

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-  
IZTAPALAPA.**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

*RECUPERACIÓN SELECTIVA DE “DORÉ” (Au-Ag)  
DE DISOLUCIONES PROVENIENTES DE LA  
LIXIVIACIÓN DE MINERALES, UTILIZANDO UN  
REACTOR ELECTROQUÍMICO FM01-LC.*

TESIS QUE PRESENTA EL  
**M.C. VICTOR ESTEBAN REYES CRUZ**  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**  
**AGOSTO 2002**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

Los resultados en este trabajo se encuentran descritos en:

1. V. E. Reyes, M. T. Oropeza, I. González and C. Ponce de León, “Electrochemical recovery of silver from cyanide leaching solutions”, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 473.
2. V. E. Reyes, M. T. Oropeza, I. González and C. Ponce de León, “ Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions”, *Hydrometallurgy*.  
(En prensa)
3. V. E. Reyes, M. T. Oropeza, I. González and C. Ponce de León, “Voltammetric evaluation of substrate influence on the cyanide oxidation catalyzed by copper ions”, *Hydrometallurgy*.  
(Sometido)
4. V. E. Reyes, M. T. Oropeza and I. González, Electrorecovery of Au-Ag from cyanide leaching solution using a FM01-LC reactor with RVC electrode- the influence of the mass transport on the codeposit.

(En preparación)

Esta tesis se realizó bajo la dirección de la Dr. Ignacio González Martínez, en el área de Electroquímica de la división de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa.

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

## AGRADECIMIENTOS

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

También quiero agradecer a la **Dra. Ma. Teresa Ramírez, Dr. José Sepúlveda Sánchez** y **M.I.Q. Rosa María Luna Sánchez** por su interés hacia este trabajo y por su valiosa ayuda en la construcción de diagramas Pourbaix, en el estudio morfológico de las superficies y en el estudio cuantitativos de las soluciones; así como las valiosas discusiones respecto a diverso temas de este trabajo.

Agradezco ampliamente a los miembros del jurado:

**Dra. Gretchen Lapidus (UAMI).**

**Dra. Mercedes T. Oropeza (UAMI).**

**Dr. Israel Rodríguez (UASLP).**

**Dr. Hugo Sánchez (UAMI).**

**Dr. Norberto Casillas (U. d G).**

**Dr. José A, Medina (U. d G)**

por sus comentarios y sugerencias hechos a este trabajo de tesis.

A mis amigos y profesores del Química por la amistad que siempre me brindaron. **Dr. Fernando Rojas, Dr. Antonio Campero, Dr. José Sepúlveda, Celso, María Luisa, Marcos, Tere, Manuel, Teresita, Carlos, Ignacio, Ulises, Rosa, Paty, Irma, Raquel, Isaura, Arístides, Martín, José Luis, Eliceo y Román.**

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

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

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

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

# INDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>I</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>V</b>
<b>INTRODUCCIÓN GENERAL</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES Y ALCANCES DE ESTE PROYECTO</b>	
<b>1.1.- Procesos hidrometalúrgicos para la extracción de metales preciosos.</b>	<b>3</b>
<b>1.2.- Procesos de separación que se llevan a cabo en la obtención de metales preciosos.</b>	<b>4</b>
<b>1.2.1.- Lixiviación con cianuros.</b>	<b>4</b>
<b>1.2.2.- Separación líquido/sólido.</b>	<b>5</b>
<b>1.2.3.- Separación de cobre.</b>	<b>6</b>
<b>1.2.4.- Adsorción en carbón activado.</b>	<b>6</b>
<b>1.2.5.- Resinas de Intercambio iónico.</b>	<b>7</b>
<b>1.2.6.- Cementación.</b>	<b>7</b>
<b>1.2.7.- Electrólisis.</b>	<b>8</b>
<b>1.3.- Alcances del Proceso de Electrólisis como alternativa en la separación y refinación de metales preciosos.</b>	<b>9</b>
<b>1.3.1.-Reacción Catódica como alternativa en la separación y refinación de metales preciosos.</b>	<b>12</b>
<b>1.3.1.1.-Transporte de masa.</b>	<b>13</b>
<b>1.3.1.2.-Capa límite de Difusión - Convección.</b>	<b>15</b>
<b>1.3.1.3.-Corriente límite de Difusión - Convección.</b>	<b>16</b>
<b>1.3.1.4.-Factores que afectan la recuperación de iones metálicos.</b>	<b>17</b>
<b>1.3.2.- Reacción Anódica en una celda de electrólisis.</b>	<b>19</b>

