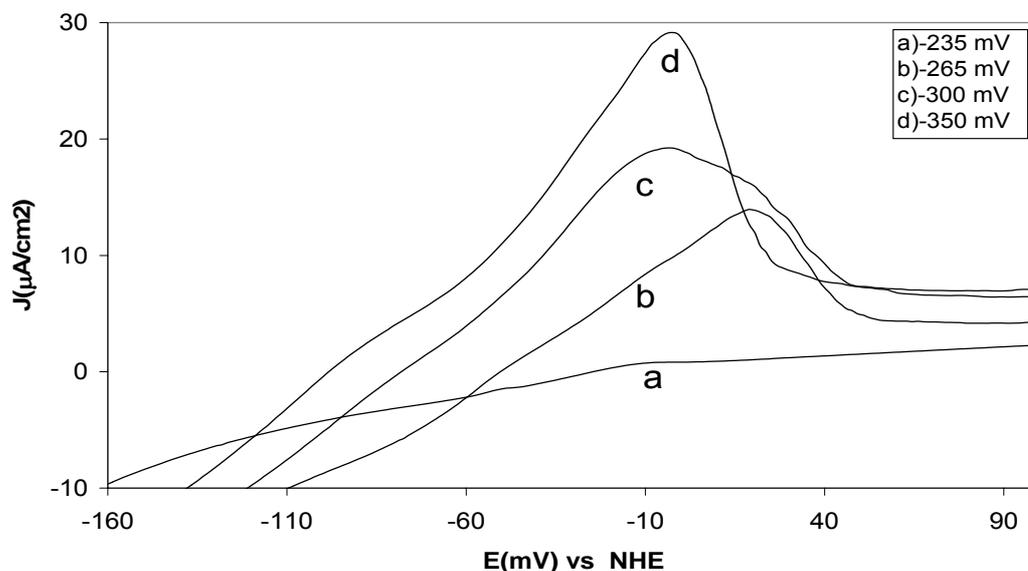


Figura 23. Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, sobre un electrodo de titanio, en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M CuSO_4 , 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , $\text{pH}=10.3$, inmediatamente después de haber aplicado un pulso constante de reducción (mV), durante 30 segundos: a) -235, b)-265, c)-300, d)-350.

En la Figura 24, se puede observar el cambio de las cargas asociadas, para el depósito sobre un electrodo VC (Figura 24a eje izquierdo), y para el electrodo de Ti (Figura 24b eje derecho). Cada sustrato presentó magnitudes diferentes en sus respuestas en cargas asociadas a los picos de oxidación, por lo que se emplearon distintas escalas para cada uno de ellos. Esta diferencia puede ser ocasionada por el carácter semiconductor de la superficie de titanio con una capa de óxido, como se había mencionado anteriormente.

En el depósito realizado sobre VC se aprecian tres ajustes lineales: el primero ($m = 3 \times 10^{-3} \text{ CmV}^{-1}\text{cm}^{-2}$) entre -250 y -320 mV, potencial en el que comienza un segundo ajuste, con una pendiente menor ($m = 1 \times 10^{-3} \text{ CmV}^{-1}\text{cm}^{-2}$) puede estar relacionado con la reducción del medio. A potenciales de depósito más negativos de -430 mV se presenta un último ajuste lineal ($m = 0.02 \text{ CmV}^{-1}\text{cm}^{-2}$). Considerando los datos reportados en la literatura [47], la aleación plata-cobre obedece a un comportamiento normal, es decir, que el en un escaneo hacia

potenciales negativos, el primer metal depositado es plata. Por lo anterior, el primer ajuste (de -250 a -320 mV) corresponde a la reducción a plata metálica. Es posible que el segundo ajuste, corresponda al codepósito plata-cobre, sin embargo no es posible asegurarlo debido a que un proceso adicional origina que la pendiente sea menor que en la región del depósito selectivo de plata. Finalmente, en potenciales más negativos de -430 mV, se observa un marcado aumento en la pendiente, ocasionado por un depósito, en el cual la fracción correspondiente a cobre metálico es considerablemente mayor al de plata.

En el caso del depósito sobre Ti (Figura 24b), se observa el depósito selectivo de plata entre los potenciales de -235 a -335 mV con una pendiente de $1 \times 10^{-9} \text{ CmV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; en este sustrato no hay indicios de la reducción del medio. En cambio, es posible que entre los potenciales de depósito de -335 a -385 mV, se esté presentando el depósito de una aleación Ag-Cu, debido a que en este intervalo aumenta la pendiente a $6 \times 10^{-9} \text{ CmV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, indicación clara de que el proceso de reducción es diferente, y que las especies reducidas se encuentran depositadas sobre la superficie del electrodo. Cuando se aplican potenciales de reducción más negativos que -385 mV, se presenta un nuevo aumento en la pendiente obtenida, la que adquiere un valor de $30 \times 10^{-9} \text{ CmV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; asociado con un cambio en la estequiometría del codepósito formado entre -335 a -385 mV, es decir se tiene un depósito masivo de cobre.

Debe considerarse que esta técnica sólo permite obtener los intervalos de potencial en los que se presentan los procesos reductivos de plata y cobre. Sin embargo, no cuantifica la fracción que cada metal tiene en el depósito obtenido, por lo que no es conveniente realizar análisis de microscopía electrónica sobre la superficie de los electrodos. Por esto, la comprobación de los intervalos obtenidos en esta etapa, se realizará en el estudio de macroelectrólisis.

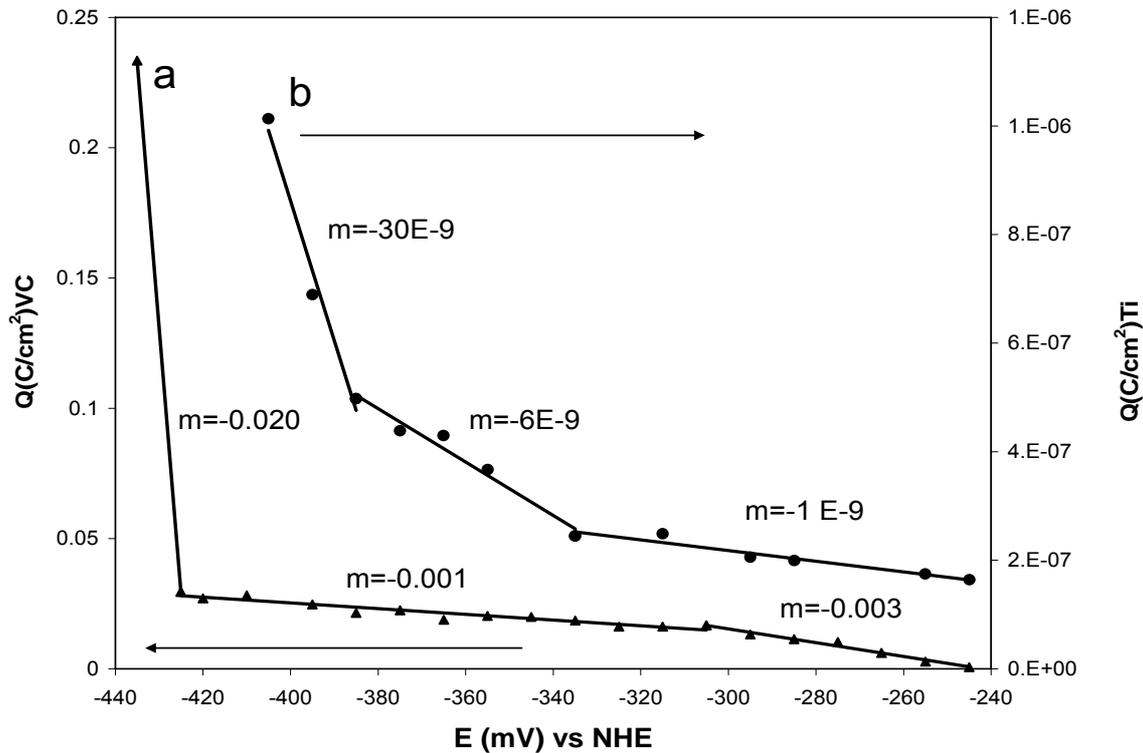


Figura 24. Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación como los mostrados en las Figuras 21 y 22, con respecto al potencial de reducción, en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M de CuSO_4 , 0.2 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, y 0.025 M de EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 pH=10.3, sobre un electrodo de: • (a) Titanio eje derecho, ■ (b) Carbón vítreo eje izquierdo.

La comparación de los valores de las pendientes obtenidas sobre VC y Ti, permite asegurar que la cantidad de plata depositada Ti, es menor que sobre VC, bajo las mismas condiciones de potencial de reducción; sin embargo, este último sustrato, favorece la reducción del medio, encareciendo el proceso global y enmascarando un posible codepósito Ag-Cu. Por otro lado, sobre Ti se tiene una ventana de 100 mV aproximadamente en la que se observa el depósito selectivo de plata (el doble del valor observado para VC, además de que se tiene bien identificado el potencial en el que comienza el codepósito).

El comportamiento de los cuatro sustratos estudiados, indica que tanto el aluminio, como el acero inoxidable tipo 304, son químicamente inestables en la solución de tiosulfato amoniacal (el aluminio en mayor medida); por lo que, no es recomendable emplear ninguno de estos materiales como electrodo, en un

proceso en que se involucre tiosulfato amoniacal en presencia de cobre. En cambio, la SAT presenta baja actividad electroquímica sobre carbón vítreo y titanio. Además, al usar cada uno, es posible apreciar con claridad la zona en la que se presenta el depósito selectivo de plata. El Ti presenta la mayor ventana de potencial para la separación de plata (50 mV más que sobre VC), sin interferencia de cobre, además de que la reducción del medio no se observa sobre este sustrato. Por lo anterior, es posible desarrollar un sistema de electroseparación de plata, a partir de soluciones amoniacaes de tiosulfato en presencia de altas concentraciones de cobre, basado en un reactor cuyo electrodo de trabajo esté fabricado en titanio. Consecuentemente, todos los experimentos subsecuentes se realizaron sobre este sustrato.

Una vez seleccionado el mejor sustrato para realizar la separación de plata, es necesario analizar la influencia que la composición de la solución tiene sobre el depósito selectivo de plata con la mínima interferencia de cobre. En los resultados termodinámicos, se presentó un diagrama de tipo Pourbaix para el sistema $\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$ (Figura 12), el cual es un corte bidimensional con respecto al pH y al potencial, manteniendo constante la concentración de tiosulfato, amoniaco y EDTA. Al realizar un corte en el que una de las dimensiones es la concentración de EDTA (Figura 25), o de amoniaco (Figura 26), se puede apreciar claramente que el potencial de reducción de Ag(I) , no depende de la concentración de estos ligantes.

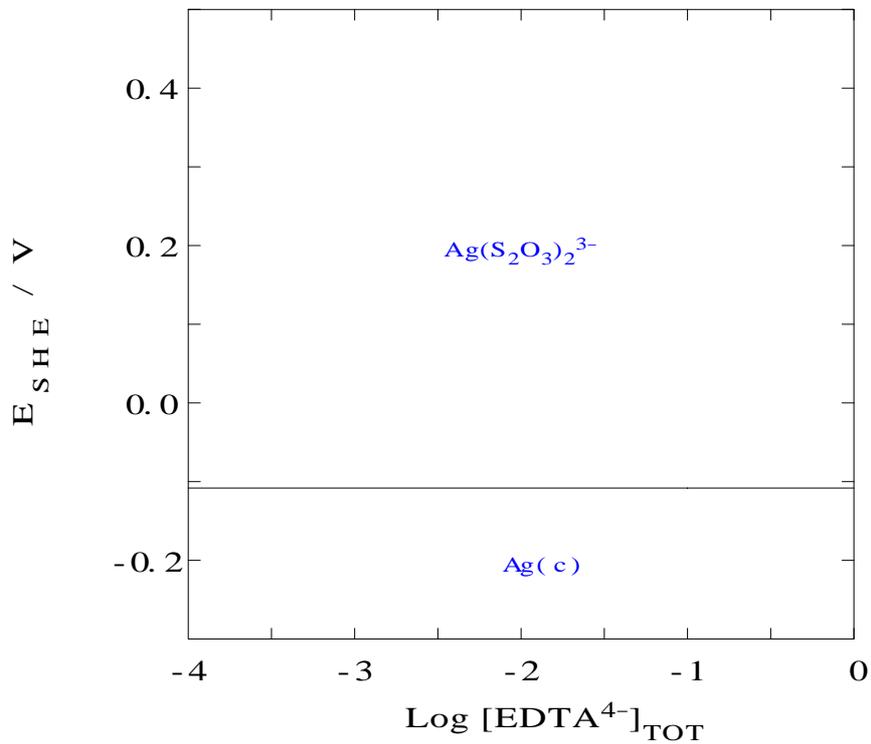


Figura 25. Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}^0$ en una solución 1×10^{-3} M $\text{Ag}(\text{I})$, 0.2 M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0.6M NH_3 pH=10.3, con respecto a la concentración de EDTA^{4-}

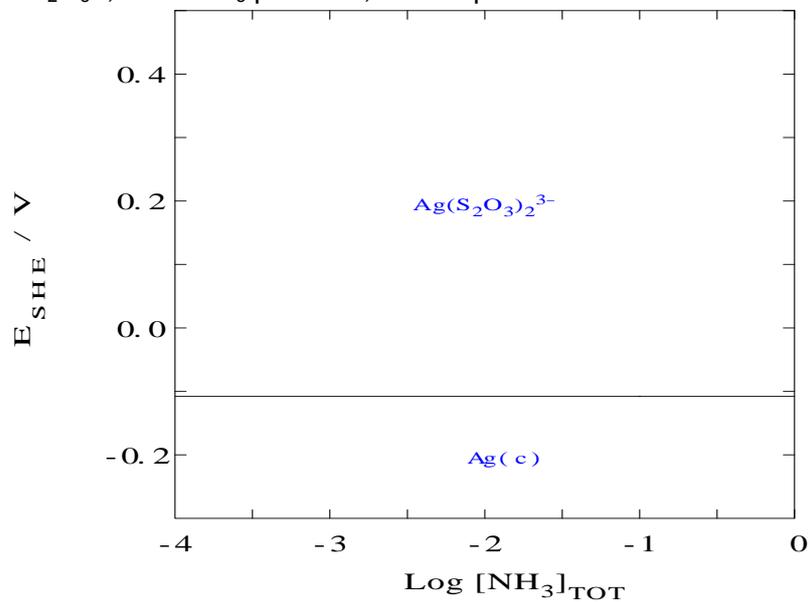


Figura 26. Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}^0$ en una solución 1×10^{-3} M $\text{Ag}(\text{I})$, 0.2 M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0.025 M de EDTA^{4-} , pH=10.3, con respecto a la concentración de amoníaco.

Por el contrario, al realizar un corte similar, con respecto a la concentración de tiosulfato, se observa que el potencial en el que se forma la plata metálica, se hace más negativo al aumentar la concentración de $S_2O_3^{2-}$, como se puede apreciar en la Figura 27. La Ecuación 7, se describe la Ley de Nernst para el depósito de una especie complejada:

$$E_{M^{n+}/M^0} = E^0_{M^{n+}/M^0} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[ML_q^{(n-pq)}]}{[L^{(p-)}]^q} - \frac{0.06}{n} \log \beta_q \dots\dots\dots(7)$$

En el caso particular del complejo $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ la ecuación 7 se escribe como:

$$E_{M^{n+}/M^0} = 0.017 + 0.06 \log \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} - 0.06 \log(13.5) \dots\dots\dots(7a)$$

Donde

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

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

n = Número de electrones intercambiados en el proceso de depósito

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

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

β_q = Constante de complejación dada para el equilibrio mostrado en la ecuación 8



Por consiguiente, al aumentar la concentración del complejante, en este caso tiosulfato, el potencial de depósito tiende hacia valores más negativos, en función de la magnitud de la constante de complejación. Esto podría complicar el depósito selectivo de plata, al hacer que el potencial de reducción de este metal, se acerque más al de cobre.

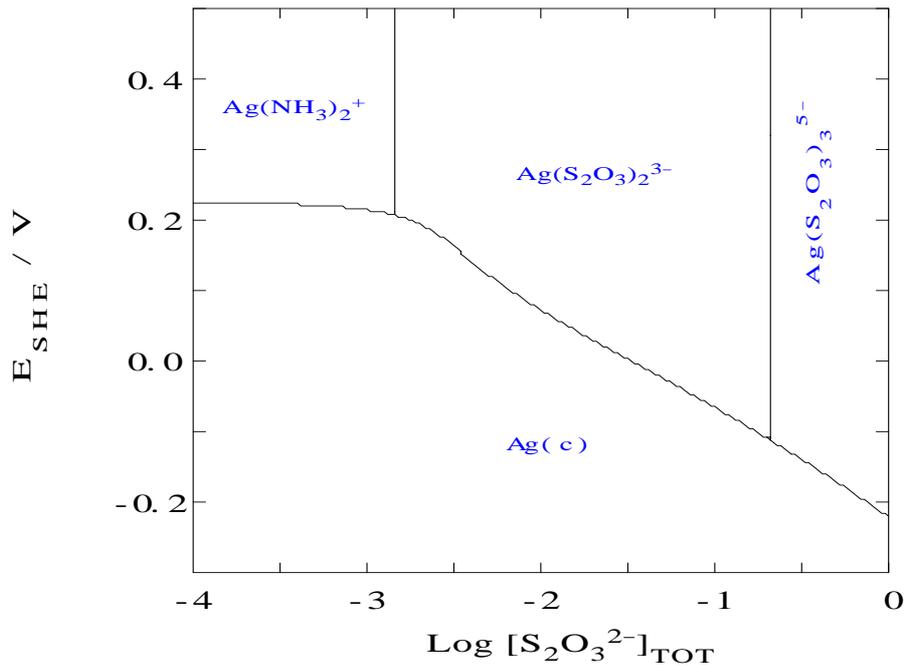


Figura 27 Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema $\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$ en una solución 1×10^{-3} M Ag(I) , 0.025 M de EDTA^{4-} , 0.6M NH_3 $\text{pH}=10.3$, con respecto a la concentración de tiosulfato.

Con el fin de determinar el efecto que el tiosulfato tiene sobre los intervalos de depósito selectivo de plata y del codepósito plata-cobre, se realizó un análisis similar al mostrado en la Figura 24 a tres soluciones con diferente concentración de tiosulfato de sodio sobre un electrodo de Ti.

Las cargas asociadas a los picos de oxidación, con respecto al potencial de depósito, de cada una de las soluciones mencionadas en el párrafo anterior se encuentran graficadas en la Figura 28. Las condiciones de cada solución fueron: 0.001M AgNO_3 , 0.05M CuSO_4 , 0.025M EDTA y 0.6M NH_3 , las concentraciones de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se eligieron de forma que se pudiera observar el efecto que tiene el

cambio del complejo predominante de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ a $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, por lo que tales concentraciones se fijaron en 0.1 M (Figura 28a), 0.2 M (Figura 28b) y 0.3 M (Figura 28c) respectivamente.

En cada curva se presentan tres ajustes lineales, en el caso particular de la Figura 28a (0.1 M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), los valores de las pendientes son: $-1 \times 10^{-9} \text{ CmV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, entre los potenciales de -135 a -285 mV, asociado con el depósito selectivo de plata; posteriormente la pendiente aumenta a $-6 \times 10^{-9} \text{ CmV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, en el intervalo de -285 a -360 mV, en donde se presenta el codepósito plata-cobre; y finalmente, el último ajuste tiene una pendiente de $-40 \times 10^{-9} \text{ CmV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, con un depósito masivo de cobre después de -360 mV. En las Figuras 28b y 28c, se pueden apreciar prácticamente las mismas pendientes; sin embargo, cada una se presenta en potenciales más negativos conforme aumenta la concentración de tiosulfato. En la Tabla 1 se muestra el intervalo de potencial en cada zona y la pendiente correspondiente. La diferencia con el potencial termodinámico de acuerdo a las Figuras 27 y 29 puede consultarse en la Tabla 2.

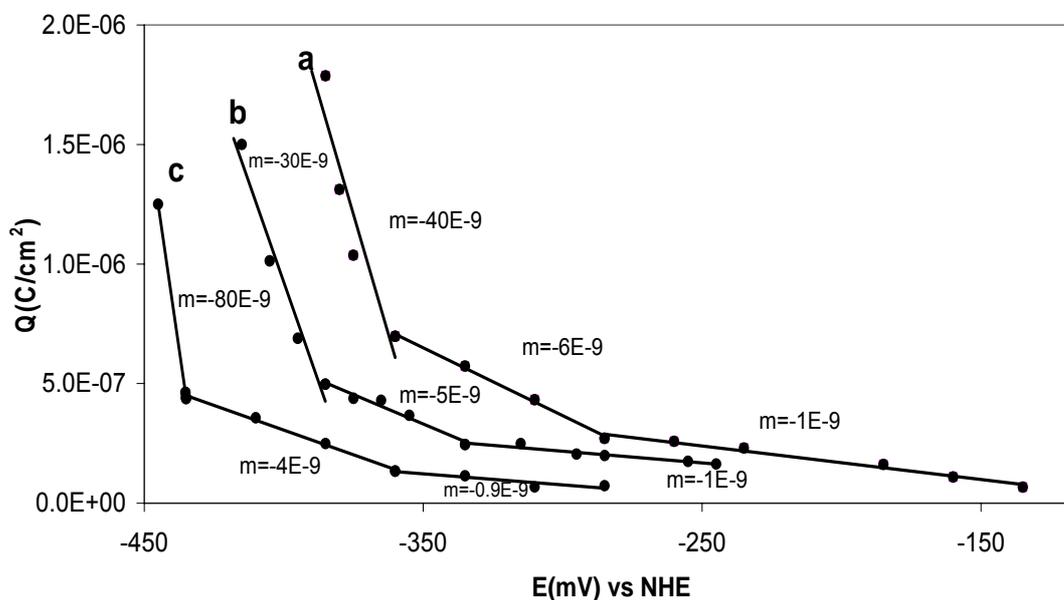


Figura 28. Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación de las especies reducidas durante la aplicación de un pulso negativo constante (Ver Figura 20) sobre un electrodo de titanio, en una solución $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, 0.05 M de CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 $\text{pH}=10.3$, a diferentes concentraciones de tiosulfato (M): a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3.

Tabla 1. Intervalo de potenciales (mV) para el depósito selectivo de plata en función de la concentración de tiosulfato (Figura 28)

Proceso de reducción	0.1M Tiosulfato (Fig 28a)	0.2M Tiosulfato (Fig. 28b)	0.3M Tiosulfato (Fig 28c)
Depósito de plata ($m \approx 1 \times 10^{-9}$)	-135 a -285	-245 a -335	-285 a -360
Diferencia con el potencial termodinámico para el depósito de plata	67.5	133	147
Codepósito plata-cobre ($m \approx 5 \times 10^{-9}$)	-285 a -360	-335 a -385	-360 a -435
Depósito masivo de cobre ($m \approx 40 \times 10^{-9}$)	A partir de -360	A partir de -380	A partir de -435

Tabla 2. Diferencia entre el potencial donde inicia el depósito de plata y el codepósito plata-cobre (experimental), con el potencial termodinámico para la reducción de plata y cobre (Figuras 27 y 29).

Proceso de reducción	0.1M Tiosulfato	0.2M Tiosulfato	0.3M Tiosulfato
Depósito de plata	67.5	133	147
Codepósito cobre-plata	93	115	110

El depósito selectivo de plata, así como el codepósito plata-cobre se presentan en intervalos de potencial más negativos conforme aumenta la concentración de tiosulfato; además, cada intervalo se hace más pequeño con dicho aumento. Este fenómeno se debe a que al aumentar la concentración de tiosulfato, los complejos $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ y $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ se hacen termodinámicamente más estables, por lo que el potencial de reducción se hace más negativo y, el sobrepotencial de electrocristalización aumenta. Esto se puede apreciar en Tabla 2, donde se observa que la diferencia entre el potencial en el que inicia el depósito selectivo de

plata (experimental), con el obtenido a partir de los datos termodinámicos que proporciona la Figura 27, aumenta al incrementar la concentración de tiosulfato; sin embargo, este aumento no se presenta en proporciones similares para el depósito de plata y el codepósito plata-cobre, siendo menor para este último. Es probable que esto sea ocasionado por la competencia entre los complejos de $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ ($\text{Log}K_f=13.71$) y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ($\text{Log}K=10.25$), por lo que el depósito de cobre es menos sensible al cambio en la concentración de tiosulfato, tal como se observa en la Figura 29, en donde la reducción a Cu^0 , depende de la concentración de tiosulfato sólo cuando esta es superior a 0.1 M [$\text{Log}(\text{S}_2\text{O}_3)=-1$], región en la que cambia la predominancia de la especie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ por la de $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$.

La influencia que tiene la concentración de tiosulfato sobre los intervalos de potencial, tanto para la formación del depósito de plata como para la del codepósito plata-cobre, es fundamental en los estudios posteriores. Sin embargo, una vez formada la plata metálica, termodinámicamente es posible reoxidarla de acuerdo a la Ecuación (6) (ver Figura 14).



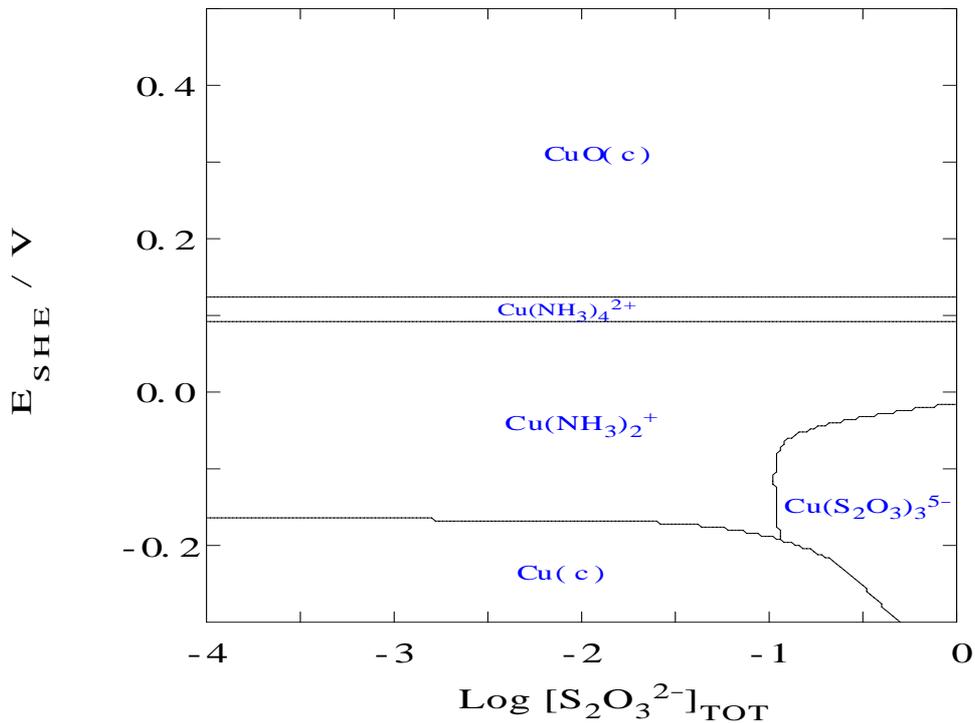


Figura 29. Diagrama de tipo Pourbaix para el sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu⁰ en una solución 0.05 M de Cu(II), 0.025 M de EDTA⁴⁻, 0.6M NH₃ pH=10.3, con respecto a la concentración de tiosulfato

El proceso de redisolución expresado en la ecuación 1, puede llevarse a cabo, directamente sobre el electrodo, o bien es posible que se presente una adherencia deficiente, y de esta forma la reoxidación se realizaría en el seno de la solución. Para poder implementar un proceso de macroelectrólisis, es de vital importancia distinguir entre una falta de adherencia y un proceso de reoxidación; en caso de presentarse este último, conocer su naturaleza y los factores que la desencadenan. Por lo anterior, se planteó una estrategia similar a la ejemplificada en la Figura 21, con la particularidad de que después de aplicar el pulso constante a un potencial de reducción, se dejó abierto el circuito de la celda durante un tiempo controlado (tiempo de relajación), con el fin de permitir que la solución interactúe libremente con el depósito formado; inmediatamente después, se aplicó un barrido de potencial en sentido positivo para oxidar el depósito todavía presente en la superficie del electrodo, tal como se esquematiza en la Figura 29. Al repetir esta operación, variando el tiempo de relajación para un potencial de

depósito, es posible determinar el tiempo que le toma a la solución comenzar a disolver la plata metálica, así como la velocidad en la que lo hace.

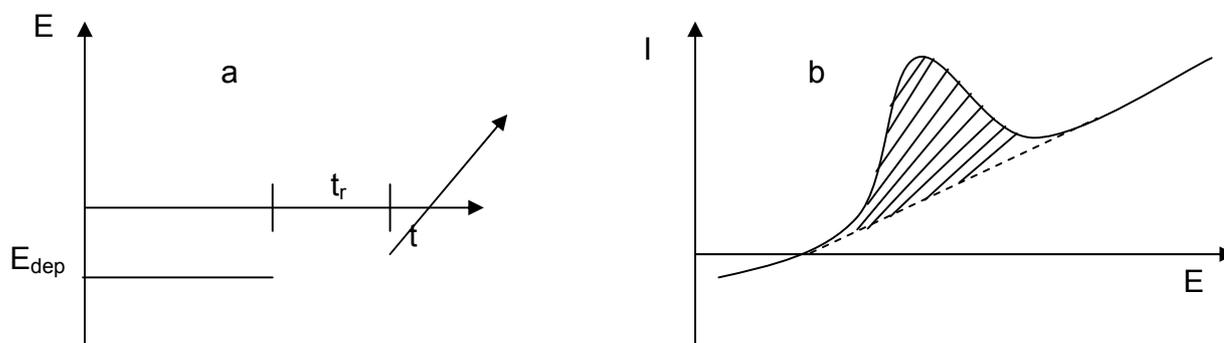


Figura 30. a) Aplicación de un potencial constante de reducción, con un tiempo en el que se abre el circuito de la celda electroquímica (t_r), y el posterior barrido de potencial en sentido positivo para oxidar, el depósito que aun permanece en la superficie del electrodo. B) Respuesta voltamperométrica característica al barrido de potencial en sentido positivo.

Las respuestas voltamperométricas características, que se obtienen mediante la técnica descrita, después de haber dejado abierto el circuito durante un segundo, pueden observarse en la Figura 31. Se muestran sólo tres voltamperogramas (a manera de ejemplo) obtenidos después de haber aplicado un potencial constante para reducir selectivamente plata (-285 mV Figura 31a), para tener un codepósito plata-cobre (-335 mV Figura 31b) y en donde comienza el depósito masivo de cobre (-385 mV Figura 31c). El pico AII en la Figura 31a, corresponde a la oxidación del depósito selectivo de plata, y a la oxidación del codepósito plata-cobre en las otras dos curvas. Debido a que la Figura 31c se obtuvo a partir del potencial en el que se presenta el depósito masivo de cobre, también se forma el pico AI, correspondiente a la oxidación de este metal.

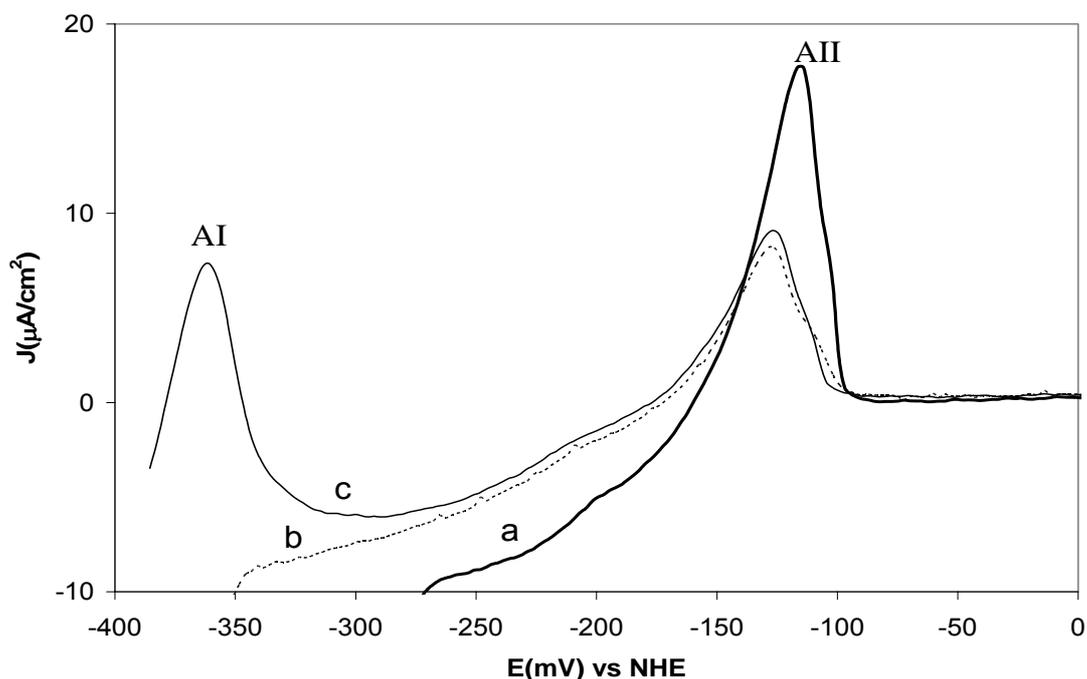


Figura 31. Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 20 mV/s, sobre un electrodo de titanio, en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M CuSO_4 , 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , pH=10.3, después de haber abierto el circuito de la celda electroquímica, al aplicar un pulso constante de reducción (mV): a) -265 línea gruesa, b) -335 línea punteada, c) -400 línea continua.

En la Figura 32, se muestra el cambio de la carga asociada al pico AII, con respecto al tiempo de relajación, para soluciones 0.001M AgNO_3 , 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05M CuSO_4 , 0.025M EDTA y 0.6M NH_3 , a tres potenciales de depósito -285 mV (depósito de plata), -335 mV y -385 mV depósito masivo de cobre). Cuando los potenciales de reducción se establecieron en -285 mV y -335 mV (codepósito plata-cobre) (Figuras 32a y 32b, respectivamente), se presenta un proceso a tiempos mayores a un segundo, en el que conforme aumenta el tiempo de relajación, la cantidad de plata depositada que aun permanece sobre la superficie del electrodo, disminuye linealmente. Por el contrario, al realizar el mismo análisis a potenciales de depósito de -385 mV (depósito masivo de cobre), la plata depositada permanece prácticamente sin cambios (Figura 32c). En las Figuras 32a y 32b, se observa que la solución reoxida con facilidad los núcleos de plata formados directamente en la superficie del electrodo, de acuerdo a la Ecuación

(6); lo anterior no sucede cuando el potencial aplicado permite la formación del depósito de cobre (Figura 32c), ya que la presencia de este metal, evita la disolución de plata. Sin embargo, las condiciones químicas de la SAT asociadas a la presencia de Cu(II) (Figura 13), tienen propiedades oxidantes, haciendo que el cobre recién depositado, también sea reoxidado de acuerdo a la Ecuación (9), como se observa en la Figura 33.

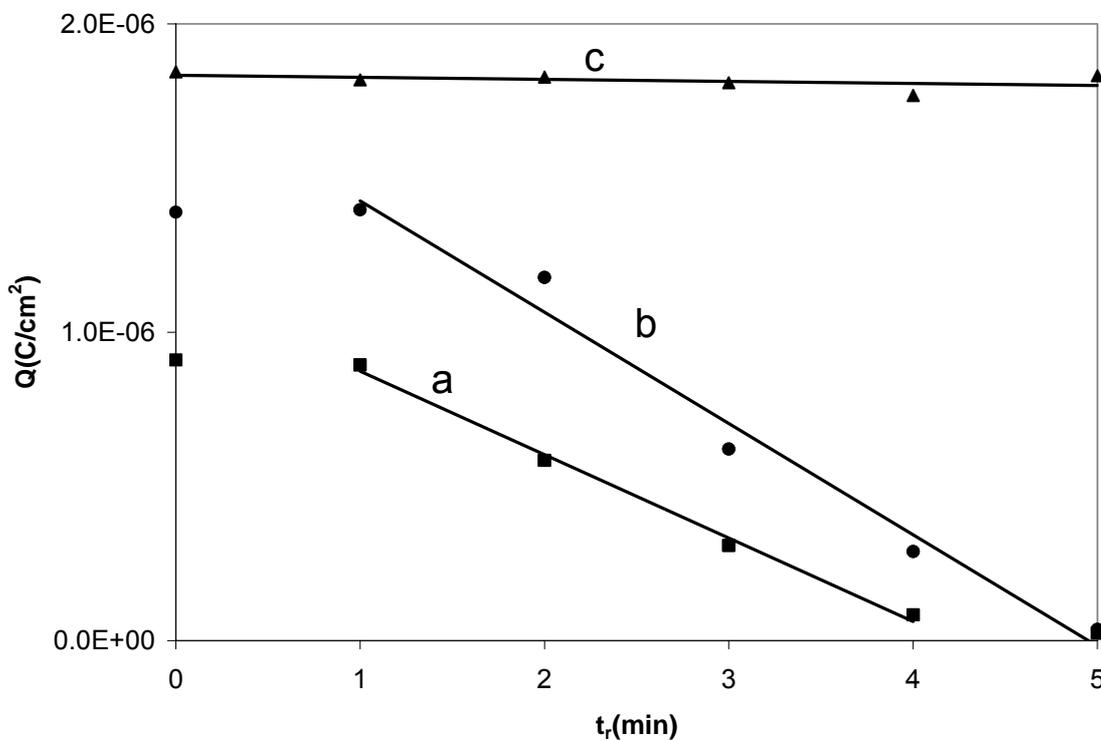
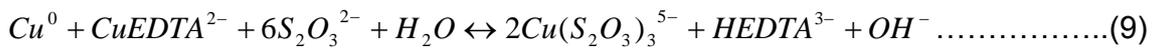


Figura 32. Cambio de las cargas asociadas al los pico de oxidación All (Figura 31) con respecto al tiempo de relajación t_r (Ver Figura 30) sobre un electrodo de titanio, en una solución 1×10^{-3} M $AgNO_3$, 0.05 M de $CuSO_4$, 0.2 M $Na_2S_2O_3$, 0.025 M $EDTA^{4-}$, 0.6M NH_3 pH=10.3, a diferentes potenciales de reducción (mV): a) ■-285, b) ●-335, c) ▲-385.

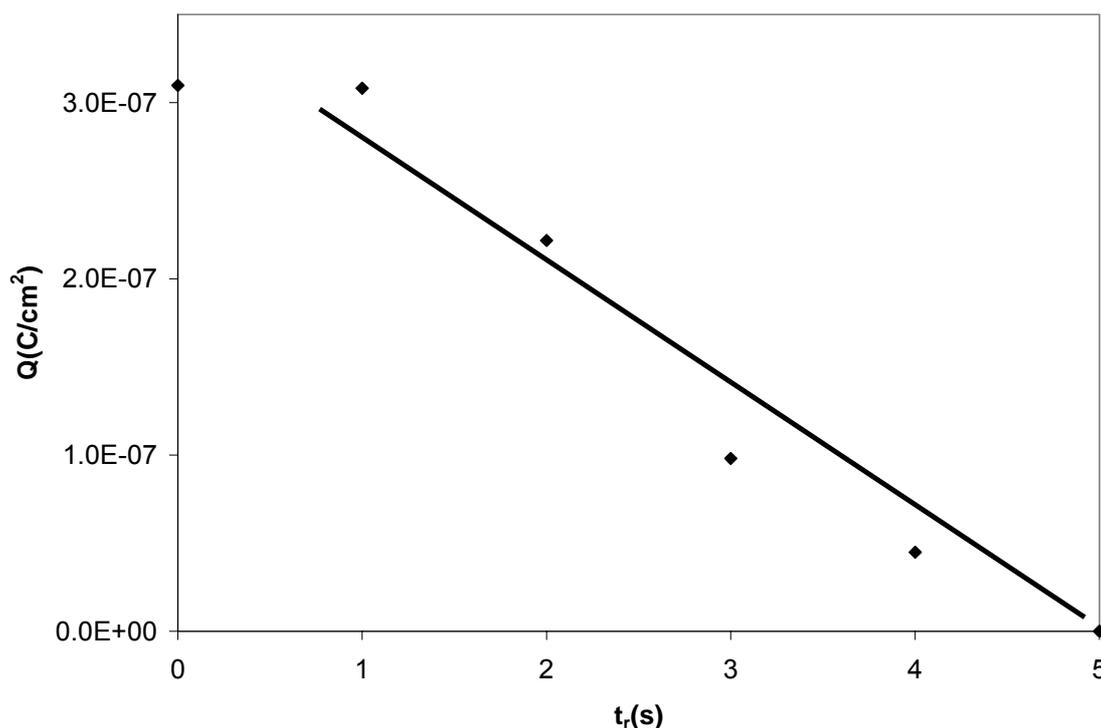


Figura 33. Cambio de las cargas asociadas al los pico de oxidación Al (Figura 31) con respecto al tiempo de relajación t_r (Ver Figura 30) sobre un electrodo de titanio, en una solución 1×10^{-3} M $AgNO_3$, 0.05 M de $CuSO_4$, 0.2 M $Na_2S_2O_3$ 0.025 M $EDTA^{4-}$, 0.6M NH_3 pH=10.3, a un potencial de reducción de -385 mV.

La comparación de las pendientes obtenidas de cada ajuste lineal de las Figuras 32 y 33, presentadas en la Tabla 3, indica que el depósito de plata es oxidado a una tasa muy parecida a la presentada por la oxidación del codepósito plata-cobre; esto puede ser ocasionado, por la baja proporción de cobre en el codepósito (a -335 mV comienza el codepósito), por lo que no hay una cantidad suficiente de cobre que impida la oxidación de plata. Sucede lo contrario al potencial más negativo, ya que la franca presencia de cobre en el depósito, ocasiona que la solución oxide preferentemente cobre a una tasa mayor que la plata, como consecuencia de la presencia de ambos metales en el depósito.

Tabla 3. Valor de la pendiente para la carga asociada a los picos AI y AII, como los mostrados en la Figura 31, con respecto al potencial de reducción aplicado, cuando se deja abierto el circuito de la celda durante un tiempo controlado.

Potencial Aplicado (mV)	Valor de la pendiente para la carga asociada al pico AI ($\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$)	Valor de la pendiente para la carga asociada al pico AII ($\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$)
-285 Figura 31a	----	3×10^{-7}
-335 Figura 31b	----	4×10^{-7}
-385 Figura 31c	----	5×10^{-9}
.385 Figura 32	7×10^{-7}	----

Los estudios de microelectrólisis, realizados sobre la solución de tiosulfato amoniacal, permitieron encontrar que el titanio, es el mejor sustrato para realizar la electroseparación selectiva de plata. Además, se determinó la influencia de la concentración de tiosulfato, sobre la ventana de potencial en donde se presenta el depósito selectivo de plata. Finalmente, se estableció la naturaleza oxidante de la SAT, sobre los depósitos de plata y cobre. Todos los factores mencionados son de gran importancia en el proceso de electroseparación de plata, a partir de soluciones de tiosulfato amoniacal; sin embargo, en las técnicas de microelectrólisis, la relación entre el área del electrodo, y la concentración de las especies electroactivas en el seno de la solución es tan baja, que tales concentraciones permanecen prácticamente sin cambios, a lo largo del tiempo. Por ello, es necesario realizar pruebas de macroelectrólisis, para comprender el comportamiento de este sistema, bajo condiciones de cambios apreciables en la concentración, principalmente de Ag(I) , para determinar la mejor configuración de reactor electroquímico, así como, sus condiciones de operación dentro de un sistema en el que el reactor se encuentre directamente acoplado a la etapa de lixiviación.

5.3 Estudio de macroelectrólisis.

Para poder implementar un proceso de electroseparación de plata acoplado a la lixiviación con soluciones amoniacaes de tiosulfato, es necesario contar con un reactor electroquímico, en donde, la eficiencia de corriente sea máxima en el depósito selectivo de plata y, en su caso en el de oro, ya que es común que en los minerales que contienen plata, se encuentre presente oro en bajas proporciones.

Un punto de gran importancia en el diseño de procesos electroquímicos, es la configuración del reactor, ya que de ésta dependen las condiciones en las que es posible obtener los mejores rendimientos.

En el caso particular de las soluciones de tiosulfato amoniacal, los estudios termodinámicos y de microelectrólisis, ponen de manifiesto la alta sensibilidad que este sistema químico, presenta a los cambios de pH y composición. Por lo anterior, el estudio de macroelectrólisis debe realizarse en un reactor electroquímico, que las variaciones de pH, composición y velocidades a lo largo del cátodo sean prácticamente despreciables. Es el caso del reactor de cilindro rotatorio (RCE por sus siglas en inglés) [48], el cual es uno de los reactores más utilizados en la recuperación de metales [49]

Por lo general, el empleo de un reactor electroquímico, requiere conocer los intervalos de potencial de electrodo, en los que se presenten las condiciones de control por transferencia de carga, así como de límite por transporte de masa. En el caso particular del RCE, se han reportado resultados, sobre el comportamiento de sistemas electroquímicos, limitados por transporte de masa [49-54] y por transferencia de carga [55].

Debido a la complejidad química del sistema aquí estudiado, no es factible construir curvas I vs E , en el RCE; por lo que se éstas se realizaron a partir de datos de microelectrólisis. Para lograrlo, se empleó la celda típica de tres

electrodos descrita en la sección anterior, empleando un sistema de disco rotatorio de la marca Tacussel, con un disco de Ti, de 0.19 cm^2 de área geométrica.

Se realizaron pruebas cronoamperométricas, aplicando pulsos constantes de potencial entre -250 y -435 mV vs NHE, para diferentes velocidades de rotación del disco de Ti. De los datos obtenidos, se tomaron muestras a 0.5 s , tiempo en el cual, la carga de la doble capa deja de ser apreciable. Los resultados se muestran en la Figura 34.

Es necesario considerar que en el sistema de tiosulfato amoniacal, el potencial en el que se presenta la reducción de plata, es tan cercano al correspondiente para la reducción de cobre, que las curvas de corriente muestreada de la Figura 34, no proporcionan información concluyente sobre las regiones de control, impidiendo una caracterización del reactor mediante números adimensionales. Debido a esto, los experimentos en este reactor, se realizaron a potencial controlado, considerando únicamente los intervalos en los que se presentan el depósito selectivo de plata, así como el codepósito plata-cobre, de acuerdo a los valores mostrados en la tabla 1, la cual se reproduce a continuación.

Tabla 1. Intervalo de potenciales (mV) para el depósito selectivo de plata en función de la concentración de tiosulfato (Figura 28)

Proceso de reducción	0.1M Tiosulfato (Fig 28a)	0.2M Tiosulfato (Fig. 28b)	0.3M Tiosulfato (Fig 28c)
Depósito de plata ($m \approx 1 \times 10^{-9}$)	-135 a -285	-245 a -335	-285 a -360
Diferencia con el potencial termodinámico para el depósito de plata	67.5	133	147
Codepósito plata-cobre ($m \approx 5 \times 10^{-9}$)	-285 a -360	-335 a -385	-360 a -435
Depósito masivo de cobre ($m \approx 40 \times 10^{-9}$)	A partir de -360	A partir de -380	A partir de -435

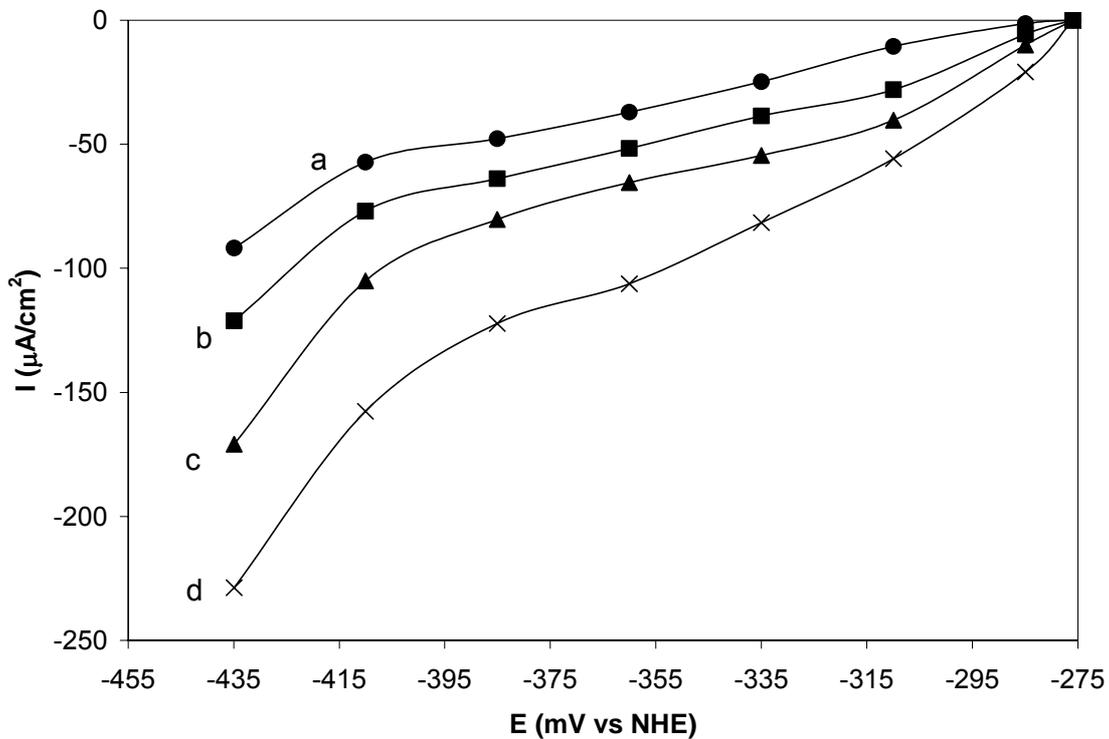


Figura 34. Curva típica de corriente muestreada en un tiempo de 0.5 s, construida a partir de cronoamperogramas realizados en una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M CuSO_4 , 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6 M NH_3 , pH=10.3. En potenciales de reducción entre -250 y -435 mV, sobre un electrodo de Ti, a diferentes velocidades de rotación (rpm): a) ● 100, b) ■ 500, c) ▲ 1000, d) × 2000.