1.3.2.1.-Alternativa para la reacción anódica en el proceso de recuperación de oro y plata.	20
1.3.3.- Reactor Electroquímico para la recuperación de oro y plata.	21
1.4 Objetivos del proyecto.	26
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>
2.1.- PROCESO CATÓDICO: DEPÓSITO SELECTIVO DE ORO Y PLATA.	27
2.1.1.- Estrategia experimental.	27
2.1.2.- Parte experimental.	28
2.2.- EXPERIMENTOS DE MACROELECTRÓLISIS.	29
2.2.1.- Estrategia experimental.	29
2.2.2.- Parte experimental.	30
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>ANÁLISIS DE LOS PROCESOS DE ELECTRODEPÓSITO POR TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS.</b>
3.1.- Introducción.	37
3.2.- Estudio de especiación química para una solución que simula las condiciones de un baño de lixiviación con cianuros.	39
3.3.- Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas preparadas de Ag(I)-Cu(I), Au(I)-Cu(I) y Au(I)-Ag(I)-Cu(I).	42
3.3.1.-Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas preparadas con Ag(I) yCu(I).	42
3.3.1.1.-Influencia del potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ) durante el barrido catódico.	45
3.3.2.-Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas preparadas con Au(I) yCu(I).	50

3.3.2.1.-Influencia del potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ) durante el barrido catódico.	53
3.3.3.- Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas preparadas con Au(I), Ag(I) y Cu(I).	56
3.3.3.1- Influencia del potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ) durante el barrido catódico.	58
3.4.- Estudio de especiación química de la solución lixiviante industrial.	62
3.5.-Estudio voltamperométrico de una solución lixiviante industrial.	64
3.5.1.- Influencia del potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ) durante el barrido catódico.	64
3.6.- Conclusiones.	68
<b>CAPÍTULO 4 RECURACIÓN SELECTIVA DE “DORÉ” (Au-Ag) EN UN REACTOR FM01-LC.</b>	
4.1.- Introducción.	72
4.2.-Estudio de Macroelectrólisis a potencial controlado.	74
4.3.-Estudio de Macroelectrólisis a potencial controlado variando el área del electrodo de Carbón Vítreo Reticulado.	80
4.4.- Estudio de Macroelectrólisis a potencial controlado variando la velocidad de flujo de la solución lixiviante industrial del catolito.	83
4.5.- Caracterización del reactor electroquímico FM01-LC para el proceso de recuperación de “doré”.	87
4.5.1.- Determinación de las correlaciones experimentales con números ShSc-Re para el proceso de recuperación de “doré”, en el reactor FM01-LC.	91
4.6.- Estudio de Macroelectrólisis a corriente controlada.	95
4.7.- Evaluación de los parámetros: eficiencia de la corriente ( $\phi^e$ ), rendimiento espacio-tiempo ( $\rho_{ST}$ ) y consumo de energía ( $E_s$ ) asociados al reactor FM01-LC.	100
4.7.1.- Eficiencia de corriente $\phi^e$ .	100
4.7.2.- Consumo de energía ( $E_s$ ) y rendimiento espacio-tiempo ( $\rho_{ST}$ ).	104



<b>4.8.-Conclusiones.</b>	<b>107</b>
---------------------------	------------

<b>CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.</b>	<b>111</b>
---	------------

## **ANEXOS**

### **ANEXO A REACCIÓN ANÓDICA**

<b>A.1.- Antecedentes.</b>	<b>116</b>
<b>A.2.-Parte experimental.</b>	<b>118</b>
<b>A.3.-Resultados y discusión.</b>	<b>120</b>
<b>A.3.1.-Especiación química en la solución.</b>	<b>120</b>
<b>A.3.2.-Influencia del sustrato en la oxidación de CN<sup>-</sup>.</b>	<b>120</b>
<b>A.3.3.-Estudio voltamperométrico de la caracterización superficial de los tres materiales en estudio.</b>	<b>120</b>
<b>A.3.4.-Estudio voltamperométrico de la oxidación del cianuro catalizada por la presencia de ion Cu(I).</b>	<b>123</b>
<b>A.3.5.-Estudio voltamperométrico de la oxidación del cianuro catalizada por la presencia de ion Cu(I) variando las condiciones hidrodinámicas de la solución electrolítica.</b>	<b>125</b>
<b>A.3.6.-Estudio voltamperométrico de la oxidación de cianuros con y sin tensoactivo</b>	<b>128</b>
<b>A.3.6.1.-Evaluación de las propiedades electroactivas del tensoactivo Tritón 100X.</b>	<b>129</b>
<b>A.3.6.2.-La contribución del tensoactivo sobre las especies adsorbidas de cianuro.</b>	<b>129</b>
<b>A.3.6.3.-La contribución del tensoactivo sobre las especies adsorbidas de cobre, en la solución cianurada de cobre.</b>	<b>132</b>
<b>A.3.7.-Caracterización de los productos de la oxidación de CN<sup>-</sup>.</b>	<b>136</b>
<b>A.4.- Conclusiones.</b>	<b>139</b>

## ANEXO B

## FACTORES DE EVALUACIÓN

B.1.- Funcionamiento de celdas electroquímicas.	141
B.2.- Área activa del electrodo por unidad de volumen, $A_s$ .	143
B.3.-Hidrodinámica del electrolito.	144
B.4.-Tasa de conversión.	148
B.5.-Eficiencia de la corriente, $\phi^e$ .	148
B.6.-Rendimiento faradaico, $R_f$ .	149
B.7.-Rendimiento global del proceso, $\theta_p$ .	149
B.8.-Selectividad global, $S_p$ .	149
B.9.-Voltaje de la celda, $E_{cel}$ .	150
B.10.-Consumo de energía electrolítica, $E_s$ .	151
B.11.-Coeficiente de transporte de masa, $K_m$ .	152
B.12.-Espacio-tiempo, $\tau_{ST}$ y rendimiento espacio-tiempo, $\rho_{ST}$ .	153
B.13.- Espacio-velocidad, $s$ y Espacio-velocidad normalizado, $s_n$ .	155
B.14.- Energía volumétrica normalizada y potencia consumida.	157

## ANEXO C BARRIDO DE POTENCIAL CÍCLICOS Y BARRIDO A DIFERENTES POTENCIALES DE INVERSIÓN.

C.1.-Señales del barrido de potencial cíclico y del barrido a diferentes potenciales de inversión.	159
--	-----

## ANEXO D

## ABSORCIÓN ATÓMICA.

D.1.- Condiciones experimentales para la absorción atómica.	160
---	-----

## **ANEXO E ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DE SOLUCIONES PREPARADAS**

<b>E.1.-Estudio de especiación de oro en medio de cianuros, <math>[\text{CN}^-]=0.6\text{M}</math> y <math>[\text{Au(I)}]=10^{-4}\text{M}</math>.</b>	<b>162</b>
<b>E.2.-Estudio de especiación de plata en medio de cianuros, <math>[\text{CN}^-]=0.6\text{M}</math> y <math>[\text{Ag(I)}]=10^{-4}\text{M}</math>.</b>	<b>163</b>
<b>E.3.-Estudio de especiación de cobre en medio de cianuros, <math>[\text{CN}^-]=0.6\text{M}</math> y <math>[\text{Cu(I)}]=0.1\text{M}</math>.</b>	<b>165</b>