Se llevaron a cabo dos grupos de experimentos en un RCE tipo ECOCELL ©. En el primero, se realizaron cuatro electrólisis, cada una a un potencial constante de -285 mV, utilizando diferentes velocidades de rotación, para determinar el efecto que este parámetro tiene sobre el depósito selectivo de plata, y de forma indirecta, analizar el efecto que tiene la mejora del transporte de masa, sobre la reacción de reducción de plata. Las velocidades empleadas fueron de 100, 200, 300 y 400 rpm (velocidades angulares de: 10.47, 20.94, 31.41 y 41.89 s^{-1} , respectivamente). En la tabla 4, se encuentran los valores para el número de Reynolds, y el régimen correspondiente, calculados a partir de la ecuación (10) [54, 55, 60]

$$\text{Re} = \text{Ud}/\nu \dots \dots \dots (10)$$

Donde:

U = velocidad periférica

D = diámetro del cilindro rotatorio

V = viscosidad cinemática de la solución = $0.011 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [30]

Tabla 4. Valores del número de Reynolds, empleados en los experimentos en el reactor de cilindro rotatorio (RCE).

rpm	Re	Régimen
100	4400	Laminar
200	8900	Transición
300	13300	Turbulento
400	17800	Turbulento

En el segundo grupo, se mantuvo constante la velocidad de rotación, variando el potencial de reducción aplicado, de forma que se pudieran analizar, los intervalos en los que comienza el depósito de plata, donde se presenta el codepósito plata-cobre y finalmente, en el que se observa el depósito masivo de cobre, de acuerdo a la tabla 1.

Se utilizó un cilindro de titanio de 90 cm^2 de área superficial, con un diámetro de 5 cm como electrodo de trabajo. Este electrodo se ubicó dentro de la celda esquematizada en la Figura 4, en la que el electrodo auxiliar fue un arreglo de seis placas de acero inoxidable tipo 304, con un área total de 120 cm^2 .

Los compartimientos anódico y catódico, se separaron mediante una membrana catiónica de Nafion NX550, para evitar la oxidación de la solución de tiosulfato. En los reactores electroquímicos, es común que el volumen sea limitado, por factores geométricos, y para minimizar la caída óhmica de la celda, por lo que es común ubicarlos dentro de sistemas de recirculación, con el fin de aumentar el volumen

de solución a tratar. En este caso es de suma importancia contar con un volumen mínimo de 500 ml de solución, para obtener una masa de depósito cercana a 40 mg. Por lo anterior, el reactor se ubicó dentro del sistema de recirculación mostrado en la Figura 4 (para facilitar la lectura las Figuras 3 y 4 se reproducen enseguida).

La composición inicial de la solución de trabajo (compartimiento catódico) fue de 1×10^{-3} M AgNO_3 , 5×10^{-4} M Au , 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6 M NH_3 con un $\text{pH}=10.3$, en tanto que como la solución auxiliar (compartimiento anódico) se preparó con 0.2M de Na_2SO_4 .

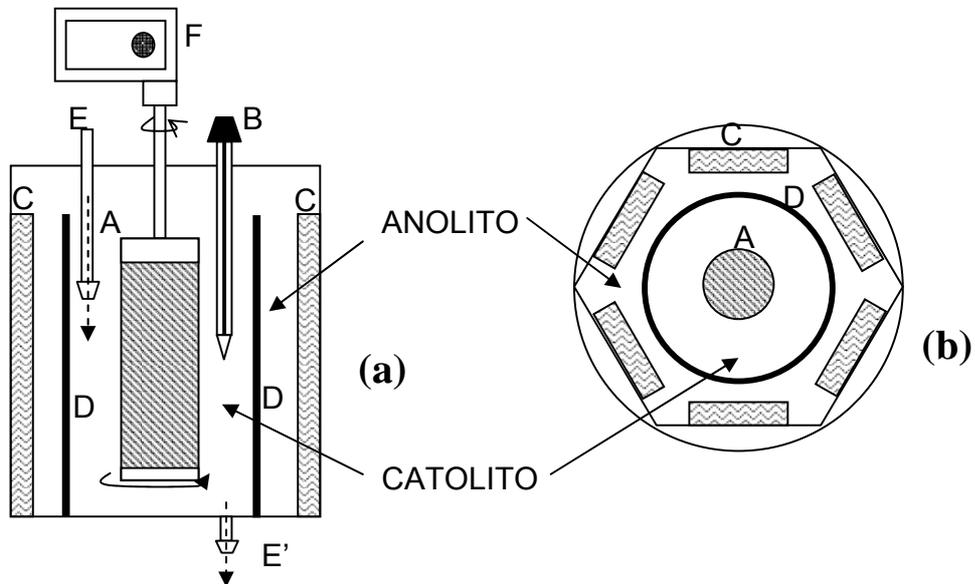


Figura 3. Esquema del reactor de cilindro rotatorio, en corte longitudinal (a) y transversal (b). A) Cilindro de titanio. B) Electrodo de referencia. C) Placas de acero inoxidable tipo 304 en arreglo tipo hexagonal. D) Membrana. E y E') Entrada y salida de la solución de trabajo al compartimiento catódico. F) Agitador mecánico.

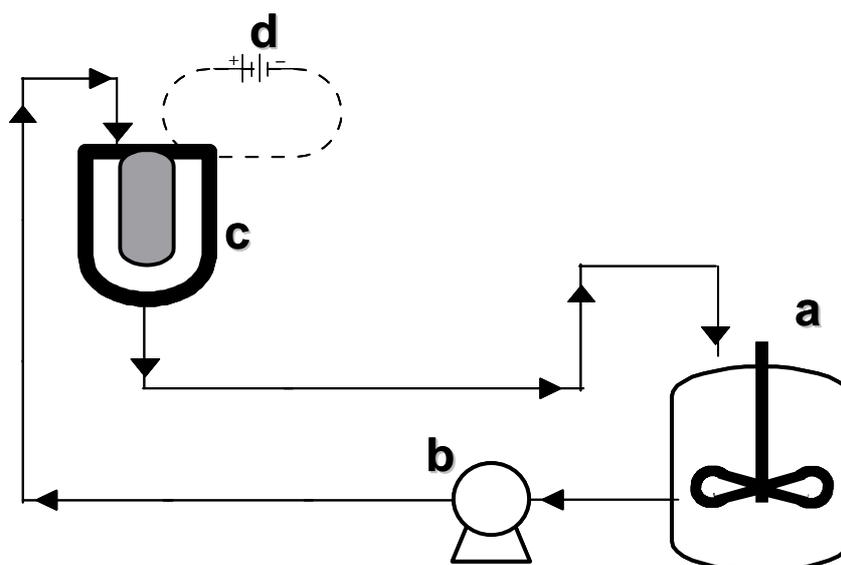


Figura 4. Diagrama esquemático del sistema de recirculación del catolito. a) Contenedor de la solución de trabajo. b) Bomba peristáltica. c) Reactor de cilindro rotatorio. d) Fuente de poder (potenciostato).

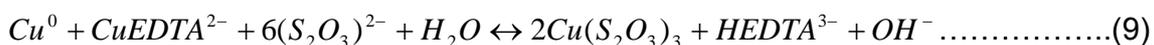
Por otro lado, se tomaron muestras en el contenedor de la solución de trabajo, debido a que la conversión en un paso en un reactor electroquímico, es tan pequeña [32, 56] que no se obtendría información útil al muestrear a la entrada y salida del reactor. Todas las muestras fueron tomadas a intervalos de tiempo regulares, para determinar la concentración total de plata y cobre, mediante espectrometría de absorción atómica en un equipo Varian SpectrAA 220FS (ver apéndice A3), con lo que es posible inferir la cantidad de depósito formado en cada tiempo. 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 puede ubicarse desde 1 parte por millón (ppm), hasta 4000 ppm, lo cual depende del metal a determinar, así como de la longitud de onda utilizada para la determinación.

Por lo anterior, no se cuantificó la plata y cobre en el depósito en cada tiempo de la electrólisis, sino que se analizó el depósito al final de cada experimento. Esto se hizo mediante la digestión del sólido en una solución de ácido nítrico concentrado,

calentada hasta ebullición, para asegurar que todo el sólido sea disuelto, condición necesaria para utilizar la técnica de absorción atómica.

Con el fin de establecer la selectividad en el depósito de plata, se realizó el seguimiento de la concentración de cobre total en solución (Figura 35). Se observó que la concentración normalizada de este ión metálico permanece prácticamente sin cambios durante toda la electrólisis para las cuatro velocidades de rotación.

Sin embargo, existen pequeñas variaciones observadas principalmente a 300 y 400 rpm (marcadas con los símbolos • y — respectivamente) posiblemente se debe a la reducción de Cu(II) a Cu(I) de acuerdo a la Ecuación (6), con la consecuente formación de precipitados de cobre por el aumento local de pH, y su posterior redisolución (Ecuación (9)). Ambos fenómenos, reducción parcial a Cu(I) y redisolución de precipitados, se favorecen por la elevada transferencia de masa que se origina al estar dentro del régimen turbulento (ver Tabla 4), lo que estaría causando las variaciones observadas en 300 y 400 rpm.



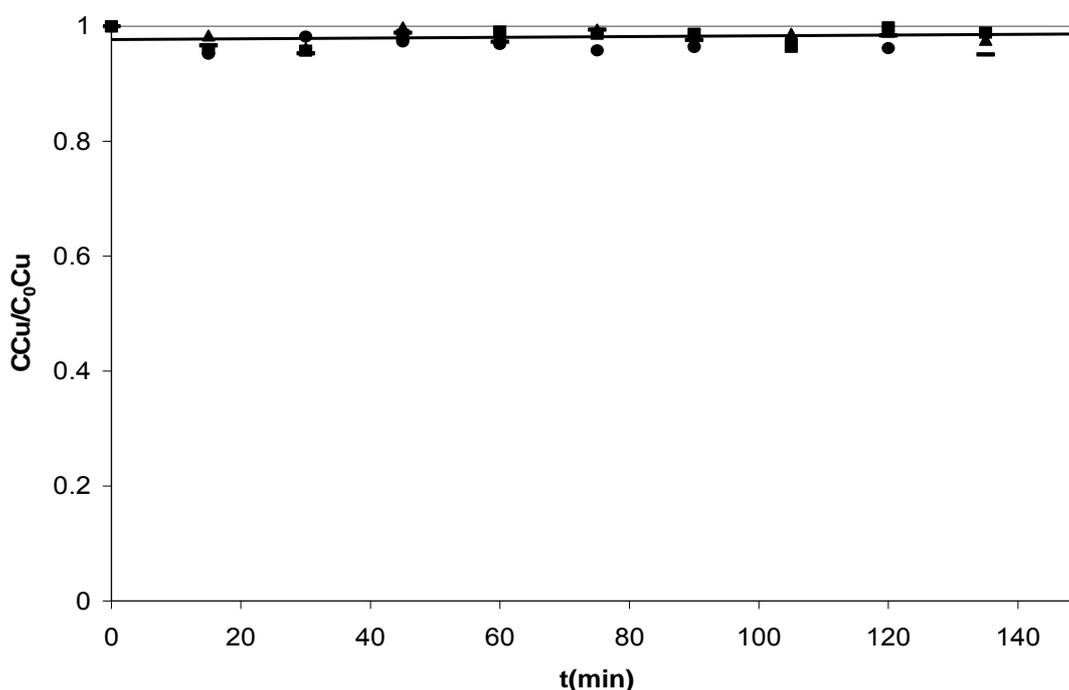


Figura 35. Cambio de concentración normalizada de cobre en función del tiempo, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 , para soluciones sintéticas con composición $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $5 \times 10^{-4} \text{ M Au}$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA , 0.6 M NH_3 , $\text{pH}=10.3$, en un potencial constante de -285 mV para diferentes velocidades de rotación (rpm): ■ 100, ▲ 200, ● 300, — 400.

Por otro lado, los perfiles de concentración de plata descienden de forma similar entre sí a 100 y 200 rpm (Figuras 36a y 36b respectivamente). No obstante, al aumentar la velocidad a 300 y 400 rpm (Figuras 36c y 36d), ubicadas dentro del régimen turbulento, este descenso se hace más lento, siendo considerablemente más notorio a 400 rpm.

Este efecto, es contrario a lo que se pudiera esperar, considerando que al aumentar el Re , se mejora la transferencia de masa de los iones plata hacia el electrodo. Este efecto implicaría un aumento en la velocidad de depósito, en caso de que el potencial de electrodo fuese lo suficientemente negativo como para asegurar un proceso limitado por transporte de masa. Por otro lado, si el sistema se encontrara en la zona energética de control por transferencia de carga, el aumento del Re , no debería modificar la velocidad de desaparición de Ag(I) , tal

como se observa en la comparación de las curvas a 100 y 200 rpm; sin embargo, la disminución observada a altas velocidades de rotación, indica la presencia de un proceso adicional, favorecido por la entrada en el régimen turbulento. Esto muestra la complejidad del sistema, impidiendo de esta manera, un análisis convencional sobre el desempeño del reactor electroquímico.

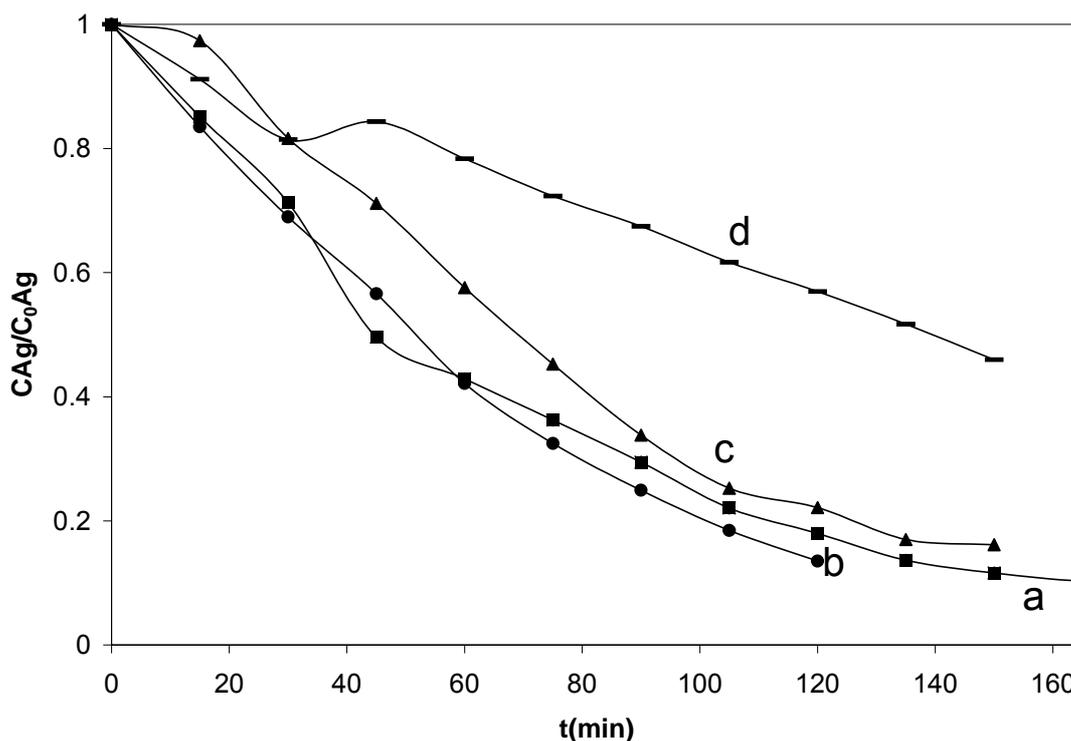


Figura 36. Comparación del cambio de concentración normalizada de plata presente en solución, con respecto al tiempo, en electrólisis sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 , para soluciones sintéticas con composición $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA , 0.6 M NH_3 , $\text{pH}=10.3$, en un potencial constante de -285 mV , para diferentes velocidades de rotación (rpm): a) ■ 100, b) ● 200, c) ▲ 300, d) — 400

Se debe tener presente que este proceso se está realizando en una solución que tiene capacidad de oxidar el depósito de plata, de acuerdo a la Figura 14 y la Ecuación (6). La entrada en un régimen de flujo turbulento, puede disminuir el espesor de la capa de difusión para la especie oxidante CuEDTA^{2-} , favoreciendo la reacción de redisolución de plata, tal como se mostró en los resultados de microelectrólisis de la Figura 31.

El empleo de un reactor de electrodo móvil, como el RCE, permite controlar los regímenes hidrodinámicos en las cercanías de la interfase electrodo-solución. Sin embargo, en la selección previa del reactor más eficiente para realizar este estudio, se llevaron a cabo experimentos, en un reactor de placas paralelas FM01-LC. En este tipo de reactores, se presentan zonas locales de turbulencia, y formación de vórtices [57,58]

La presencia de tales zonas de turbulencia, en un reactor de placas paralelas FM01-LC, origina zonas del cátodo, en las que el proceso de redisolución de la plata depositada es importante. Lo anterior origina, una variación en el área del cátodo en la que se presenta el depósito selectivo de plata, causando que los perfiles de concentración de Ag(I) , tengan un comportamiento errático. Además, al favorecerse la oxidación de plata, el pH interfacial se altera, observándose la formación de precipitados de cobre. Estos resultados, pueden consultarse en el Apéndice 1 de esta tesis.

Por otro lado, al analizar los depósitos obtenidos al final de cada electrólisis en el RCE (Tabla 5), se corrobora que en efecto, la presencia de cobre en el depósito es marginal, y se incrementa conforme aumenta el Re , dado que se favorece el transporte de masa tanto de Cu(II) como de Cu(I) hacia la interfase metal-solución. Al término de la electrólisis a 400 rpm, la cantidad de depósito fue tan pequeña que no se pudo realizar ningún análisis. La ausencia de depósito fue ocasionada por la facilidad con la que la solución de tiosulfato amoniacal, oxida la plata y cobre metálicos a velocidades de rotación mayores. Esto es un indicio claro, de que el proceso de depósito de plata, es de naturaleza diferente al proceso de redisolución del mismo.

Tabla 5. Análisis de los depósitos obtenidos a partir de las electrólisis realizadas a diferentes velocidades de rotación.

Metal	100 rpm	200 rpm	300 rpm
Porcentaje de Plata	94.5	91.2	88.4
Porcentaje de Cobre	5.0	8.5	11.5

Para corroborar los resultados obtenidos del proceso de electrólisis, en la velocidad de rotación de 100 rpm (velocidad en la que logró el depósito con la mayor proporción de plata), se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), acoplado a un microanálisis por dispersión de rayos X (DSM 940 A). El depósito fue analizado después de haberlo obtenido del electrodo de titanio, mediante un rapado mecánico; posteriormente fue colocado en una platina y recubierto con grafito.

En la Figura 37, se observa una de las fotografías obtenidas, así como los puntos sobre los que se realizó el microanálisis; estos resultados se encuentran en la Tabla 6, en la que se encuentran las proporciones relativas de plata y cobre, para cada punto.

Los resultados del microanálisis, concuerdan con los análisis por espectrometría excepto en los puntos d y e. Es posible que a nivel local, se formen zonas en las que se favorece el depósito de cobre, catalizado por el depósito previo de plata. Sin embargo, esto no afecta de manera sustancial los resultados macroscópicos.

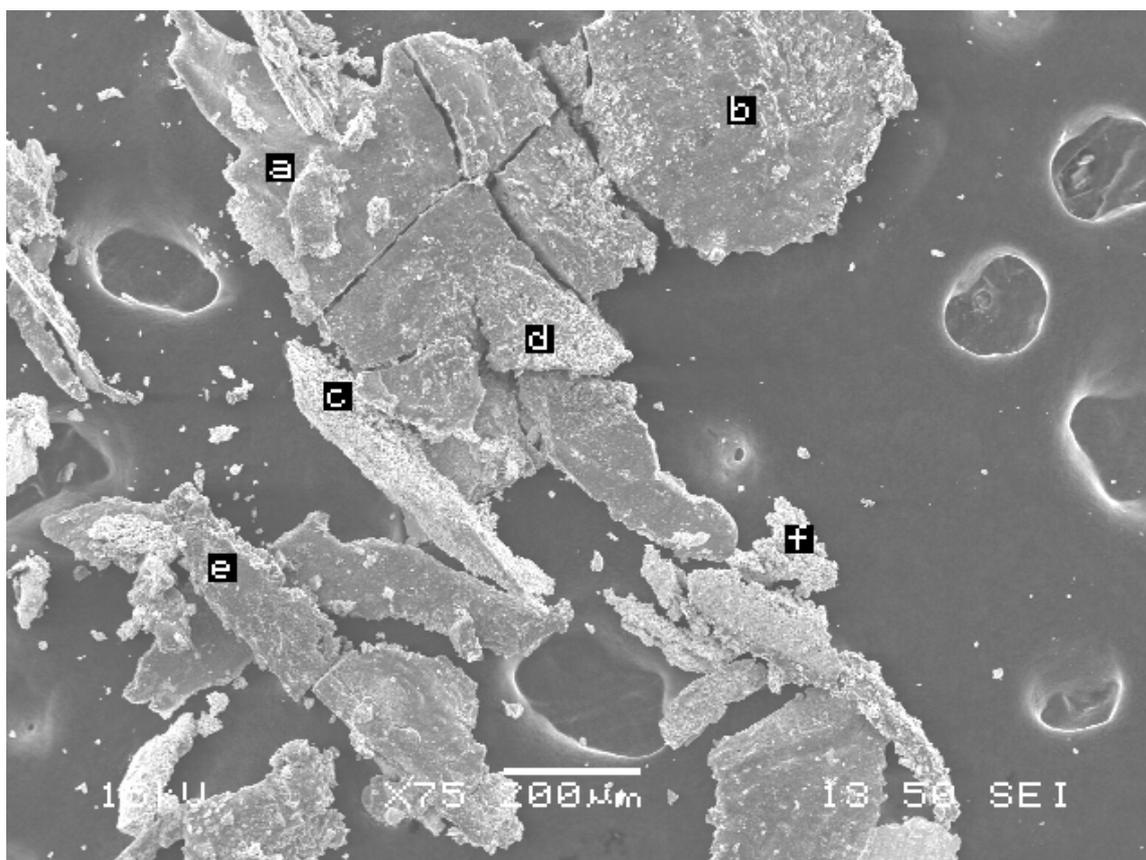


Figura 37. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido sobre el depósito obtenido de la electrólisis a 100 rpm.

Tabla 6. Microanálisis realizado en los puntos marcados en la Figura 37.

Puntos analizados	a	b	c	d	e	f
% de plata	94	92	96	57	83	95
% de cobre	6	7	3	42	16	4

Por otro lado, en cualquier proceso electroquímico, es de suma importancia la determinación de la fracción de corriente empleada en la reacción de interés, así como la fracción de reactivo que se transforma en el producto deseado. Sin embargo, debido a la forma de analizar este proceso, sólo se midió el cambio de concentración de plata y cobre totales en solución, por lo que se supone que la cantidad de plata desaparecida, es igual a la cantidad de plata depositada, con lo

que no tiene sentido determinar el valor de selectividad de la reacción electroquímica.

Por ello se determinó fracción de corriente empleada en la reacción de interés. Esta fracción se conoce como la eficiencia de corriente, la cual se define como la relación entre la corriente necesaria para la reducción u oxidación, de una masa m de especie formada o consumida por la electrólisis, en la que participan n electrones, con respecto a la corriente total que se hace pasar a través del reactor. Con este valor es posible comparar resultados con sistemas similares, como se verá más adelante.

$$\% \Phi = \frac{Q_{requerida}}{Q_{total}} \times 100 \dots\dots\dots(11)$$

Donde

$$Q_{requerida} = \frac{mnF}{PM} \dots\dots\dots(12)$$

$$Q_{total} = \int_{i0}^t Idt \dots\dots\dots(13)$$

Con m = masa transformada

n = número de electrones requeridos

F = constante de Faraday (96489 Cmol^{-1})

PM = Masa molar de la especie transformada

En los procesos electrolíticos sobre soluciones diluidas, es común obtener eficiencias de corriente relativamente bajas. Robinson y Walsh [42] informaron valores menores a 15% en un reactor de cilindro rotatorio, cuando la concentración de plata está entre 70 y 150 ppm. No obstante, al calcular el porcentaje de eficiencia de corriente para el depósito de plata, de acuerdo a la

Ecuación (11) (Figura 38), se observa que para el depósito de plata, aquí obtenido, son superiores a 60% en las electrólisis realizadas a 100, 200 y 300 rpm (Figuras 38a, 38b y 38c respectivamente). En la Figura 38d (400 rpm) sólo se alcanzan valores cercanos al 20 %, debido a la redisolución del depósito formado, dado que, como se mencionó en el párrafo anterior, este cálculo considera la cantidad de plata que deja la solución.

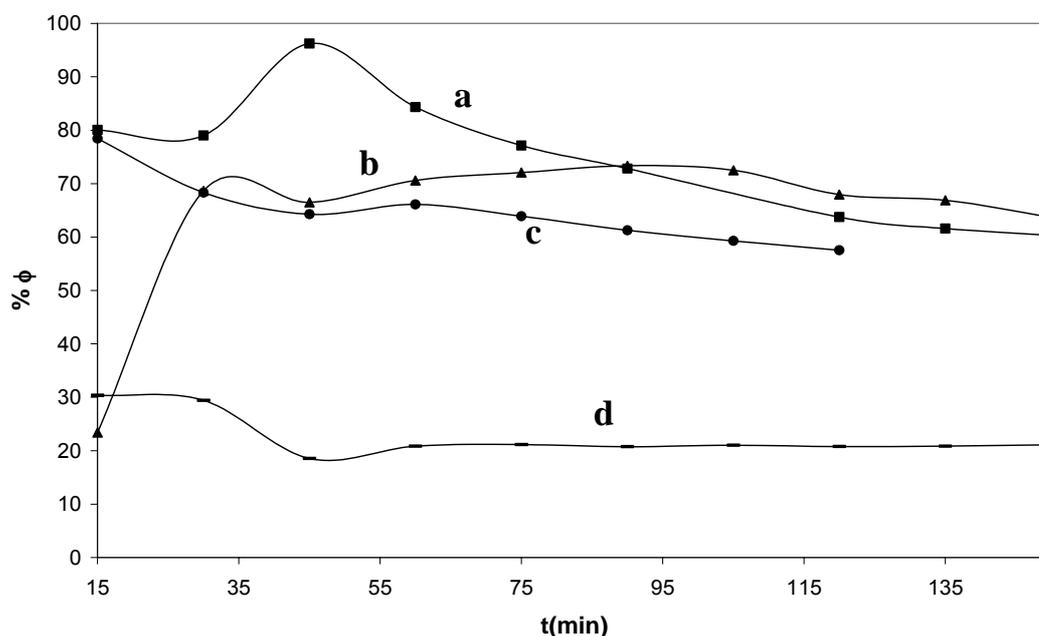


Figura 38. Cambio de la eficiencia de corriente asociada al depósito de plata con respecto al tiempo, (Ecuación 3) para las electrólisis mostradas en la Figura 37, en un potencial constante de -285 mV, a diferentes velocidades de rotación (rpm): a)■ 100, b)▲ 200, c)● 300, d)— 400.

A través de los estudios termodinámicos y cinéticos, se establecieron con precisión las condiciones experimentales para obtener el depósito de plata, lo que permitió obtener los altos valores de eficiencia de corriente, mostrados en la Figura 38. Además, es importante resaltar que no solamente se logró un depósito selectivo de plata, sino las elevadas eficiencias indican que se minimizó también la reducción electrofítica de Cu(II) en la solución, lo cual es importante para la recirculación de la solución a la etapa de lixiviación.

Por otro lado, debido a que en las lixiviaciones de minerales que contienen plata, regularmente se encuentran presentes pequeñas cantidades de oro lixiviable con soluciones amoniacaes de tiosulfato, se realizó la comparación con un proceso de electrodeposición de plata en presencia de 10 ppm de oro, a 100 rpm y -285 mV como potencial de reducción, (Figura 39). En la Figura 39, sólo se muestra el cambio de concentración de oro y plata, ya que el cobre presenta la misma tendencia observada en la Figura 36, sin que se vea afectado por la presencia de oro.

La comparación del efecto que tiene la presencia de oro, sobre la disminución de la concentración de plata, permite asegurar que 10 ppm de Au(I) en solución (Figura 39b), acelera el depósito de plata con respecto a la velocidad observada en ausencia de oro (Figura 39a). Debido a que la presencia de otro ión metálico, no podría aumentar la difusividad de plata, entonces no es posible que el proceso de depósito, se encuentre en la zona limitada por transporte de masa, bajo las condiciones de potencial impuesto. Por el contrario, si el proceso se encuentra en la región limitada por la transferencia de carga, el oro promovería la transferencia electrónica, mediante una modificación en la naturaleza del sustrato, o bien por la formación de una aleación oro-plata.

Para determinar si depósito de plata, obedece a una reacción de primer orden, se empleó el balance macroscópico derivado por Walter y Wragg [59] para este tipo de sistemas (Ecuación 14), en el que un RCE se encuentra en un sistema de recirculación, como el mostrado en la Figura 3.

$$V_r \frac{dC_{Ag}}{dt} = A_e \mathfrak{R}_{Ag} = A_e k C_{Ag}^n \dots\dots\dots(14)$$

donde, V_r = Volumen de la solución electrolítica

A_e = Área del electrodo

\mathfrak{R}_{Ag} = Tasa de reacción

n = Orden de reacción

La tasa de reacción es equivalente al flux de masa de los iones plata hacia la interfase metal-solución, con lo que $\mathfrak{R}_{Ag} = k_m C_{Ag}$ donde k_m es el coeficiente de transferencia de masa de los iones $Ag(I)$ en este sistema. Si el proceso está gobernado por una reacción de primer orden, al integrar el balance de la Ecuación 14, entre la concentración de plata al inicio de la electrólisis, y la concentración a un tiempo t , resulta la siguiente ecuación:

$$\text{Ln} \left(\frac{C_{Ag}}{C_{Ag}^0} \right) = \kappa t \dots\dots\dots(15)$$

Donde $\kappa = \frac{A_e}{V_r} k$ para un control por reacción de primer orden

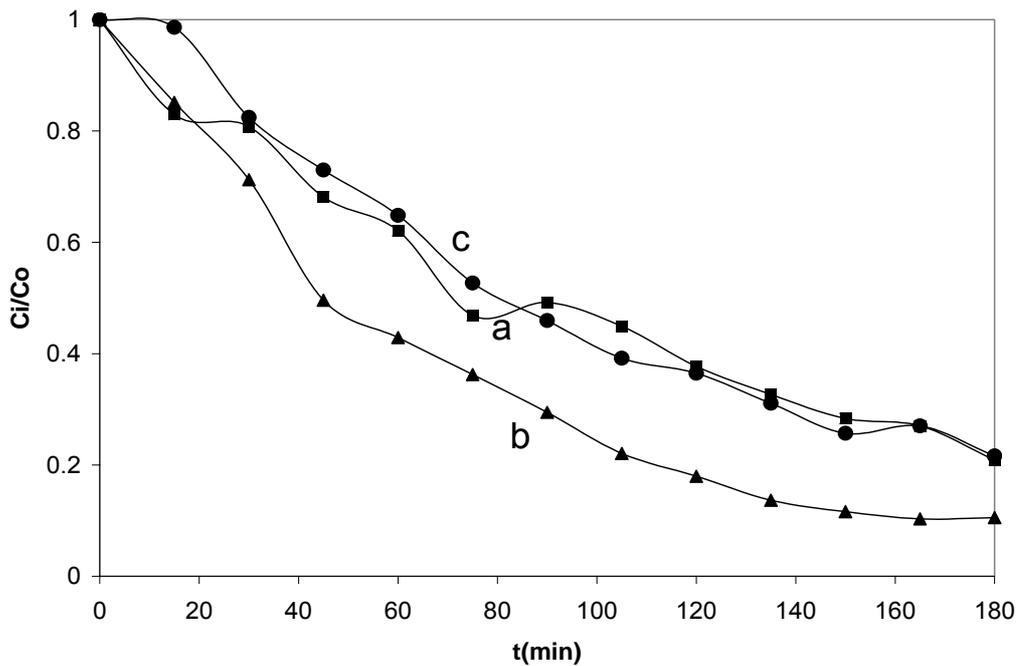


Figura 39. Comparación del cambio de concentración normalizada de soluciones con $1 \times 10^{-3} M AgNO_3$, $0.2 M Na_2S_2O_3$, $0.05 M CuSO_4$, $0.025 M EDTA$ $0.6 M NH_3$, $pH=10.3$, sobre un cilindro de Titanio con área superficial de 90 cm^2 para dos electrólisis a 100 rpm , en un potencial constante de -285 mV : a) \blacksquare En ausencia de oro. b) \blacktriangle En presencia de $5 \times 10^{-4} M$ (10 ppm) $Au(I)$ y c) \bullet La comparación con el cambio de concentración normalizada de iones $Au(I)$

Al graficar los datos de la Figura 39, de acuerdo a la Ecuación (14), se observa un ajuste lineal, tanto en ausencia como en presencia de oro (Figuras 40a y 40b, respectivamente), con lo que es posible estimar el valor de κ , que corresponde al valor de las pendientes calculadas. La presencia de 10 ppm de oro, origina un aumento de 60% en el valor de κ . Lo anterior, aunado al comportamiento observado en la Figura 37, en la que el aumento del Re disminuye la velocidad de desaparición de plata en solución, permite proponer que en el proceso de depósito de plata, la transferencia de carga es el paso limitante, con una cinética de primer orden.

En la Figura 39, se observa que la concentración de oro disminuye con una tendencia similar a la de la plata, lo cual asegura que ambos metales se están depositando simultáneamente; consecuentemente, el incremento de κ se debe a la formación de una aleación oro-plata, cuyo depósito corresponde a una reacción de primer orden, al igual que el depósito de plata metálica. Lo anterior confirma que una variación en el potencial de reducción podría alterar considerablemente la cinética de depósito de plata y la aleación oro-plata.

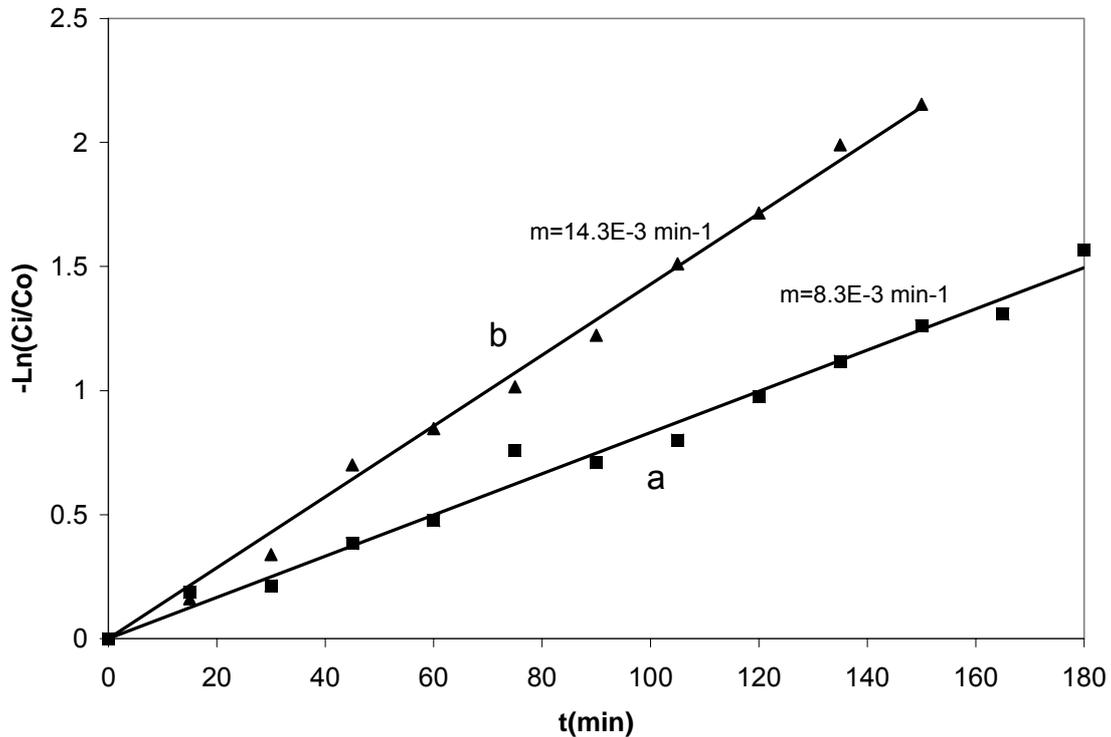


Figura 40. Comparación de la cinética de depósito de plata a partir de soluciones con $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $5 \times 10^{-4} \text{ M Au}$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA , 0.6 M NH_3 , $\text{pH}=10.3$, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 para dos electrólisis a 100 rpm en -285 mV : a) ■ En ausencia de oro. b) ▲ En presencia de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (10 ppm) Au(I) .

Para estudiar el efecto que tiene la variación del potencial de reducción, sobre el depósito selectivo de plata, se realizó la comparación de tres electrólisis, realizadas a 100 rpm , en los potenciales de -285 , -335 y -385 mV , los cuales de acuerdo a la Tabla 1, corresponden nuevamente a la reducción de plata, al codepósito plata-cobre y al depósito masivo de cobre. Además, se incluyó en la comparación un potencial menos negativo (-235 mV) ubicado en la zona en la que el depósito de plata comienza.

La Figura 41 muestra el cambio de concentración de cobre para las cuatro electrólisis mencionadas, en las que sólo a los potenciales de -335 y -385 mV , (Figuras 41c y 41d), se aprecian variaciones. La razón por la cual los perfiles de cobre en estos potenciales oscilan, posiblemente sea que el depósito formado de

cobre, es oxidado por la solución, de forma similar a lo que ocurre con el de plata, por lo que no se puede observar una tendencia de descenso. Por el contrario, cuando el potencial aplicado se encuentra en la zona en la que se reduce selectivamente plata, el cambio en el cobre es prácticamente indistinguible (Figuras 41a y 41b)

En la gráfica correspondiente a plata, el descenso observado a -235 mV (Figura 42a), es más lento que el resto de los perfiles comparados, esto es debido a que la transferencia de carga es considerablemente más lenta que a -285 mV (Figura 42b). Sin embargo, en las Figuras 42c (-335 mV) y 42d (-385 mV), se puede observar que el cambio de concentración de plata es más lento que a -285 mV

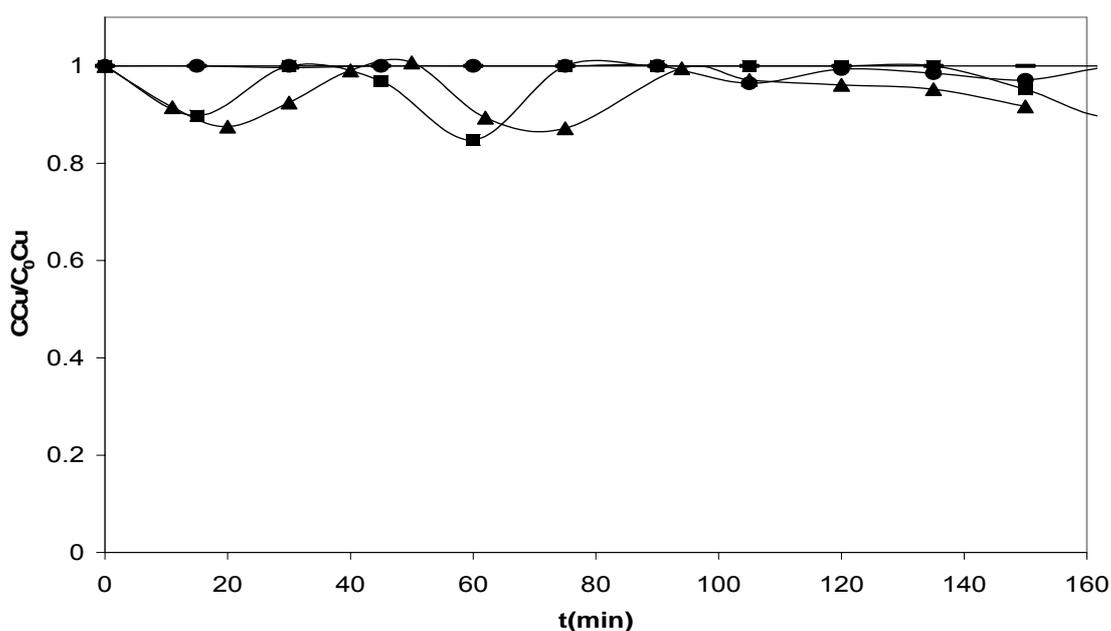


Figura 41. Cambio de la concentración normalizada de cobre con respecto al tiempo, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 , con soluciones $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 , pH 10.3, para las cuatro electrólisis a diferentes potenciales constantes (mV): a) —▲— -235, b) ● -285, c) ■ -335, d) ▲ -385.

Al comparar la cinética de la reacción para cada potencial aplicado, de acuerdo a la Ecuación (15), se puede observar que los datos correspondientes a los

potenciales de -235 y -285 mV (Figuras 43a y 43b), obedecen al ajuste lineal correspondiente a una reacción de primer orden, controlado por transferencia de carga, ya que la pendiente obtenida en -235 mV, aumenta cuando el potencial aplicado es de -285 mV. Por el contrario, la cinética que se presenta en las electrólisis realizadas a -335 y -385 mV, no obedece a un ajuste lineal, y además las velocidades son más pequeñas a tiempos cortos. Lo anterior, es contrario a lo que se podría esperar, ya que en un sistema controlado por transferencia de carga, el aumento en el potencial implica un incremento en la velocidad de reacción, hasta que se alcanza el límite por difusión. Sin embargo, el hecho de que se presenten velocidades menores, a potenciales más negativos, puede estar relacionado con la formación y subsecuente caída de núcleos dendríticos, formados especialmente al principio del proceso

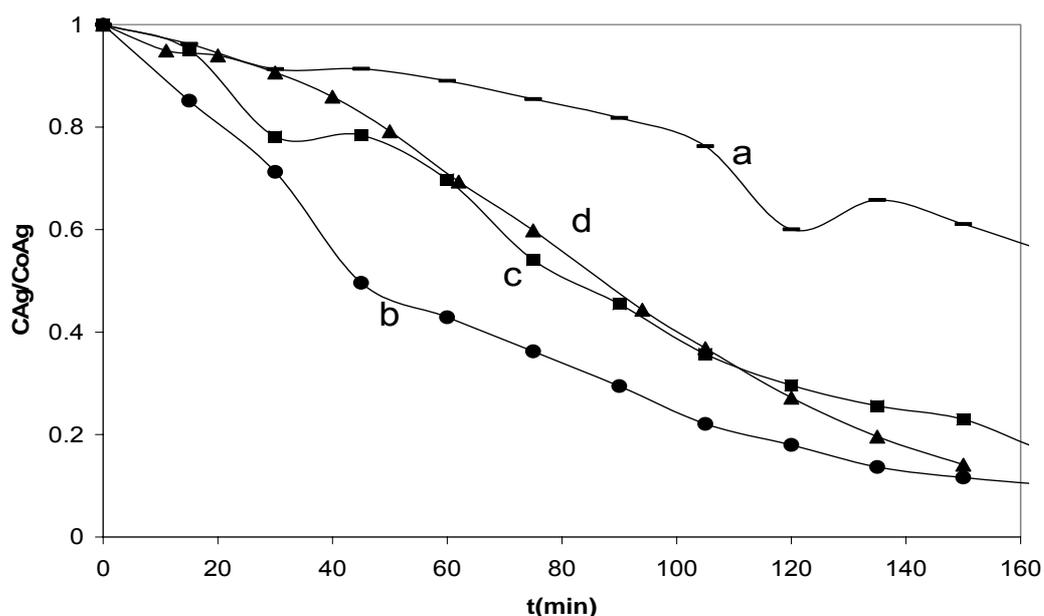


Figura 42. Cambio de la concentración normalizada de plata con respecto al tiempo, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 , con soluciones $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $5 \times 10^{-4} \text{ M Au(I)}$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 , pH 10.3, para las cuatro electrólisis a diferentes potenciales constantes (mV): a) \square -235 , b) \bullet -285 , c) \blacksquare -335 , d) \blacktriangle -385 .

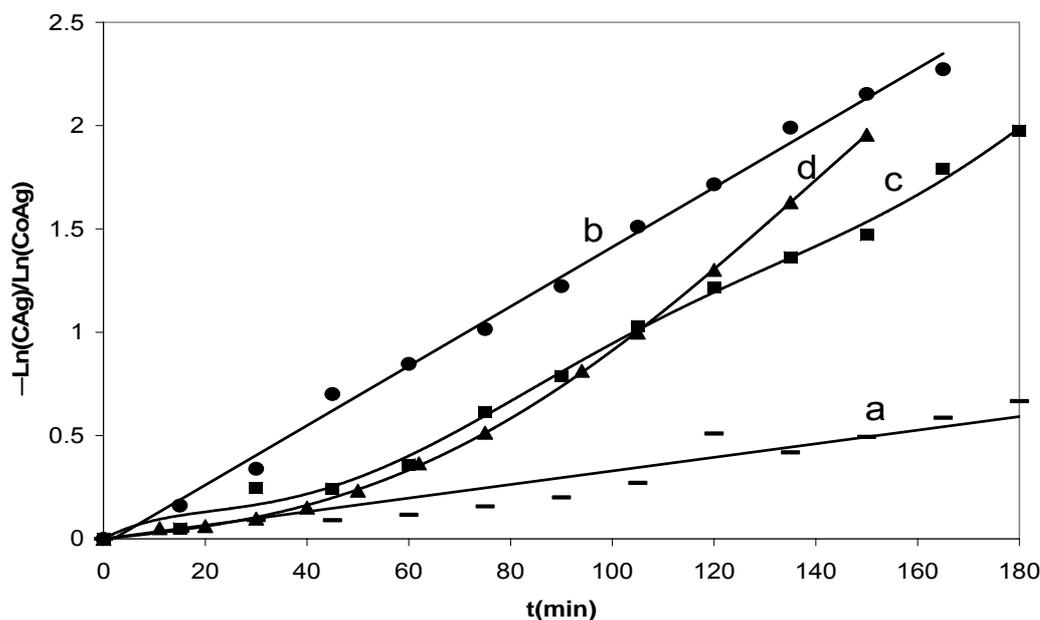


Figura 43. Comparación de la cinética de depósito de plata a partir de soluciones con $1 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$, $5 \times 10^{-4} \text{M Au}$, $0.2 \text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05M CuSO_4 , 0.025M EDTA , 0.6M NH_3 , $\text{pH}=10.3$, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 , a 100 rpm , en diferentes potenciales constantes de reducción (mV): a) — -235, b) ● -285, c) ■ -335, d) ▲ -385.

La tabla 7, muestra una comparación de los valores de la constante cinética, calculados a partir de las pendientes de las figuras 40 y 43 (curvas a y b). Como se había mencionado, la modificación originada por la presencia de 10 ppm de Au ($5 \times 10^{-4} \text{M}$), es considerable, o cual hace suponer la formación de una aleación oro-plata, como lo informó Reyes y colaboradores [28]

Tabla 7. Valores de la constante cinética para los potenciales de reducción de -235 y -285 mV, y una comparación con la presencia de oro en solución.

Potencial	$k \times 10^2 (\text{cms}^{-1})$
-235 mV s/Au	1.8
-285 mV s/Au	4.61
-285 mV c/Au	7.78

Por otro lado, en la Tabla 7, se observa que la proporción de cobre en el depósito obtenido al final de cada electrólisis, es cuatro veces mayor en el potencial de -335 mV, con respecto al obtenido a -285 mV; el aumento es aún mayor que en el potencial de -385 mV, confirmando que la reducción a cobre metálico comienza a ser importante a partir de tales potenciales, iniciándose una competencia entre la formación del depósito de dorée (aleación oro-plata), y la correspondiente al de cobre.

Al graficar los valores calculados para las eficiencias de corriente asociados al depósito de plata en cada electrólisis, se hace más evidente la interferencia de la reducción de cobre; mientras a -285 mV se alcanzan valores cercanos a 100% (Figura 44b), a -335 y -385 mV la eficiencia es de 20% y 10% respectivamente (Figuras 44c y 44d). Lo anterior implica que la mayor parte de la corriente se está empleando en la reducción de cobre, sin embargo no se refleja en el depósito (Tabla 8), debido a que una parte del cobre metálico formado se redissuelve. Por otro lado, la eficiencia calculada en la electrólisis a -235 mV (Figura 44a), disminuye con respecto la obtenida en -285 mV, debido a que en ese potencial menos negativo, el depósito de plata formado puede redisolverse.

Tabla 8. Proporción de plata, oro y cobre, obtenidos al final de las electrólisis realizadas a diferentes potenciales de reducción.

	-235 mV	-285 mV	-335 mV	-385 mV
%Ag	90.8	83.9	87.5	83.1
%Au	7.1	14.4	2.0	0.5
%Cu	2.0	2.7	10.5	16.3

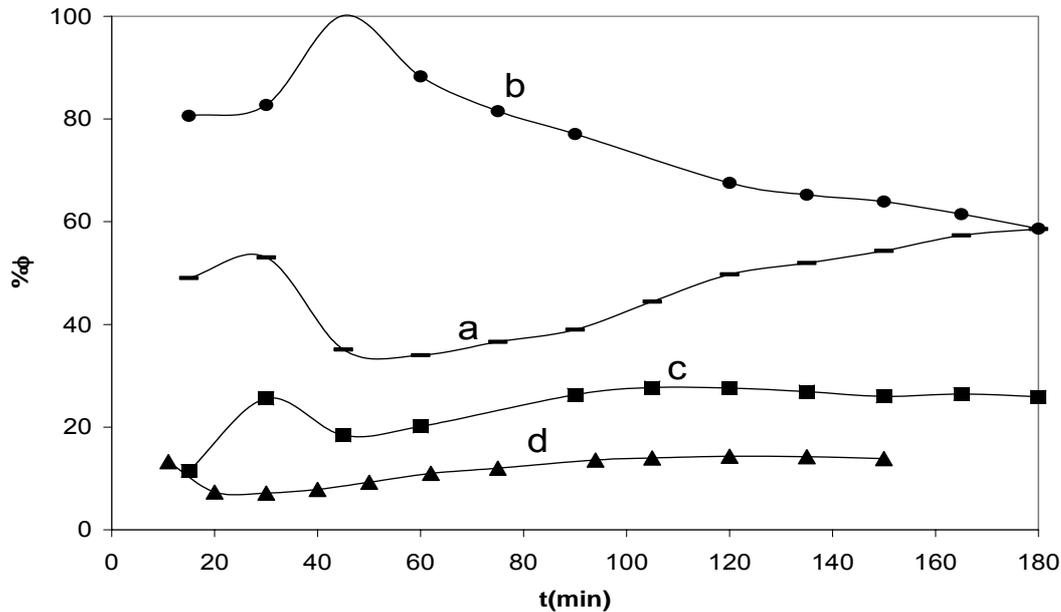


Figura 44. Eficiencia de corriente asociada al depósito de plata a partir de soluciones con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ AgNO_3 , $5 \times 10^{-4} \text{M}$ Au , 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05M CuSO_4 , 0.025M EDTA 0.6M NH_3 , $\text{pH}=10.3$, sobre un cilindro de titanio con área superficial de 90 cm^2 , a 100 rpm , en diferentes potenciales constantes de reducción (mV): a) \square -235 , b) \bullet -285 , c) \blacksquare -335 , d) \blacktriangle -385 .

Del estudio realizado, fue posible establecer que debido a la composición de la SAT, el depósito selectivo de plata, se lleva a cabo en intervalos de potencial y concentración muy restringidos, por lo que la recuperación de plata de estas soluciones debe considerar este aspecto.

En un reactor de electrodo móvil, como el RCE tipo ECOCELL[®], la agitación que proporciona el propio electrodo, impide la formación de zonas con diferentes regímenes de flujo, manteniendo las condiciones en las que se obtiene la reducción selectiva de plata. Sin embargo, al emplear este reactor se deben controlar cuidadosamente, tanto el potencial aplicado en el electrodo de trabajo, como su velocidad de rotación, ya que las variaciones en estos parámetros, podrían afectar la pureza del depósito de plata, y originar descensos importantes en los valores de eficiencia de corriente.

Los altos valores de eficiencia de corriente, asociados con el depósito de plata, obtenidos en este trabajo, utilizando un reactor de cilindro rotatorio, obedecen principalmente a que mediante los estudios termodinámicos y de microelectrólisis, se establecieron las condiciones interfaciales precisas, en las que la plata se reduce selectivamente. Las soluciones sintéticas empleadas, no pueden simular por completo las condiciones que se presentan en soluciones provenientes de lixiviaciones reales, debido en estas se presenta la disolución de diversos componentes de los minerales tratados, lo cual podría interferir en el depósito selectivo de plata. Consecuentemente es imprescindible estudiar el comportamiento del sistema de electroseparación de plata, sobre soluciones reales, considerando además la posibilidad de recircular la solución en la etapa de lixiviación, después de separar selectivamente la plata en el RCE.

c) Lixiviación-Electroseparación

Los requerimientos económicos y ambientales, cada vez más demandantes, obligan a desarrollar procesos de obtención de plata, en los que sea posible recircular la solución lixivante después de la etapa de separación. Como se ha demostrado, es posible separar selectivamente plata a partir de soluciones sintéticas de tiosulfato, en presencia de altas concentraciones de cobre. Para estudiar el comportamiento de soluciones reales en el proceso de electroseparación, se llevó a cabo el proceso esquematizado en la Figura 45, en la que se realizó una lixiviación de la fracción -100+200 mallas de un concentrado mineral con una composición química 0.94% Ag, 0.16% Cu, 2.32% Pb, 28.8% Fe and 2.5% Zn, proveniente de la Compañía Minera Real del Monte, ubicada en el estado de Hidalgo, México

En la Lixiviación 1, se emplearon 600 mL de una solución fresca cuya composición fue de 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05M CuSO_4 , 0.025M EDTA^{4-} y 0.6M NH_3 , con pH=10.3, la cual se puso en contacto con 12 g del concentrado mineral durante 22 horas, con agitación constante. La solución resultante de la primera lixiviación, se filtró para eliminar el mineral sólido, el cual fue desechado. La solución cargada, se introdujo

en el sistema de electroseparación como el mostrado en la Figura 3. En esta primera electroseparación, se mantuvo un potencial constante de reducción de -285 mV durante 45 minutos; posteriormente, se dejó abierto el circuito de la celda durante cinco minutos, con el fin de monitorear el cambio en la concentración de plata en solución debido a la redisolución del depósito formado previamente. Inmediatamente después, se continuó con la aplicación del potencial constante de -285 mV. Una vez realizada la reducción selectiva de plata, la solución resultante fue introducida en la Lixiviación 2, con 12 g de concentrado mineral de las mismas características que el usado en la Lixiviación 1. Este proceso se repitió hasta completar tres lixiviaciones, con la particularidad de que en la segunda etapa de electroseparación el potencial se mantuvo en -285 mV durante todo el tiempo de electrólisis.

Durante cada lixiviación, se realizó el seguimiento del cambio de concentración de plata, cobre, hierro, plomo y cinc, cuyos resultados para la Lixiviación 1, se encuentran en la Figura 46. La lixiviación de plata y plomo (Figuras 46a y 46b), presenta una velocidad similar, alcanzando concentraciones cercanas a las 200 ppm, para ambos metales al final de la lixiviación; en tanto que el hierro y cinc permanecen en valores por debajo de las 15 ppm durante todo el tiempo, (Figuras 46c y 46d)

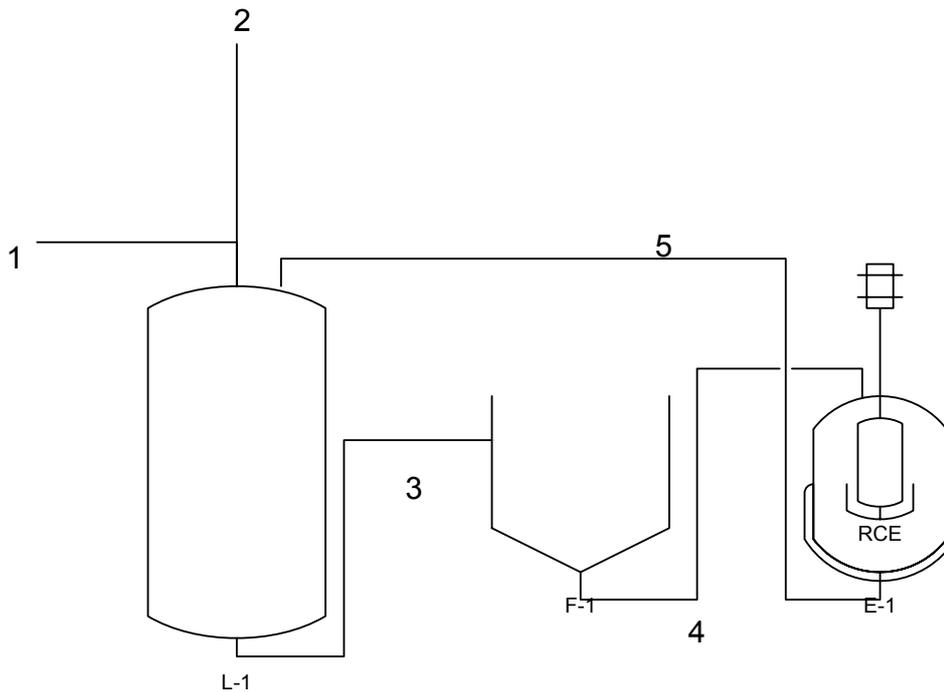
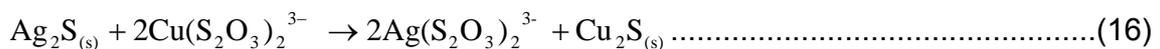


Figura 45. Proceso de lixiviación-electroseparación, para evaluar la factibilidad de recircular la solución en la etapa de lixiviación, el cual consta de las siguientes etapas: L1)Lixiviación, F1)Filtrado, E1)Electroseparación. Las corrientes son: 1)Mineral fresco, 2)Solución fresca de tiosulfato amoniacal, 3)Solución lixivante cargada, 4)Solución filtrada, 5)Recirculación de la solución despojada de los iones plata, hacia la etapa de lixiviación.

Por otro lado, la concentración de cobre, ubicada en 3500 ppm al inicio de la lixiviación, tendió a disminuir, ubicándose en 3000 ppm después de 10 horas (Figura 46e). Debido a la considerable cantidad de cobre que desaparece de la solución, es posible suponer que una parte del cobre soluble esté siendo adsorbida en el concentrado mineral, además de estar participando en la reacción de lixiviación de plata y plomo de acuerdo a las Ecuaciones (16) y (17).



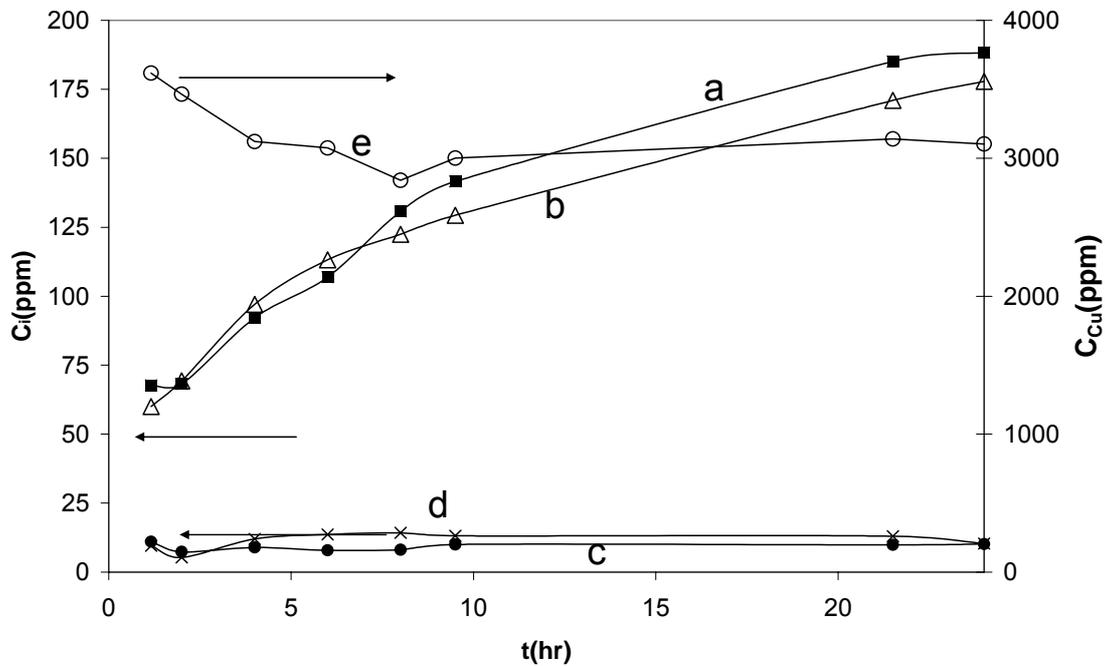
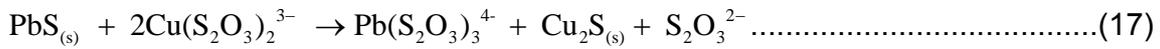


Figura 46. Cambio de concentración de los iones metálicos durante la Lixiviación 1, al poner en contacto 12 g de concentrado mineral fresco, con 600 mL de una solución con composición 0.2 M Na₂S₂O₃, 0.05 M CuSO₄, 0.025 M EDTA 0.6M NH₃, pH=10.3 . Eje izquierdo: a) ■ Plata. b) Δ Plomo, c) ● Hierro, d) X Cinc. Eje derecho: e) ○ Cobre.

En la Tabla 9, se realiza la comparación de la composición inicial del concentrado mineral, con la composición del residuo, al final de la Lixiviación 1.

Es evidente que la disminución de plata y plomo, como resultado de la Lixiviación 1, ocasiona un aumento marginal en las proporciones de hierro, con respecto al concentrado mineral. Sin embargo, la proporción de cobre aumenta más del doble, probablemente como consecuencia de las reacciones (16) y/o (17).

Tabla 9. Comparación de la composición química del concentrado mineral antes y después de la etapa de lixiviación con la solución 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6M NH_3 , pH=10.3

	Plata	Cobre	Plomo	Hierro	Cinc
% En Concentrado Mineral	0.94	0.16	2.3	28.8	2.5
% En Residuo de Lixiviación 1	0.21	0.43	1.5	29.6	2.5

Las concentraciones de plomo (Figura 47) y plata (Figura 48) son las que experimentan los cambios más apreciables durante todas las lixivitaciones. La concentración de plomo aumenta con tendencias similares en cada una de las tres lixivitaciones, a pesar de que las Lixiviaciones 2 y 3, se realizaron con las soluciones resultantes de las etapas de Electroseparación 1 y 2, respectivamente

Es importante notar que la concentración de plomo al final de las Lixiviaciones 1 y 2 (Figuras 47a y 47b), corresponde con la inicial de las Lixiviaciones 2 y 3 respectivamente. Esto indica que en los procesos de electroseparación, no se presenta depósito considerable de plomo. Esto puede considerarse como una ventaja, ya que no se afecta la pureza del depósito de plata, sin embargo la facilidad con la que la solución lixivia el plomo, implica que debe ser purgado del circuito.

En la Figura 48 se encuentra una comparación para el cambio de concentración de plata, en las tres lixivitaciones. La cinética de la Lixiviación 3, en la que se utiliza la SAT, después de haber pasado por el proceso de electroseparación en dos ocasiones, es similar a la obtenida en la Lixiviación 1, realizada con la SAT fresca. Esto indica que el proceso de electroseparación, ha sido selectivo, sin modificar las propiedades de la mezcla.

Es importante hacer énfasis en que el aumento en la concentración durante las lixiviaciones 1 y 3 (Figuras 47a y 47c), es muy similar, debido a que la solución, aún después de haber sido sometida a los procesos de lixiviación y electroseparación, posee la misma capacidad de lixiviar plata a partir de un concentrado mineral, debido a que durante la etapa de electroseparación no se ha alterado su composición.

En particular, la Lixiviación 2, comienza en valores cercanos a las 90 ppm de Ag (Figura 48b), debido a que en la Electroseparación 1 se dejó abierto el circuito durante cinco minutos, permitiendo que la solución interactuara libremente con el depósito previamente formado, disolviendo una parte de éste, lo cual se observa entre 45 y 60 minutos en la Figura 49a, por lo que al final de esta electrólisis la concentración de plata se ubicó en 90 ppm.

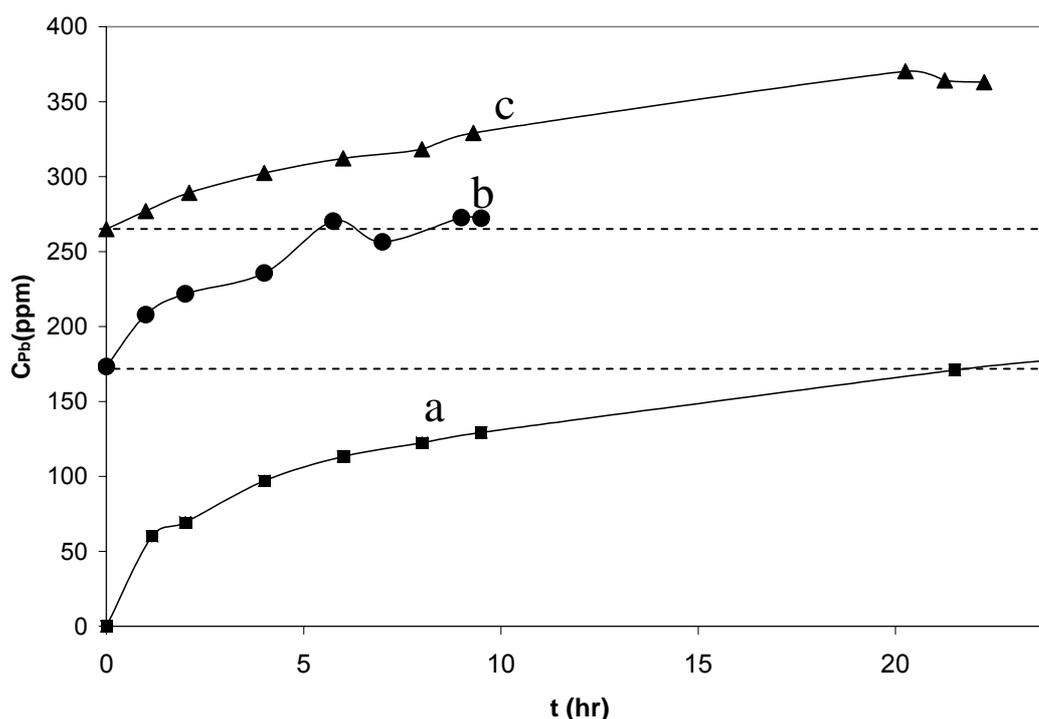


Figura 47. Cambio de la concentración normalizada de plomo en cada etapa de lixiviación: a) ■ Lixiviación 1, con solución fresca: 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6 M NH_3 , pH=10.3. b) ● Lixiviación 2, con la solución resultante de la Electroseparación 1. c) ▲ Lixiviación 3, con la solución resultante de la Electroseparación 2. Las líneas punteadas representan la concentración al término de cada lixiviación.

En la Figura 49, además de la concentración de plata, también se puede apreciar que el cambio en la concentración normalizada de plomo y cobre, es prácticamente inexistente, motivo por el cual, la concentración inicial de plomo en la lixiviación 2 se encuentra en 175 ppm, prácticamente el mismo valor que se presenta al final de la Lixiviación 1.

De la misma forma, el cambio de las concentraciones de plata, cobre y plomo durante la Electroseparación 2 (en la que en ningún momento se interrumpió la corriente), se encuentran en la Figura 50. Al igual que en la primera electrólisis, plomo y cobre mantienen una concentración prácticamente constante. En cambio, se presenta un descenso suave en la concentración normalizada de plata (Figura 50a), cuyo comportamiento es muy similar al observado en una electrólisis a partir de soluciones sintéticas (Figura 50A).

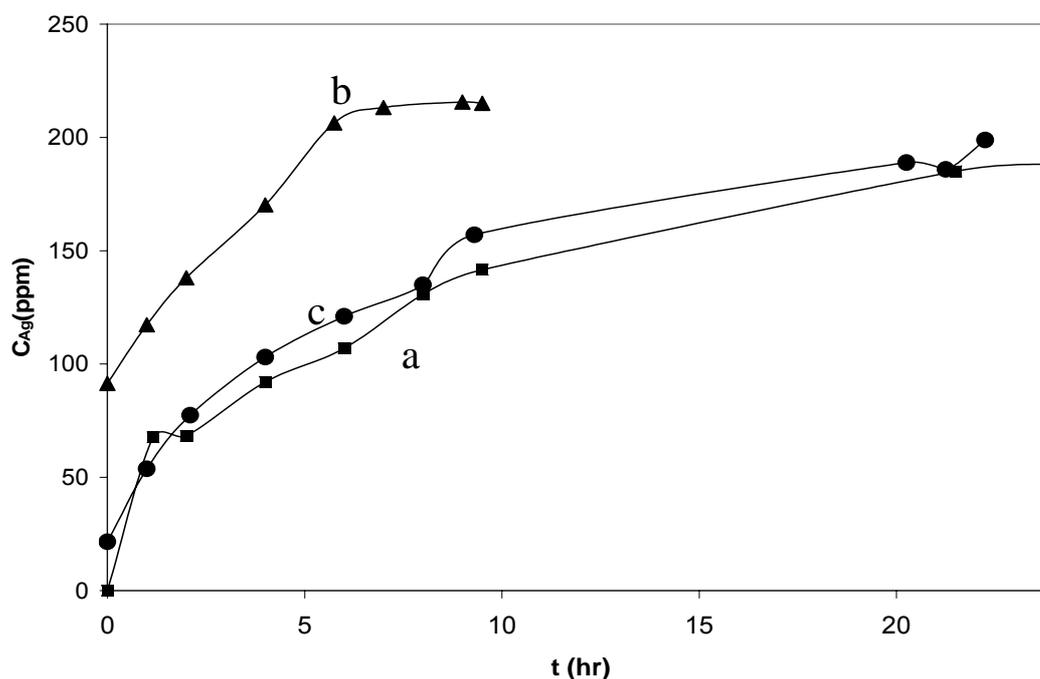


Figura 48. Cambio de la concentración normalizada de los iones Ag(I) en cada etapa de lixiviación: a) ■ Lixiviación 1, con solución fresca: 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA 0.6 M NH_3 , pH=10.3. b) ● Lixiviación 2, con la solución resultante de la Electroseparación 1. c) ▲ Lixiviación 3, con la solución resultante de la Electroseparación 2.

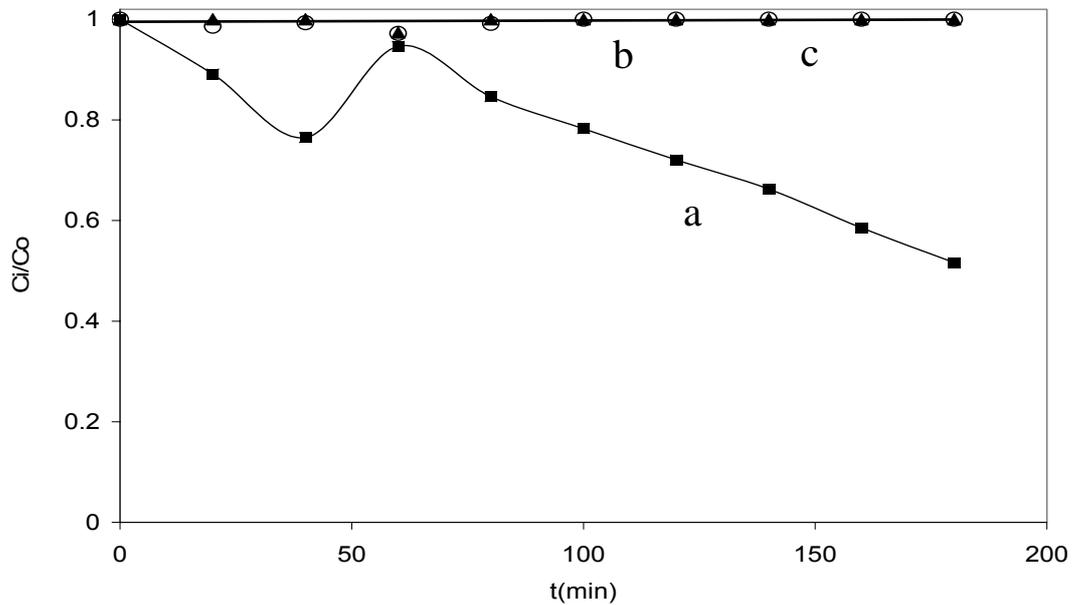


Figura 49. Cambio de la concentración normalizada de los iones metálicos durante la Electroseparación 1, en la que la corriente fue interrumpida durante cinco minutos (entre los minutos 45 y 60) en un cilindro de titanio con área de 90 cm^2 , con la solución filtrada resultante de la Lixiviación 1, para: a) ■ plata, b) ▲ cobre, c) ○ plomo

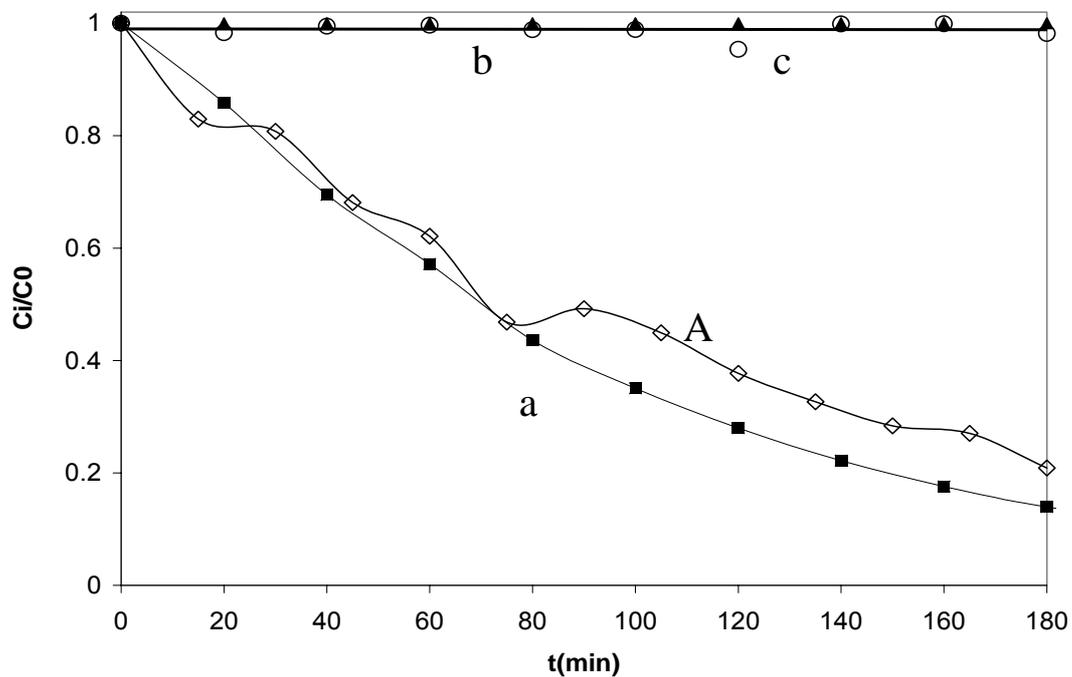


Figura 50. Cambio de la concentración normalizada de los iones metálicos durante la Electroseparación 1, en un cilindro de titanio con área de 90 cm^2 , con la solución filtrada resultante de la Lixiviación 2, para: a) ■ Plata. b) ▲ Cobre, c) ○ Plomo. A) ◇ Comparación con el comportamiento del depósito de plata a partir de una solución sintética.

Al analizar los depósitos obtenidos después de cada electroseparación, se observa que la plata representa el 90%, mientras que cobre y plomo se ubican alrededor de 4.3%. Los porcentajes de hierro y cinc son menores al 1%, tal como se observa en la Tabla 10

Tabla 10. Composición de los depósitos obtenidos de las Electroseparaciones 1 y 2, realizadas con las soluciones filtradas provenientes de las Lixiviaciones 1 y 2 respectivamente.

	Ag	Cu	Pb	Fe	Zn
% en Electroseparación 1	90.2	4.3	4.3	0.72	0.54
% en Electroseparación 2	90.5	4.4	4.4	0.52	0.08

Los datos de la Tabla 10, concuerdan con los valores de eficiencia de corriente para plata, alcanzados durante la Electroseparación 2, los cuales se encuentran graficados en la Figura 54, donde se tiene aproximadamente un 100 % de eficiencia después de los primeros 20 minutos, descendiendo lentamente a 65%, inclusive cuando la concentración de plata en solución es inferior a las 40 ppm. Los altos valores de eficiencia logrados durante los primeros minutos, los cuales son mayores a los mostrados en la Figura 37 (obtenidos a partir de una solución sintética), posiblemente estén relacionados con la mayor concentración de plata que se tiene al inicio de la Electrólisis 2, la cual se ubicó en 220 ppm, en lugar de las 100 ppm de plata que contienen las soluciones sintéticas empleadas.

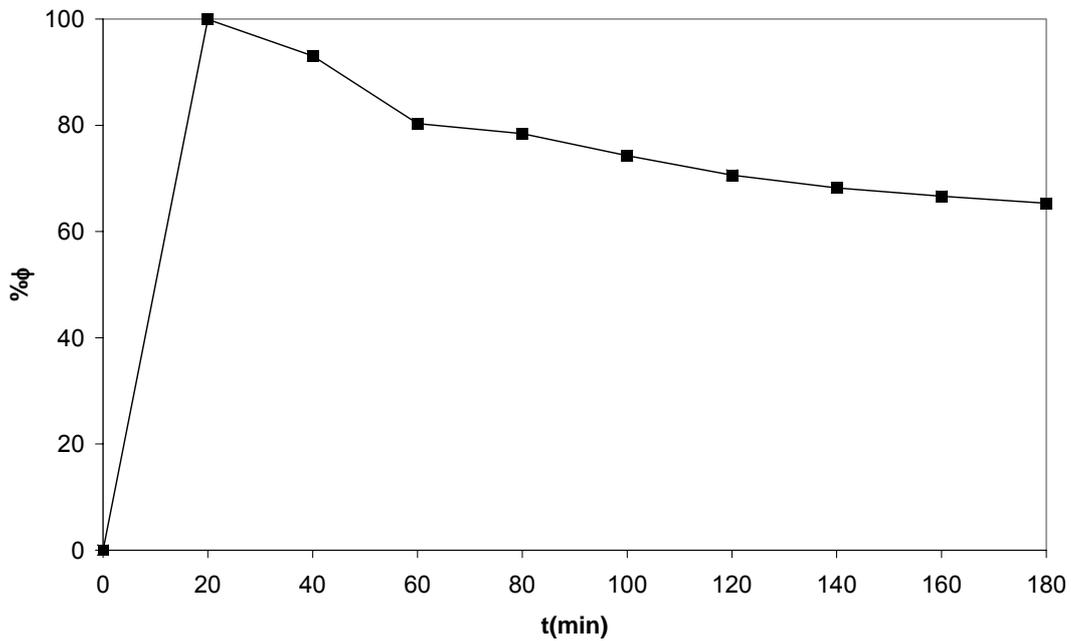


Figura 51. Eficiencia de corriente (calculada de acuerdo a la Ecuación 4) para el depósito de plata en la Electroseparación 2, en un cilindro de titanio con área de 90 cm², con la solución filtrada resultante de la Lixiviación 2.

Los valores de eficiencia de corriente, han sido útiles para comparar los resultados del presente trabajo, con lo reportado en la literatura para sistemas similares. Sin embargo, en la evaluación económica del electrodeposito de plata como método de separación, es de vital importancia conocer el consumo energético del sistema de electrólisis.

Este consumo se calcula mediante la Ecuación (17)

$$W = iE_{cel} \dots\dots\dots(17)$$

Donde

$$E_{cel} = iR_{cel} \dots\dots\dots(18)$$

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 (ver Apéndice A4).

De forma práctica, es posible medir el voltaje de celda E_{cel} , mediante un multímetro de alta impedancia. En este caso, se empleó un multímetro HP2500, durante la electroseparación 2, obteniéndose un valor que osciló en valores cercanos a 1.86 volts durante toda la electrólisis. Considerando que en este proceso, la corriente que se registrada alcanzó un valor máximo de 12 mA, se obtienen los datos mostrados en la Tabla 11. En la que, el consumo específico, es la energía requerida para depositar 1 Kg de plata. Considerando que la electrólisis tuvo una duración de 3 horas, en las cuales, la cantidad de plata depositada fue de 197 mg. Es importante mencionar que tanto en los experimentos sobre soluciones sintéticas, como en la electroseparación 2, los valores de corriente y voltaje de celda, fueron muy similares a los aquí mostrados, por lo que el consumo es prácticamente el mismo.

Tabla 11. Consumo de energía eléctrica en el proceso de Electroseparación 2

Potencia (W)	Consumo específico (Kwh/Kg)
0.0233	0.3389

La similitud entre las electrólisis a partir de soluciones sintéticas y de las provenientes de una lixiviación; la baja proporción de otros metales diferentes a la plata en el depósito obtenido; así como, los altos valores de eficiencia de corriente para el depósito de plata, indican que la presencia de otros iones metálicos afectan de manera poco apreciablemente la separación selectiva de plata. Así mismo, las condiciones energéticas en las que se llevó a cabo la Electroseparación, no modifican las propiedades lixiviantes de la SAT,

posibilitando la recirculación de la solución a la etapa de lixiviación, en la que se mantienen conversiones similares a las obtenidas a partir de una solución fresca.

De esta manera, es posible afirmar que se cumplió el objetivo propuesto, en este trabajo, lo cual fue logrado mediante los estudios sistemáticos, realizados a nivel termodinámico y cinético.

6 CONCLUSIONES

Las características propias de las soluciones lixiviantes de tiosulfato amoniacal para la obtención de plata, implican la formación de una cantidad considerable de especies químicas, así como la presencia de una concentración comparativamente alta de cobre, complicando tanto el proceso de lixiviación de plata, como la posterior separación de este metal, mediante cualquier técnica empleada actualmente.

En el análisis termodinámico realizado en el presente trabajo, se pone de manifiesto la alta sensibilidad del sistema de tiosulfato amoniacal, a los cambios en el pH, potencial y concentración de algunos componentes; además de que la similitud que existe en el comportamiento termodinámico de las especies de plata y de cobre, obligan a controlar con precisión cada una de las variables del sistema, para controlar las propiedades lixiviantes de la solución, así como para lograr separaciones eficientes (superiores al 60 % en eficiencia de corriente)

En el estudio llevado a cabo sobre un electrodo de titanio, se encontró que manteniendo el potencial en -285 mV vs NHE, es posible lograr separar selectivamente los iones Ag(I) . La variación de este valor puede ocasionar el codepósito plata-cobre, e incluso un depósito masivo de cobre, lo cual no sólo afecta la pureza del depósito de plata, sino que limita la recirculación de la solución a la etapa de lixiviación. Además, el poder de la solución de tiosulfato amoniacal para lixiviar plata, obliga a mantener un control preciso sobre el potencial aplicado, ya que en potenciales menos negativos que -285 mV, el depósito de plata es reoxidado, disminuyendo la eficiencia, a valores por debajo del 30%.

Manteniendo las condiciones descritas, se encontró que las características propias del reactor de placas paralelas tipo FM01-LC, no permiten separar selectivamente

la plata manteniendo eficiencias de corriente competitivas. Esto se debe a que en este tipo de reactores, es común que se presenten zonas con diferentes velocidades de flujo, lo cual es altamente nocivo en un sistema tan sensible a las variaciones de este parámetro, ya que en regímenes de flujo turbulento, se favorece la redisolución de la plata depositada. Por el contrario, en un reactor de electrodo móvil como el de cilindro rotatorio, es posible mantener una distribución uniforme de velocidades a lo largo del electrodo, con lo que las variaciones en las concentraciones locales, y por ende en el potencial, se minimizan, permitiendo alcanzar eficiencias de corriente superiores al 60%, las cuales son mayores a las reportadas en sistemas similares. Esto se logró al mantener la velocidad de rotación del electrodo de titanio en 100 rpm (10.47 s^{-1}), ya que a velocidades mayores, se favorece la transferencia de las especies de Cu(II) y Cu(I), promoviendo así la redisolución del depósito de plata.

En el estudio realizado sobre el RCE, se encontró que la reducción de Ag(I) a Ag⁰, se encuentra controlada por la transferencia de carga, en una reacción de primer orden.

En un punto muy importante de esta investigación, se llevaron a cabo procesos de lixiviación, para realizar electrólisis sobre soluciones reales. Se encontró que las soluciones sintéticas y reales se comportan de manera similar durante el proceso de electroseparación, lográndose eficiencias promedio de 80%. El depósito obtenido, presentó una proporción de 90% de plata, con cantidades debajo de 5% para cobre y plomo, y aun menores en el caso de hierro y cinc.

Finalmente, se demostró que después de realizar la electroseparación de plata, la solución lixivante puede ser recirculada en un nuevo proceso de lixiviación, obteniéndose rendimientos muy similares a los observados para una solución fresca; lo anterior es debido a que durante el proceso de electrodeposición, la capacidad lixivante de la solución permanece prácticamente sin cambios.

Líneas de investigación a futuro.

Los resultados alcanzados en el presente trabajo, demuestran que es posible separar selectivamente los iones Ag(I) a partir de soluciones lixiviantes reales de tiosulfato amoniacal, siempre y cuando se controlen con precisión las condiciones hidrodinámicas y de potencial sobre el electrodo de trabajo. Por esta razón, todos los experimentos se realizaron de forma potencioestática, La aplicación de esto a un desarrollo industrial, requerirá explorar las condiciones experimentales, en las que se pueda llevar a cabo la aplicación de una corriente constante, lo que representa un reto por lo complejo del sistema.

Por otra parte, al contar con los valores de las constantes de reacción aparentes, obtenidas en el estudio con el RCE, es posible modelar el sistema de reacción (RCE dentro de un circuito de recirculación) para construir curvas potencial vs tiempo, con el fin de optimizar el proceso de electroseparación selectiva.

APÉNDICE A1

Estudios de macroelectrólisis en un reactor de placas paralelas FM01-LC

Como se mencionó en la sección 5.3, la configuración del reactor es un punto de gran importancia en el diseño de un proceso electroquímico. Debido a ello, se analizó el comportamiento del depósito selectivo de plata en dos tipos de reactores: el de cilindro rotatorio (RCE) y el de placas paralelas tipo FM01-LC.

Para poder discernir, las características que cada configuración presenta, al realizar el electrodeposición de plata a partir de soluciones sintéticas de tiosulfato, se analizó el desempeño de un reactor tipo FM01-LC. Como electrodo de trabajo se empleó una placa de titanio de 64cm^2 de área superficial, y una placa de acero inoxidable tipo 304 con la misma área, como contraelectrodo.

Se realizaron tres electrólisis a potencial controlado, utilizando el sistema descrito en la Figura A1, en donde los compartimientos anódico y catódico fueron separados mediante una membrana catiónica de Nafion NX550. En cada experimento, se utilizó una solución 0.001 M AgNO_3 , $0.2\text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , 0.025 M EDTA y 0.6 M NH_3 , con pH 10.3. El flujo de esta solución hacia el compartimiento catódico, fue de 3.5 l min^{-1} . La solución auxiliar ($0.2\text{ M Na}_2\text{SO}_4$), se bombeó hacia el compartimiento anódico, con un flujo igual al del compartimiento catódico, para evitar deformaciones en la membrana.

Se calculó el número de Reynolds de acuerdo a la ecuación A1. El valor (2350) ubica al sistema en el régimen de flujo laminar.

$$\text{Re} = 2V_L d/v \quad [61] \quad (\text{A1})$$

Donde:

V_L = velocidad de la solución en el canal rectangular

d = altura de la sección transversal del canal rectangular (0.25cm)

ν = viscosidad cinemática de la solución ($0.011 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) [30]

Por otro lado, los potenciales de electrólisis, fueron elegidos de acuerdo al estudio previo de microelectrólisis, de manera que se pudieran analizar tres zonas energéticas (Tabla 1): con un depósito selectivo de plata (-285 mV), en la frontera del depósito selectivo de plata con el del codepósito plata-cobre (-335 mV) y la última en donde se encuentra el depósito masivo de cobre (-385 mV).

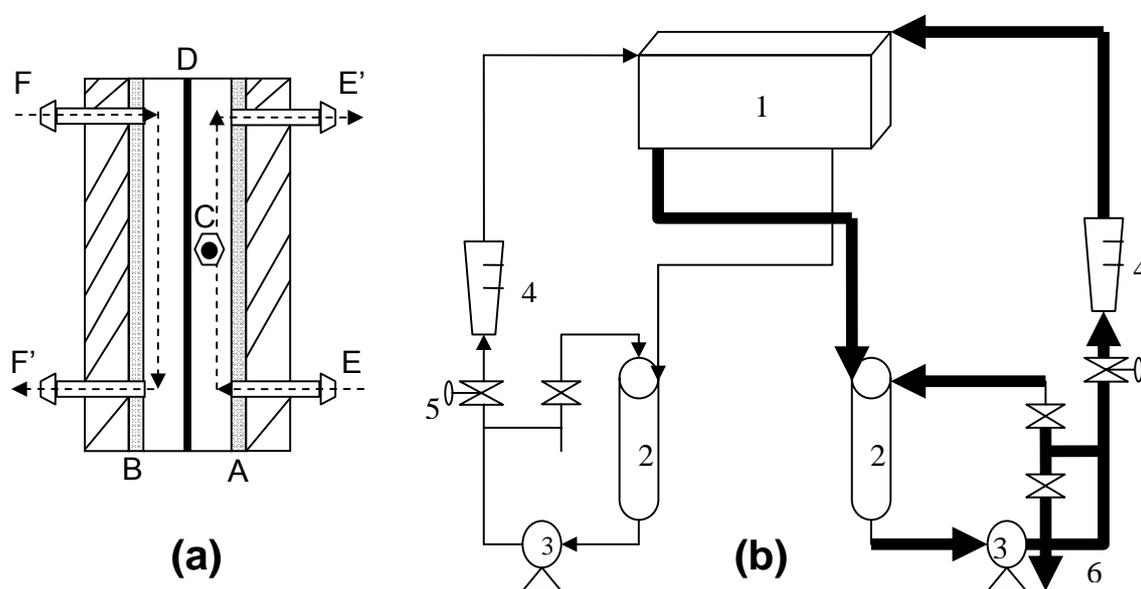


Figura A1, mostrada en la sección 4.3. Esquema del reactor FM01-LC: A)Placa de titanio. B)Placa de acero inoxidable tipo 304. C)Puerto para el electrodo de referencia. D)Membrana. E y E')Entrada y salida de la solución de trabajo al compartimiento catódico. F y F')Entrada y salida de la solución auxiliar al compartimiento anódico. 1)Reactor electroquímico FM01-LC con membrana catiónica. 2)Contenedores de las soluciones anódica y catódica. 3)Bombas centrífugas de 1/8 hp. 4) Rotámetros (0.5 a 4.0 lmin^{-1}). 5)Válvulas de aguja. 6) Puerto de muestreo.

Con el fin de corroborar las condiciones seleccionadas a través del estudio de microelectrólisis, se realizó el seguimiento de la concentración normalizada tanto de cobre (Figura A2), como de plata (Figura A3), en función del tiempo.

En los primeros minutos de las electrólisis realizadas a -285 y -335 mV (Figura A2 curvas a y b), no se aprecia un cambio apreciable en la concentración de cobre. Esto se debe a que en estos potenciales, no hay un depósito masivo de cobre. Sin embargo, después de 30 minutos la cantidad de cobre total comienza a descender, con tendencias similares en ambas curvas.

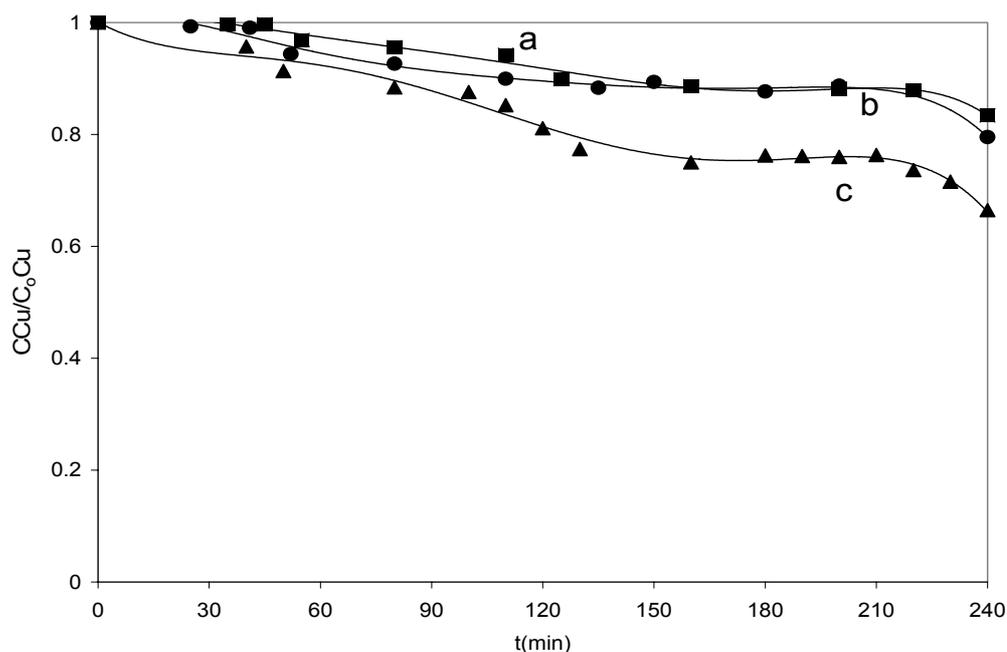
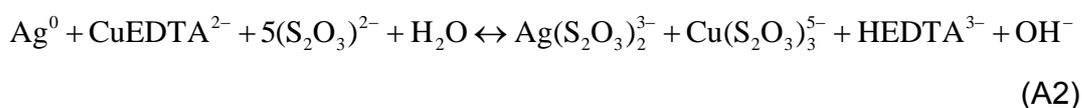


Figura A2. Cambio de la concentración normalizada de cobre, con respecto al tiempo, sobre una placa de titanio con un área de 64 cm^2 , con soluciones $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 , pH 10.3, para las tres diferentes electrólisis a potenciales constantes (mV): a) \bullet -285 , b) \blacksquare -335 , c) \blacktriangle -385 mV.

Por otro lado, cuando el potencial aplicado es de -385 mV (Figura A2c), el cobre disminuye prácticamente desde el comienzo del experimento, indicando que en este potencial se tiene el depósito masivo de cobre, corroborando lo predicho en el estudio de microelectrólisis. Sin embargo, tanto la plata como el cobre metálicos depositados pueden ser redisueltos (lixiviados) cuando se contactan con el complejo cúprico-EDTA, de acuerdo con las ecuaciones A2 y A3. A su vez, en las condiciones de la solución, dichas reacciones, además de la reducción del mismo complejo Cu(II)-EDTA , generarían la producción del ion hidroxilo, causando un cambio local de pH en la vecindad de la superficie del electrodo, lo cual provocaría la precipitación de Cu(I) de la solución en forma de óxido ó hidróxido.



Un análisis similar para el cambio de concentración de plata, (Figura A3), muestra que el descenso de plata en el potencial menos negativo (Figura A3, curva a), presenta ligeras variaciones durante los primeros 45 minutos. Posteriormente desciende, de forma apreciable; dicho descenso en la concentración de plata, se presenta en tiempos similares a la disminución de cobre, para la misma electrólisis (Figura A2, curva a). Es importante recordar que la concentración de cobre es más de cincuenta veces superior a la de plata, en el inicio de la electrólisis.

Es posible que las fluctuaciones en la concentración de plata durante el inicio del experimento a -285 mV, se deban a su depósito y posterior redisolución por la especie CuEDTA^{2-} . A tiempos mayores a 45 minutos, es posible que el depósito de plata haya modificado la superficie del electrodo, de tal forma que se favorece la reducción de los iones $\text{Ag}(\text{I})$.

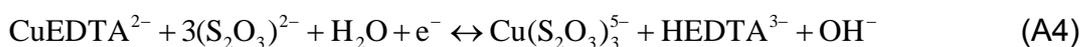
En la electrólisis a -335 mV, (Figura A3, curva b), son más notorias las variaciones de la concentración de plata en tiempos menores a 45 minutos. Posteriormente, se presenta un fenómeno parecido a lo observado en -285 mV, es decir, un descenso casi simultáneo de cobre (Figura A2 curva b) y plata (Figura A3, curva b), debido a la precipitación de especies de cobre, relacionada con cambio de pH interfacial.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el RCE (sección 5.3), la redisolución del depósito de plata, comienza a ser apreciable cuando el sistema entra en un régimen de flujo turbulento, debido a la acelerada transporte de la especie $\text{Cu}(\text{II})\text{-EDTA}$ hacia la superficie del electrodo. Considerando que el valor del Re , para el reactor FM01-LC, lo ubica en régimen laminar, la oxidación de la plata depositada, no debería ser notoria. Sin embargo, algunos estudios realizados sobre el

comportamiento hidrodinámico de los reactores de placas paralelas, indican que es posible la formación tanto de zonas estancadas, como de zonas turbulentas con formación de vórtices. La aparición de dichas zonas turbulentas, implica que existen áreas en las que el depósito formado, se está redisolviendo, resultando en una velocidad de desaparición de los iones Ag(I) menor y un comportamiento errático, como se puede apreciar en los primeros minutos de la la Figura A3 curva c.

El problema de las zonas del electrodo con diferentes velocidades del fluido, se puede resolver, ubicando al reactor en régimen turbulento, mediante el aumento de la velocidad de flujo y adicionando empaques promotores de turbulencia. Sin embargo, aplicar estas condiciones al sistema de tiosulfato amoniacal, favorecería aún más la reoxidación de plata, disminuyendo la eficiencia del proceso.

Por otro lado, en el experimento a -385 mV (Figura A2, curva c), el comportamiento es distinto a lo observado en los casos anteriores, debido a que el potencial aplicado es tan negativo, que se presenta el depósito de plata y cobre desde el inicio de la electrólisis, minimizando la posibilidad de reoxidar el depósito de cualquiera de estos metales. Sin embargo, por el mismo potencial tan negativo, se puede reducir sobre el electrodo cantidades apreciables del complejo Cu(II)-EDTA, aumentando el pH local y fomentando la precipitación del los hidróxido y óxidos de Cu(I).



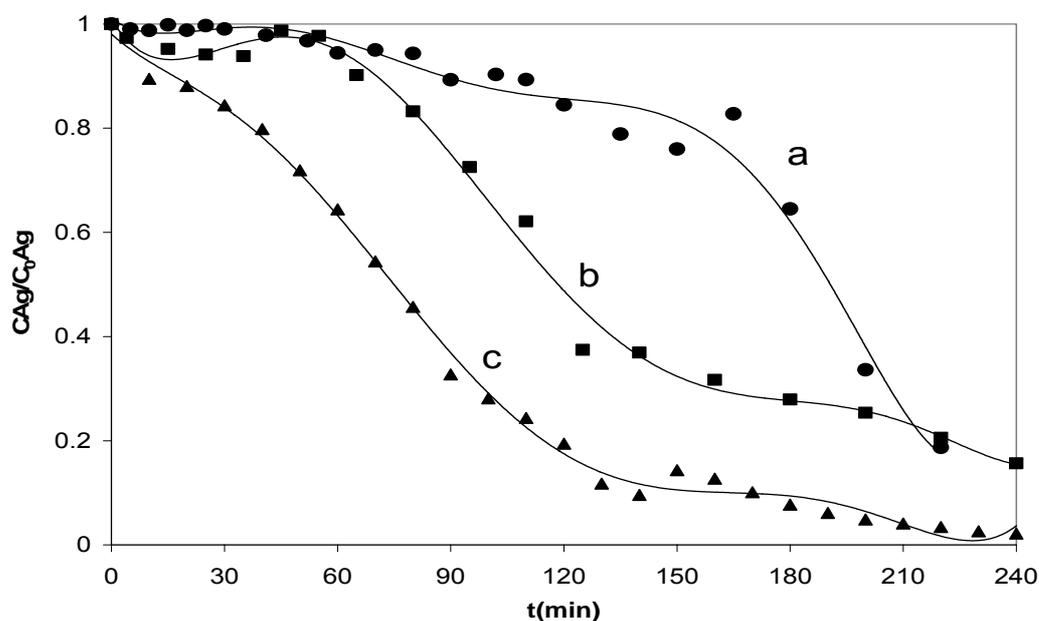


Figura A3. Cambio de la concentración normalizada de los iones Ag(I), con respecto al tiempo, sobre una placa de titanio con un área de 64 cm^2 , con soluciones $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 , pH 10.3, para las tres diferentes electrólisis a potenciales constantes (mV): a) ● -285, b) ■ -335, c) ▲ -385 mV.

El análisis del depósito obtenido al finalizar cada electrólisis, se encuentra en la Tabla A1, en la que se observa que las electrólisis a -285 y -335 mV, prácticamente todo el depósito corresponde a plata metálica, con una baja proporción de cobre. Por consiguiente, el descenso en la concentración de este último en las Figuras A2a y A2b, en efecto obedece a un proceso de precipitación química. Por el contrario, en la última electrólisis, se presenta una proporción de cobre más alta que la de plata, además de que el balance de masa, no corresponde al 100%, indicativo claro de que en este potencial, el óxido precipitado se adhiere al electrodo. Estos resultados, comprueban la certeza de las predicciones realizadas en el estudio de microelectrólisis.

Tabla A1. Análisis de los depósitos obtenidos después de cada electrólisis realizadas en el reactor FM01-LC sobre una solución 1×10^{-3} M AgNO_3 , 0.05 M de CuSO_4 , 0.025 M EDTA^{4-} , 0.6M NH_3 pH=10.3, con respecto al potencial de reducción aplicado.

Potencial aplicado (mV) vs NHE	%Ag total	%Cu total
-285	99	< 1
-335	93.5	5
-385	30	40

La eficiencia de corriente calculada para el depósito de plata a -285 mV (Figura A3a), muestra un máximo local de 10% después de un tiempo de 30 minutos. Posteriormente, el valor se incrementa paulatinamente, hasta que en 200 minutos, se observa un aumento significativo, alcanzando valores superiores a 15%; este aumento está relacionado con la aceleración en el cambio de concentración normalizada de plata a 180 minutos, tal como se observa en la Figura A3a.

Al calcular la eficiencia de corriente para el potencial de -335 mV (Figura A4b), se observa un comportamiento similar al de la Figura A4a durante los primeros minutos. Para explicar este fenómeno, es posible observar que el cambio de la concentración normalizada de plata a -335 mV en la Figura A3b, presenta un descenso durante los primeros 45 minutos, sin embargo después de este tiempo dicha concentración aumenta, indicativo de que el depósito formado está siendo redissuelto. Es posible que suceda lo mismo a -285 mV; sin embargo, debido a que en este potencial la disminución de la plata total en solución es menor, los efectos de redisolución no son apreciables en la Figura A3a, pero si se ven reflejados en la caída de la eficiencia de corriente en la Figura A4a.

Por otro lado, el cambio en la eficiencia para el depósito de plata a -385 mV (Figura A4c), muestra un máximo a 60 minutos, tiempo que corresponde con la aceleración en el cambio de la concentración normalizada de cobre (Figura A2c), por lo que la caída en la eficiencia de corriente para el depósito de plata obedece a que en este potencial, en el cual aparentemente se inhibe la reoxidación del depósito de plata, se favorece la reducción de cobre, como se observa en la Tabla A1

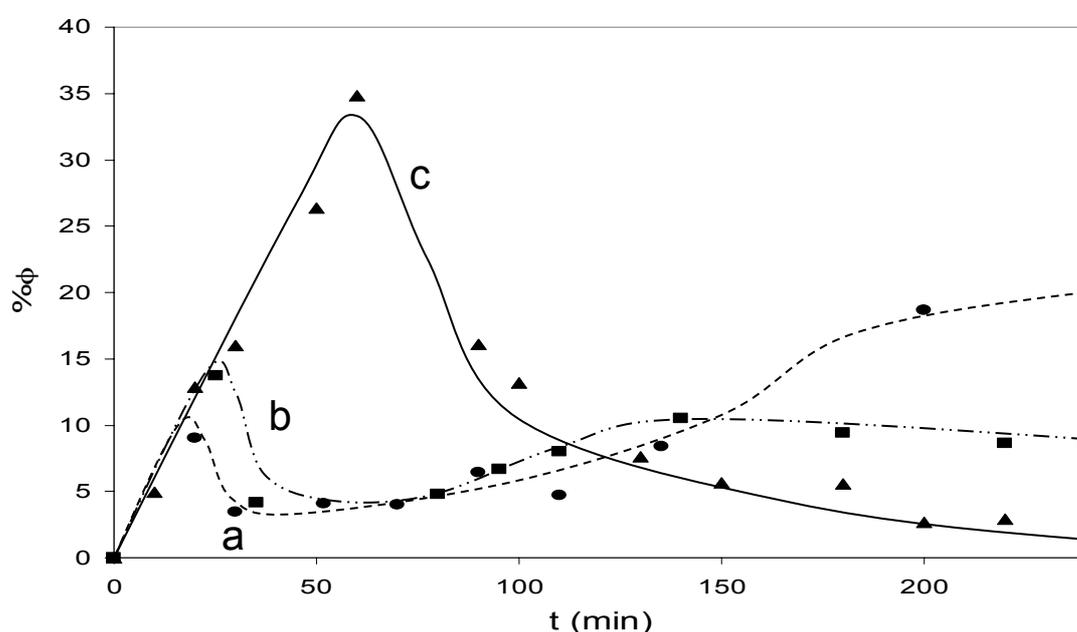


Figura A4. Porcentaje de eficiencia de corriente para el depósito de plata en el reactor FM01-LC, con respecto al tiempo, sobre una placa de titanio con un área de 64 cm^2 , en una solución $1 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, $0.2 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 M CuSO_4 , $0.025 \text{ M EDTA}^{4-}$, 0.6 M NH_3 , pH 10.3. para las tres diferentes electrólisis a potenciales constantes (mV): a) \bullet -285 b) \blacksquare -335 , c) \blacktriangle -385 .

De acuerdo con los datos obtenidos en el RCE, el proceso de reoxidación de plata, no debería presentarse en regímenes laminares, región en la que se ubicó el reactor FM01-LC. Sin embargo, los resultados mostrados en este apéndice, indican que el depósito de plata, está siendo redisuleto, debido a que en este tipo de reactores, se presenta la formación de zonas de turbulencia. Considerando la sensibilidad que el sistema de tiosulfato amoniacal presenta ante estos factores, la

configuración de electrodo móvil, provista por el RCE es la más adecuada, para desarrollar un proceso eficiente.

APÉNDICE A2

Balance macroscópico

Las transformaciones electroquímicas, se realizan en reactores heterogéneos, cuya configuración, se elige de acuerdo a diversos factores, como son:

- A) La búsqueda de diseños simples, de bajo costo de fabricación y, de baja frecuencia de mantenimiento.
- B) Altas velocidades de transporte de masa.
- C) Altos valores de eficiencia de corriente, y mínimo consumo de energía.

Por lo general, las conversiones que se alcanzan en los reactores electroquímicos, son relativamente bajas, por lo que regularmente se encuentran en sistemas por lotes. Sin embargo, un elevado volumen de la solución, obliga a modificar el sistema a uno por lotes con recirculación.

Por otro lado, en soluciones diluidas (cerca de 100 ppm de la especie de interés), es común obtener eficiencias entre 10 y 30% [40-42]. Las configuraciones que mejores resultados han presentado en el tratamiento de este tipo de soluciones, han sido la del reactor tipo filtro prensa, y la de cilindro rotatorio [31]. Ambas configuraciones, se pueden ubicar en un sistema por lotes con recirculación continua. En seguida se muestran los balances macroscópicos para cada reactor, en un sistema por lotes con recirculación.

A2.1 Reactor tipo filtro prensa.

Suposiciones básicas que involucran la derivación del balance macroscópico para un reactor tipo filtro prensa (Figura A5):

- a) Existe un flujo pistón ideal en el reactor.

- b) El reservorio es un sistema perfectamente mezclado.
- c) La propiedades físicas del electrolito son constantes tanto en el tiempo como en el espacio.
- d) La conversión en un paso en el reactor es despreciable con respecto al tiempo

Al plantear un balance en el reactor se obtiene

$$A_e \frac{\partial c}{\partial t}(t, x) = -Q \frac{\partial c}{\partial x}(t, x) - \mathfrak{R} A_e c(t, x) \dots\dots\dots(a1)$$

Donde,

A_e = Área del electrodo

\mathfrak{R} = Tasa de reacción

Q = flujo molar de la solución

Debido a que el cambio de concentración de las especies metálicas en solución en un solo paso en el reactor es despreciable en el tiempo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \dots\dots\dots(a2)$$

Con lo que la Ecuación (a1) se escribe como:

$$c_x = c_i^0 \exp\left(-\frac{\mathfrak{R} A_e x}{Q}\right) \dots\dots\dots(a3)$$

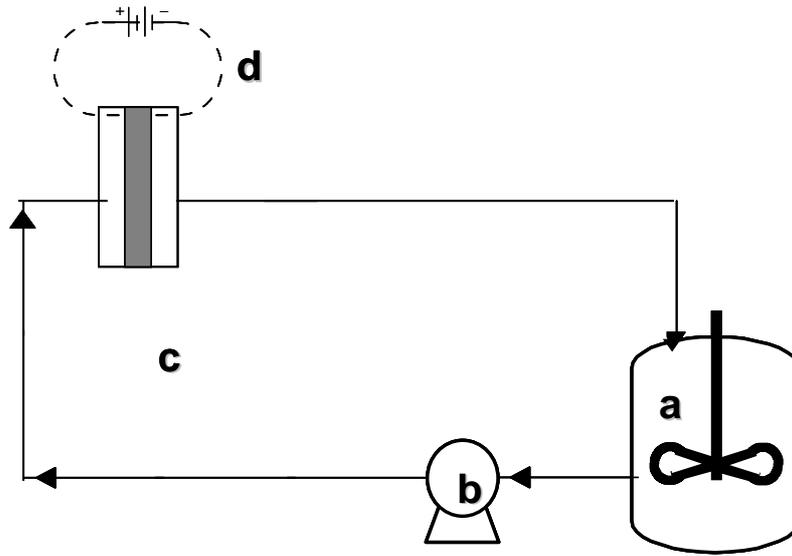


Figura A5. Esquema de un reactor tipo filtro prensa, en un sistema por lotes con recirculación continua. A)Tanque perfectamente mezclado. B)Reactor de placas paralelas.

Al integrar la Ecuación (a3), entre las concentraciones a la entrada y salida del reactor, se llega a:

$$c_0 = c_i \exp\left(-\frac{\mathfrak{R}A_e L}{Q}\right) \dots\dots\dots(a4)$$

Por otro lado, el balance para el reservorio se encuentra en la ecuación (a5):

$$V \frac{dc_i}{dt} = Q(c_0 - c_i) \dots\dots\dots(a5)$$

Donde V es el volumen de la solución. Sustituyendo c_0 de la Ecuación (a5) en (a4): $x = L$

$$V \frac{dc_i}{dt} = Qc_i \exp\left(-\frac{\mathfrak{R}A_e L}{Q}\right) - Qc_i \dots\dots\dots(a6)$$

Al integrar entre la concentración inicial c_i^0 , y la observada a un tiempo t c_i^t , se obtiene la Ecuación (a7).

$$\ln \frac{c_i(t)}{c_i^0} = -\frac{t}{\tau} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-\mathfrak{R}A_e L}{Q}\right) \right\} \dots\dots\dots(a7)$$

En la Ecuación (a7), se observa que el cambio del logaritmo de la concentración normalizada de la especie de interés, es lineal con respecto al tiempo. En esta relación lineal, la pendiente involucra el flujo molar, el volumen del reservorio, así como la tasa de reacción, la cual se puede expresar como:

$\mathfrak{R}_{Ag} = k_m C_{Ag}$, con k_m = constante de transferencia de masa, en caso de que la transformación electroquímica esté controlada por el transporte de masa. O bien como $\mathfrak{R} = kC^n$, si la transferencia de carga controla el proceso.

A2.2 Reactor con electrodo de cilindro rotatorio (RCE).

Suposiciones básicas que involucran la derivación del balance macroscópico para un reactor de cilindro rotatorio, dentro de un sistema de recirculación (Figura A6)

- a) Existe un flujo mezclado perfecto dentro del reactor, debido a la rotación de electrodo de trabajo
- b) El reservorio es un sistema perfectamente mezclado.
- c) La conversión en un paso en el reactor es despreciable con respecto al tiempo
- d) Las físicas del electrolito son constantes tanto en el tiempo como en el espacio.
- e) La conversión en un paso en el reactor es despreciable con respecto al tiempo

El balance para el reactor es:

$$Q(c_i - c_o) = \mathfrak{R}A_e c_o \dots\dots\dots(a8)$$

donde, c_o y c_i son las concentraciones a la entrada y salida del reactor, dependientes del tiempo

A_e = Área del electrodo

\mathfrak{R} = Tasa de reacción

Q = flujo molar de la solución

El balance para el resorvorio es el mismo que fue planteado en la Ecuación (a5)

$$V \frac{dc_o}{dt} = Q(c_o - c_i) \dots\dots\dots(a5)$$

Donde V es el volumen de la solución. Sustituyendo $(C_i - C_o)$ de la Ecuación (a8) en (a5):

$$V \frac{dc_o}{dt} = \mathfrak{R}A_e C_o \dots\dots\dots(a9)$$

Al integrar la Ecuación (a9), se llega a:

$$\text{Ln} \left(\frac{C_{Ag}}{C_{Ag}^0} \right) = \kappa t \dots\dots\dots(a10)$$

Donde $\kappa = \frac{A_e}{V_r} k$ para un control por reacción de primer orden, o bien $\kappa = \frac{A_e}{V} k_m$ en

caso de que el proceso se encuentre limitado por el transporte de masa.

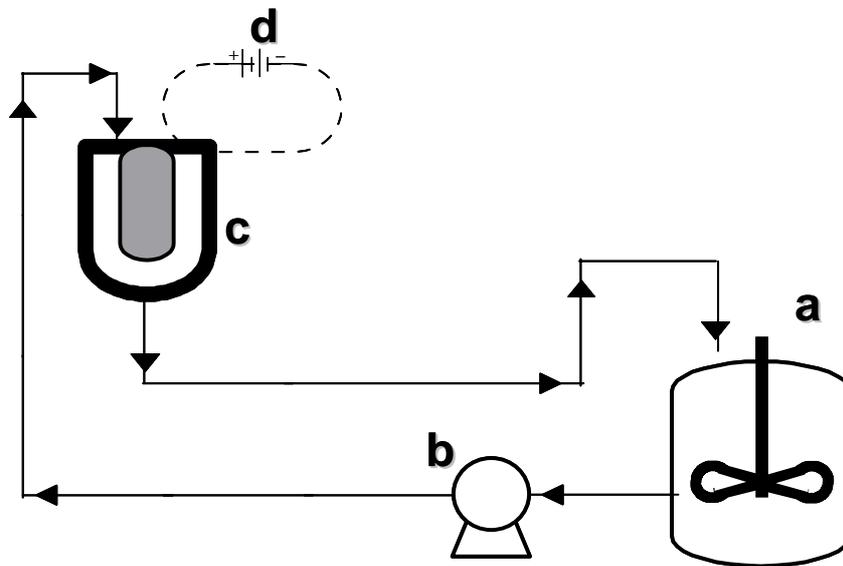


Figura A6. Esquema de un reactor de cilindro rotatorio, en un sistema por lotes con recirculación continua. a) Tanque perfectamente mezclado. b) Bomba peristáltica. c) Reactor de cilindro rotatorio con mezclado perfecto. d) Potenciostato

APÉNDICE A3

ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Esta técnica es ampliamente utilizada para determinar la concentración total un ión metálico en solución. Consiste en nebulizar la solución a analizar (analito), mediante un flujo de gas oxidante, en una mezcla preestablecida con un gas combustible. Esta mezcla es transportada hacia una llama, en donde se produce la atomización. En este punto, se evapora el disolvente, formando un aerosol molecular, finamente dividido. Estas moléculas se disocian, formando átomos, iones y electrones, además de moléculas propias de la interacción de los gases con los distintos componente de la muestra. Es por este motivo que una de las partes esenciales de esta técnica es la formación de la flama.

En este caso, se utilizó una mezcla de aire-acetileno, con lo que se alcanzan temperaturas entre 2100 y 2400 °C [59], y que es la recomendada por el fabricante para determinar plata, oro y cobre, entre otros.

Una vez atomizada la muestra, es bombardeada con un haz de luz (procedente de una lámpara de cátodo hueco), cuya longitud de onda se elige en función del elemento que se desea determinar. Con lo anterior, se mide la absorbancia de la muestra, la cual puede relacionarse con la concentración mediante una curva de calibración. En la Figura A7, se encuentra el diagrama general y simplificado de un espectrómetro de absorción atómica.

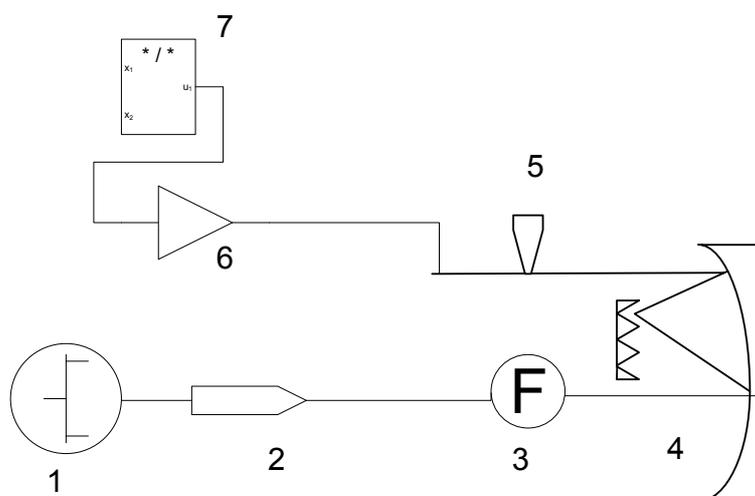


Figura A7. Diagrama simplificado de un espectrómetro de absorción atómica. 1) Fuente, 2) Lámpara, 3) Flama, 4) Monocromador, 5) Obturador, 6) Amplificador, 7) Registrador.

La determinación de las concentraciones de plata y cobre en solución, durante los experimentos de electrólisis, se realizaron mediante espectrometría de absorción atómica en un equipo Varian SpectrAA 220FS. Se tomaron muestras de 1 ml a intervalos de tiempo regulares. Estas fueron diluidas en 15 ml de agua desionizada, y a partir de esta dilución se midió la concentración total de cada metal en solución. En cada caso se empleó el método de integración de pico de absorbancia y se calibró el equipo con soluciones estándar de acuerdo a la tabla A2.

Tabla A2. Condiciones para la determinación las concentraciones totales de los inoes metálicos considerados.

	Au	Ag	Cu	Pb	Fe	Zn
Concentración de soluciones patrón (ppm)	1,2,3	4,8,12	100,200,300	2,4,6	5,10,20	1,2,3
Límite de detección (ppm)	0.1-3	0.5-12	10-300	0.2-6	0.5-20	0.1-3

En ningún caso se reportan interferencias (Varian) entre los metales analizados, por lo que no se requirió de ningún tratamiento previ6 a las determinaciones.

Para realizar la correcci6n por diluci6n y conocer la concentraci6n real en soluci6n, se emple6 la ecuaci6n de continuidad:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \dots\dots\dots(a11)$$

Donde :

C_1 =concentraci6n real (desconocida)

C_2 =concentraci6n medida a partir de la muestra diluida

V_1 =volumen de la muestra de la soluci6n real

V_2 =volumen total de la disoluci6n

APÉNDICE A4

VOLTAJE TOTAL DE LA CELDA DE ELECTROLÍTICA

El cálculo del consumo energético de la celda de electrolítica, depende de la corriente que pasa a través de la celda y del voltaje de celda. En la práctica, medir estos parámetros es sencillo, sin embargo, es necesario conocer las contribuciones que cada parte del sistema electroquímico tiene sobre el voltaje de celda, mostradas en la ecuación (a11).

$$E_{cel} = E_C - E_A - iR_{cel} - iR_{circ} \dots \dots \dots (a11)$$

Donde:

$$E_{An} = E^0 - \eta_{An} \text{ (diferencia de potencial en el ánodo)}$$

$$E_{CaT} = E^0 - \eta_{Cat} \text{ (diferencia de potencial en el cátodo)}$$

i = corriente que pasa a través de la celda

$$R_{cel} = iR_{cat} + iR_{mem} + iR_{anol} \text{ (resistencia en la celda)}$$

$$R_{circ} = iR_{circ}^{Cat} + iR_{circ}^{An} \text{ (resistencia en el circuito eléctrico)}$$

Arreglando (a11) se obtiene:

$$E_{cel} = -(iR_{circ}^{Cat}) - (E^0_{Cat} + \eta_{Cat}) - (iR_{Cato}) - (iR_{mem}) - (iR_{Anol}) - (E^0_{An} + \eta_{An}) - (iR_{An}^{circ}) \dots \dots \dots (a12)$$

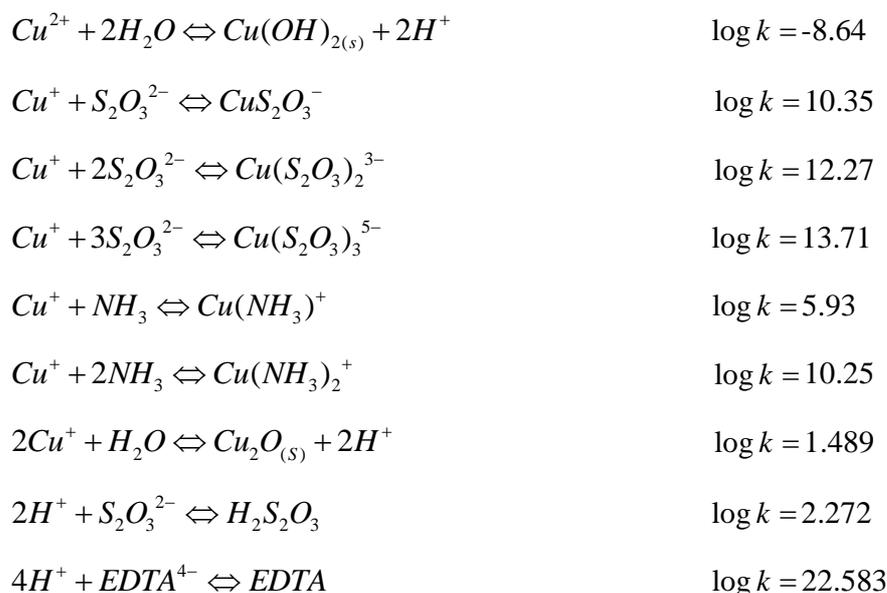
Se debe considerar que los resultados de esta investigación, se centran en el cátodo y el catolito, por lo que aun es necesario realizar estudios sobre el ánodo, anolito y membrana, para obtener consumos de energía menores.

APÉNDICE A5

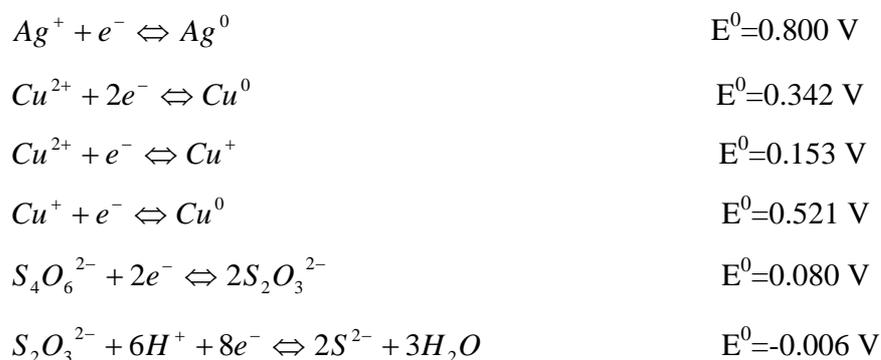
DATOS TERMODINÁMICOS

Algunas constantes termodinámicas, empleadas en el programa MEDUSA©, no contenidas en la base de datos HYDRA, se encuentran a continuación.

$Ag^+ + S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow Ag(S_2O_3)^-$	$\log k = 8.82$
$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$\log k = 13.5$
$Ag^+ + 3S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow Ag(S_2O_3)_3^{5-}$	$\log k = 14.2$
$Ag^+ + NH_3 \Leftrightarrow AgNH_3^+$	$\log k = 3.31$
$Ag^+ + 2NH_3 \Leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+$	$\log k = 7.20$
$Ag^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow AgEDTA^{3-}$	$\log k = 7.22$
$Ag^+ + H_2O \Leftrightarrow Ag(OH) + H^+$	$\log k = -12.0$
$Ag^+ + 2H_2O \Leftrightarrow Ag(OH)_2^- + 2H^+$	$\log k = -24.0$
$2Ag^+ + H_2O \Leftrightarrow Ag_2O_{(s)} + 2H^+$	$\log k = -12.58$
$Cu^{2+} + EDTA^{4-} \Leftrightarrow CuEDTA^{2-}$	$\log k = 18.78$
$Cu^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow CuNH_3^{2+}$	$\log k = 4.00$
$Cu^{2+} + 2NH_3 \Leftrightarrow Cu(NH_3)_2^{2+}$	$\log k = 7.39$
$Cu^{2+} + 3NH_3 \Leftrightarrow Cu(NH_3)_3^{2+}$	$\log k = 10.20$
$Cu^{2+} + 4NH_3 \Leftrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$	$\log k = 12.24$
$Cu^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Cu(OH)^+ + H^+$	$\log k = -2.69$
$Cu^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Cu(OH)_2 + 2H^+$	$\log k = -16.24$
$Cu^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Cu(OH)_3^- + 3H^+$	$\log k = -26.70$
$Cu^{2+} + 4H_2O \Leftrightarrow Cu(OH)_4^{2-} + 4H^+$	$\log k = -39.60$
$Cu^{2+} + H_2O \Leftrightarrow CuO_{(s)} + H^+$	$\log k = -7.675$



Los potenciales estándar de reducción (vs NHE), más importantes en el sistema $\text{Ag(I)/Ag}^0\text{-Cu(II)/Cu(I)/Cu}^0 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, se detallan a continuación [63]:



En la Tablas A3-A8, se encuentran los valores de Log K de formación, de las especies consideradas en la construcción de los diagramas mostrados en la Figuras 5-14, 25-27 y 29.

Es importante recordar que existe una relación entre el potencial estándar de un par redox, y el valor de la constante de formación, mediante las ecuaciones (a13) y (a14):

$$\Delta G = -RT \ln K \dots\dots\dots(a13)$$

$$\Delta G = -nFE^0 \dots\dots\dots(a14)$$

Con lo que

$$E^0 = \frac{2.303RT}{nF} \log K \dots\dots\dots(a15)$$

Tabla A3. Datos empleados en el diagrama del sistema Ag(I)-S₂O₃²⁻ (Figura 5)

Especie	LogK _(formación)
Ag(OH) ₂ ⁻	-24
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	13.5
Ag(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻	14.2
AgOH	-12
AgS ₂ O ₃ ⁻	8.95
H ₂ S ₂ O ₃	0.6
HS ₂ O ₃ ⁻	1.685
OH ⁻	-14
Ag ₂ O _(c)	-12.58

Tabla A4. Datos empleados en el diagrama del sistema Ag(I)-Cu(I)-S₂O₃²⁻ (Figuras 6 y 8)

Especie	LogK _(formación)
Ag(OH) ₂ ⁻	-24
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	13.5
Ag(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻	14.2
AgOH	-12
AgS ₂ O ₃ ⁻	8.8
Cu(OH) ₂ ⁻	-16.18

CuOH	-11.55
CuS ₂ O ₃ ⁻	10.35
Cu(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	12.27
Cu(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	13.71
H ₂ S ₂ O ₃	2.272
HS ₂ O ₃ ⁻	1.685
OH ⁻	-14
Ag ₂ O _(c)	-12.58
Cu ₂ O _(c)	1.55

Tabla A5. Datos empleados en el diagrama del sistema Ag(I)-Cu(I)-S₂O₃²⁻-NH₃-EDTA⁴⁻ (Figuras 7, 9, 25 y 26)

Especie	LogK _(formación)	Especie	LogK _(formación)
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	7.22	Cu(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻	13.71
Ag(OH) ₂ ⁻	-24	H ₂ EDTA ²⁻	17.221
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	13.5	H ₂ S ₂ O ₃	2.272
Ag(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻	14.2	H ₃ EDTA ⁻	20.359
Ag ₂ (EDTA) ²⁻	9.2	H ₄ EDTA	22.583
AgNH ₃ ⁺	3.31	H ₅ EDTA ⁺	24.083
AgOH	-12	H ₆ EDTA ²⁺	23.859
AgS ₂ O ₃ ⁻	8.8	HEDTA ³⁻	10.948
Cu(NH ₃) ₂ ⁺	10.5	HS ₂ O ₃ ⁻	1.685
Cu(OH) ₂ ⁻	-16.18	NH _{3(g)}	-1.77
CuNH ₃ ⁺	5.93	NH ₄ ⁺	9.237
CuNH ₃ OH	-2.8	OH ⁻	-14
CuOH	-11.55	Ag ₂ O _(c)	-12.58
CuS ₂ O ₃ ⁻	10.35	Cu ₂ O _(c)	1.55
Cu(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	12.27	H ₄ EDTA _(s)	26.1

Tabla A6. Datos empleados en el diagrama del sistema Cu(II)-S₂O₃²⁻-NH₃-EDTA⁴⁻ (Figuras 10 y 11)

Especie	LogK _(formación)	Especie	LogK _(formación)
Cu(EDTA) ²⁻	20.57	CuNH ₃ (OH) ₃ ⁻	-24.73
Cu(EDTA)OH ³⁻	8.5	CuNH ₃ ⁺²	4.05
Cu(H ₂ EDTA)	26.35	CuNH ₃ OH ⁺	-2.69
Cu(HEDTA) ⁻	24.12	CuOH ⁺	-7.96

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$	-11.33	$\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	17.221
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+2}$	7.45	H_3EDTA^-	20.359
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{+2}$	10.3	H_4EDTA	22.583
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{OH}^+$	1.55	H_5EDTA^+	24.083
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$	12.5	$\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$	23.859
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{OH}^+$	-12.42	HEDTA^{3-}	10.948
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	-16.24	$\text{NH}_3(\text{g})$	-1.77
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	-26.7	NH_4^+	9.237
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	-39.6	OH^-	-14
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	-10.35	$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{c})}$	-8.64
$\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$	-6.7	$\text{CuO}_{(\text{cr})}$	-7.675
$\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$	-21.1	$\text{H}_4\text{EDTA}_{(\text{s})}$	26.1

Tabla A7. Datos empleados en el diagrama del sistema $\text{Ag}(\text{II})\text{-Ag}(\text{I})\text{-Ag}^0\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-NH}_3\text{-EDTA}^{4-}$ (Figuras 12, 14, 15 y 27).

Especie	$\text{LogK}_{(\text{formación})}$	Especie	$\text{LogK}_{(\text{formación})}$
Ag^{2+}	-33.47	H_2O_2	-59.601
$\text{Ag}(\text{NH}_3)^{2+}$	7.22	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	2.272
$\text{Ag}(\text{OH})_2^-$	-24	H_3EDTA^-	20.359
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	13.5	H_4EDTA	22.583
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	14.2	H_5EDTA^+	24.083
AgNH_3^+	3.31	$\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$	23.859
AgOH	-12	HEDTA^{3-}	10.948
AgS_2O_3^-	8.8	HS_2O_3^-	1.685
H_2	-3.15	NH_4^+	9.237
$\text{H}_{2(\text{g})}$	0	$\text{Ag}_{(\text{c})}$	13.51
$\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	17.221		

Tabla A8. Datos empleados en el diagrama del sistema Cu(II)-Cu(I)-Cu⁰-S₂O₃²⁻-NH₃-EDTA⁴⁻ (Figuras 13,14,15 y 29).

Especie	LogK _(f)	Especie	LogK _(f)	Especie	LogK _(f)	Especie	LogK _(f)
Cu(EDTA) ²⁻	18.78	Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	-10.35	NH ₄ ⁺	9.237	S ₄ O ₆ ²⁻	2.705
Cu(H ₂ EDTA)	26.35	Cu ₂ OH ³⁺	-6.7	O ₂	-86.08	HS ⁻	14.397
Cu(HEDTA) ⁻	24.12	Cu ₃ (OH) ₄ ²⁺	-21.1	OH ⁻	-14	S ²⁻	-4.603
Cu(EDTA)OH ³⁻	8.5	CuNH ₃ (OH) ₃ ⁻	-24.73	Cu(OH) ₂ ⁻	-13.347	H ₂ S	21.391
Cu(NH ₃) ₂ (OH) ₂	-11.33	CuNH ₃ ⁺²	4.05	CuNH ₃ ⁺	8.763	S ²⁻	22.891
Cu(NH ₃) ₂ ⁺²	7.45	CuNH ₃ OH ⁺	-2.69	CuNH ₃ OH	0.033	S ₂ ²⁻	16.06
Cu(NH ₃) ₃ ⁺²	10.3	CuOH ⁺	-7.96	Cu(NH ₃) ₂ ⁺	13.333	S ₃ ²⁻	35.926
Cu(NH ₃) ₃ OH ⁺	1.55	H ₂	-3.15	CuOH	-8.717	S ₄ ²⁻	54.566
Cu(NH ₃) ₄ ⁺²	12.5	H ₂ EDTA ²⁻	17.221	CuS ₂ O ₃ ⁻	13.183	S ₅ ²⁻	70.978
Cu(NH ₃) ₄ OH ₊	-12.42	H ₃ EDTA ⁻	20.359	Cu(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	15.103	S ₆ ²⁻	87.226
Cu(OH) ₂	-16.24	H ₄ EDTA	22.583	Cu(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻	16.543	Cu(OH) _{2(c)}	-8.64
Cu(OH) ₃ ⁻	-26.7	H ₅ EDTA ⁺	24.083	S ₂ O ₈ ²⁻	-104.85	CuO _(cr)	-7.675
Cu(OH) ₄ ²⁻	-39.6	H ₆ EDTA ²⁺	23.859	HS ₂ O ₃ ⁻	1.685	Cu _(c)	11.395
Cu ⁺	2.833	HEDTA ³⁻	10.948	H ₂ S ₂ O ₃	0.6	Cu ₂ O _(c)	7.216
H _{2(g)}	0					S _(c)	16.542

REFERENCIAS

- 1) 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.
- 2) Navarro, P., Vargas, C., Villaroel, A., Alguacil, F. On the use of ammoniacal/ammonium thiosulphate for gold extraction from a concentrate, *Hydrometallurgy* 2002(65)37-42.
- 3) Alonso, A., Cervantes, A., Lapidus, G., Mendoza P., Ortiz, M. Diseño de una Planta para la Recuperación de Plata por Lixiviación con Tiosulfato, Extracción por Solventes y Electrólisis, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, UAM-I, México 2001.
- 4) Bargalló, M. La minería y la metalurgia en la América española durante la época colonial, México: FCE 1955.
- 5) Habashi, F. Textbook of Hydrometallurgy, 2nd Ed., Québec: Métallurgie Extractive Québec 1999.
- 6) Kenenneth, H. Fundamentals of aqueous metallurgy, Colorado: Society of mining, metallurgy and exploration 2002
- 7) Luna, R., Lapidus, G. Cyanidation Kinetics of Silver Sulfide, *Hydrometallurgy* 2000(56)171-188.
- 8) Viramontes, G., Medina, M., Lopez, A. The effect of cyanide and lead ions on the cementation rate, stoichiometry and morphology of silver in

-
- cementation from cyanide solutions with zinc powder, *Hydrometallurgy* 75(2005)193-205.
- 9) Fleming, C., *Hydrometallurgy of Precious Metals Recovery*, *Hydrometallurgy* 30(1992)127-162.
- 10) Tao, J., Yu-Zu, Y. Z., Yang-bin, Y., Zhu-chang, H., Influence of Copper Mineral on cyanide leaching of gold. *Journal of central South University of Technology*, 8(2001) 24-28. (acceso a través de www.springerlink.com)
- 11) Kojonen, K., Jhanson, B., Determination of refractory Gold distribution, by Microanalysis diagnostic leaching and image analysis, *Mineralogy and Petrology* 67(1999)1-19.
- 12) Tan, H. Fang, D., Luckey, G.C., van Deventer, J.S.J., The Behaviour of Carbonaceous matter in Cyanide Leaching of Gold. *Hydrometallurgy* 78(2005)226-235.
- 13) Breuer, P.L., Jeffrey, M.I., X. Dai, Leaching of Gold and Copper Minerals in Cyanide Deficient Copper Solutions. *Hydrometallurgy* 78(156)2005.
- 14) Berezowsky, R., Sefton, V., Recovery of Gold and Silver from Oxidation Leach Residues by Ammoniacal Thiosulfate Leaching. 108th AIME Annual Meeting; New Orleans, Louisiana, 1979.
- 15) Oropeza, M. T., Alternativas a la recuperación no Contaminante de plata: Disolución y Formación de Electrodepósito (Electrocristalización). Tesis de nivel Maestría (Posgrado en Química) Universidad Autónoma Metropolitana, Julio de 1990.

-
-
- 16) Tozawa, K., Umetsu, Y. Dissolution of Gold in Ammoniacal Thiosulphate Solution, 110th AIME Annual Meeting. 1981, Chicago Illinois.
- 17) Flett, D., Derry, R., Wilson, J. Chemical Study of Thiosulphate Leaching of Silver Sulphide, Transactions of the Institution of Mining metallurgy (Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy) 1983(92)C216-C223.
- 18) Briones, R., Lpidus, G.T., The Leaching of Silver Sulfide with the Thiosulfate–Ammonia–Cupric ion System, Hydrometallurgy 50(1998)243-260.
- 19) Senanayake, G., Role of Copper (II), Carbonate and Sulphite in Gold Leaching and Thiosulfate Degradation by oxygenated Alkaline non Ammoniacal Solutions, Minerals Engineering 18(2005)409-426.
- 20) Jefferey, M.I., Breuer, P.L., Choo, W.L., A Kinetic Study That Compares the Leaching of Gold in the Cyanide, Thiosulfate, and Chloride Systems, Metallurgical Materials transactions B. Vol 32
- 21) Alonso A., Estudio de la eficiencia de electrodeposición de plata a partir de soluciones amoniacaes de tiosulfato, en presencia de altas concentraciones de cobre, Tesis de Maestría, UAM Iztapalapa, 2004.
- 22) Gross, A.C., Dicinosky, G.W., Shaw, M.J., Hadadad, p.R. Leaching and Recovery of Gold Using Ammoniacal Thiosulfate Leach Liquors (a review), Hydrometallurgy 69(2003)1-21.
- 23) Armstrong, R.D., Todd, M. Atkinsons, J.W., Scotts, K. Electroseparation of Cobalt and Nickel from a Simulated Wastewater, journal of Applied Electrochemistry 27(1997)965-969

-
- 24) Eriksson, G., An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria, *Anal. Chim Acta*, 112(1979)375-383.
- 25) Puigdomenech, I., Chemical Equilibrium Software, www.kemi.kth.se/medusa/
- 26) Rojas-Hernández, A., Ramírez, M.T., González, I. Equilibria Among Condensed Phases and a Multi-component Solution Using the Concept of Generalized Species : Part I. Systems with Mixed Complexes *Analytica Chimica Acta*, 278(1993)321-333
- 27) Rojas-Hernández, A., Ramírez, M.T., González, I. Equilibria Among Condensed Phases and a Multi-component Solution Using the Concept of Generalized Species : Part II. Systems with Polynuclear Species *Analytica Chimica Acta*, 278(1993)335-347.
- 28) Reyes, V., Oropeza, M.T., González, I., Ponce-de-León, C. Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions, *Hydrometallurgy* 2002(65)187-203.
- 29) Hubin, A., Vereecken, Electrochemical reduction of silver thiosulphate complexes Part I: Thermodynamic aspects of solution composition, *J. Applied Electrochem.* 1994(24)239-244.
- 30) Hubin, A., Vereecken, Electrochemical reduction of silver thiosulphate complexes Part II: mechanism and kinetics, *J. Appl. Electrochem.* 1994(24)394-406.
- 31) Walsh, F.C., Pletcher, D. *Industrial Electrochemistry*. London: Chapman Hall, 1990. Cap. 7 pp 333-352

-
-
- 32)Walsh, F.C., A First Course in Electrochemistry. New York: The Electrochemical Consultancy, 1993. Cap 9, pp 295-318.
- 33) Nelissen, G., Van Den Bossche, B., Deconninck, J., Van Theemsche, A., Dan, C. Laminar and turbulent mass transfer simulations in a parallel plate reactor, *J. Appl. Electrochem.*, 2003(33)863-873.
- 34)Djati, A., Brahim, M., Legrand, J., Saidani, B. Entrance effect on mass transfer in a parallel plate electrochemical reactor, *J. Appl. Electrochem.*, 2001(31)833-837.
- 35)Chang, J., Hsu, F., Liao, M., Huang, C. A study of direct- and pulse-current chromium electroplating on rotating cylinder electrode (RCE) *Surface Science*, 2007(253)6829-6834.
- 36)Rivera, F., Nava J. Mass transport studies at rotating cylinder electrode (RCE): influence of using plates and concentric cylinder as counter electrode. *Electrochem. Acta* 2007(52)5868-5872.
- 37)Gabe, D., Wilcox, G., González-García, J., Walsh, F. The rotating cylinder electrode: its continued development and application. *J. Appl. Electrochem.* 1998(28)759-780.
- 38)Stavart, A., Leroy, C., Van Pierde, A. Potential use of carbon felt in Hydrometallurgy, *Minerals Engineering*, 1999(12)545-558.
- 39)Reyes, V., Oropeza, M.T., González, I., Ponce-de-León, C. Electrochemical recovery of silver from cyanide leaching solutions, *J. Appl. Electrochem.* 2002(32)473-479.

-
-
- 40) Walsh, F., Gabe, D. The application of rotating cylinder electrode reactor to metal recovery from industrial process liquors. Process safety and environmental protection (PSEP) 1990(68-B2)107-114.
- 41) Chatelut, M., Gobert, E., Vittori, O. Silver electrowinning from photographic fixing solutions using zirconium cathode. Hydrometallurgy 2000(54)79-90.
- 42) Robinson, D., Walsh, F. Silver removal from an X-Ray fixer solution by means of a potentiostatically-controlled rotating cylinder electrode. J. Photogr. Sci. 1994(42)182-192.
- 43) Alonso A, Lapidus G, González I. A strategy to determine the potential interval for selective silver electrodeposition from ammoniacal thiosulfate solutions. Hydrometallurgy 2007(85)144-153.
- 44) Mardare, A.I., Wick, A.D., Hassel, A.W., Microelectrochemical Lithography: A Method for Direct Writing on Surface Oxide, Electrochimica Acta 52(2007)7865-7869
- 45) Cabrera-Sierra, R., González I., Ávalos-Martínez, J. Vázquez, G., Pech, M., A New Approach to Describe the Passivity of Nickel and titanium Oxide, Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers, 2006 pp 325-330.
- 46) Pohl, M. Logowski, S., Kühn, C. Hessing, S., Unterwiesingberger, F. Formation of Titanium Oxide Coatings on Ni-Ti shape Memory Alloys by Selective Oxidation, Materials Science and Engineering, article in press (2007).

-
- 47) Huiltren, R., Orr, R.L., Anderson, P.D., Kelley, K.K., Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. New York: John Wiley and Sons, 1963.
- 48) Low, C.T., Roberts, E.P.L., Walsh, F.C., Numerical Simulation of the Current, Potential and concentration Distribution Along the Cathode of rotating Cylinder Hull Cell, *Electrochimica Acta* 52(2007)3831-3840
- 49) Low, C.T., Ponce de León, C., Walsh, F.C., The Rotating Cylinder Electrode (RCE) and its Application to the Electrodeposition of Metals, *Australian journal of Chemistry* 58(2005)246-262
- 50) Gabe, P.R., The Rotating Cylinder Electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 4(1997)91-108.
- 51) Gabe, P.R., Walsh F.C., Enhanced Mass Transfer at the Rotating Cylinder Electrode. I: Characterization of a Small Cylinder and Roughness Development in Solution of Constant Concentration, *Journal of Applied Electrochemistry*, 14(1984)565-572
- 52) Gabe, P.R., Walsh F.C., Enhanced Mass Transfer at the Rotating Cylinder Electrode. II: Development of Roughness for Solutions of Decreasing Concentration, *Journal of Applied Electrochemistry*, 14(1984)573-585
- 53) Gabe, P.R., Walsh F.C., Enhanced Mass Transfer at the Rotating Cylinder Electrode. III: Pilot and Production Plant Experience *Journal of Applied Electrochemistry*, 15(1985)807-824
- 54) Nava-Montes de Oca, J.L., Sosa, E., Ponce de León, C., Oropeza, M.T., Effectiveness Factors in an Electrochemical Reactor with Rotating Cylinder

Electrode for the Acid-Cupric/Copper Cathode Interference process,
Chemical Engineering Science 56(2001)2695-2702

55) Coeuret, F. Introducción a la Ingeniería Electroquímica, Barcelona: Editorial Reverté (1992). Cap 5 y 8.

56) Trinidad, P., Walsh, F.C., Hydrodynamic Behavior of the FM01-LC reactor,
Electrochimica Acta, 41(1995)493-502 .

57) Wragg, A.A., Leontaritis, A.A., Local Mass Transfer and Current Distribution on Baffled and Unbaffled parallel Plate Electrochemical Reactor. Chemical Engineering Journal, 66(1997)1-10

58) Walker A., Wragg A., The modeling of concentration-time relationships in recirculating electrochemical reactor systems, Electrochimica Acta 1997, vol 22 pp. 1129-1134.

59) Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. Principios de Análisis Instrumental, Madrid: McGraw-Hill, 1992. Cap 9 pp 219-230

60) Ismail, M.I., Electrochemical Reactors, Their Science and Technology, Part A, Fundamentals, Electrolysers, Batteries and Fuel Cells. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 1989. Cap 5 , pp. 101.

61) Hicks, M.T. Fedkiw, P.S., A model for Kolbe Electrolysis in Parallel Plate Reactor, Journal of Applied electrochemistry 28(1998)1157-1166

62) Spitzer, M., Bertazzoli, R., Selective Electrochemical Recovery of Gold and Silver from Cyanide Aqueous Effluents Using Titanium and Vitreous Carbon, Hydrometallurgy 74(2004)233-242

63)Milazzo, G., Caroli, S.tables of Standard Electrode Potentials, USA, John Wiley & Sons, Ltd. 1978. pp 22,36,239.

14026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

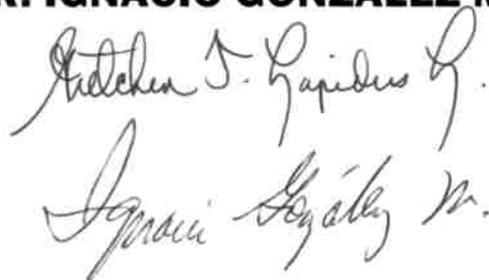
**ELECTROSEPARACIÓN SELECTIVA DE PLATA
A PARTIR DE SOLUCIONES AMONIACALES
DE TIOSULFATO**

TESIS QUE PRESENTA:
M.C. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GÓMEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

OCTUBRE 2007

ASESORES:

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE
DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ



Gretchen T. Lapidus G.
Ignacio González M.