## **ANEXO F EVALUACIÓN DE LAS CARGAS $Q_a$ ASOCIADAS A LOS PICOS DE OXIDACIÓN.**

<b>F.1.- Procedimiento de evaluación de <math>Q_a</math>.</b>	<b>168</b>
---	------------

## **ANEXO G ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DE LA SOLUCION INDUSTRIAL**

<b>G.1.-Estudio de especiación de oro en medio de cianuros, <math>[\text{CN}^-]=0.025\text{M}</math> y <math>[\text{Au(I)}]=5.077 \times 10^{-6}\text{M}</math>.</b>	<b>169</b>
<b>G.2.-Estudio de especiación de plata en medio de cianuros, <math>[\text{CN}^-]=0.025\text{M}</math> y <math>[\text{Ag(I)}]=2.7811 \times 10^{-5}\text{M}</math>.</b>	<b>170</b>
<b>G.3.-Estudio de especiación de cobre en medio de cianuros, <math>[\text{CN}^-]=0.025\text{M}</math> y <math>[\text{Cu(I)}]=7.87 \times 10^{-3}\text{M}</math>.</b>	<b>171</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>174</b>

## RESUMEN

La explotación de minerales metálicos en México es una de las actividades que se ha llevado a cabo desde la época pre-colonial, es por ello que la mayoría de los depósitos minerales ricos en oro y plata han sido agotados. Actualmente, la industria hidrometalúrgica del país se enfrenta a la recuperación de metales preciosos a partir de yacimientos con muy bajos contenidos de oro y plata y altos contenidos de cobre. La recuperación de oro y plata a partir de la solución lixivante de estos minerales representa un aumento en el costo de inversión para la industria hidrometalúrgica, debido a que involucra un número mayor de etapas de proceso (separaciones previas), antes de llevar a cabo la cementación. En este trabajo se explora la posibilidad de utilizar un reactor electroquímico para poder recuperar oro y plata de este tipo de disoluciones, con el fin de disminuir el número de etapas de proceso.

En este trabajo de investigación se aborda la problemática mediante un estudio fundamental de los procesos involucrados en la obtención electroquímica de oro y plata, a partir de soluciones lixiviantes cianuradas, con bajos valores de dichos metales (del orden de 1 a 5 ppm) y una alta concentración de cobre (del orden de 500 ppm). Inicialmente, se estableció una metodología que permite la identificación del intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de oro y plata libres de cobre, sobre un electrodo de carbón vítreo (VC, por sus siglas en inglés).

La información obtenida en el estudio fundamental se aplicó en un reactor electroquímico FM01-LC (tipo filtro prensa por lotes, usado a nivel escala piloto) con un electrodo de carbón vítreo reticulado (RVC, por sus siglas en inglés), para verificar: por una parte, la recuperación selectiva de oro y plata (“doré”) en soluciones lixiviantes industriales; y por otra, establecer, a través de correlaciones adimensionales, las condiciones operacionales de dicho reactor. Se determinó que el incremento en el potencial, el área del electrodo de RVC y la velocidad lineal de flujo ( $v$ ) incrementan el porcentaje de recuperación selectiva del “doré” y que existe una dependencia del depósito selectivo de estos metales, con respecto al tiempo de electrólisis. Por otra parte, se observó que a pesar de tener la misma dimensión del electrodo de RVC de 60 ppp,

se tienen dos coeficientes  $a'$  (de la relación  $KmA_e$  vs  $v$ ) diferentes para el depósito del oro y de la plata. Esto indica que en proporción, el depósito de plata es aproximadamente 2.4 más importante que el depósito de oro en el “doré”, y por ello, la magnitud del coeficiente de transferencia de masa  $K_m$  depende de la composición del codepósito que se está formando. Las correlaciones experimentales de números adimensionales obtenidas en este trabajo pueden ser utilizadas para realizar el escalamiento industrial del proceso de recuperación selectiva de oro y plata.

Por otra parte, se estudió el comportamiento de la solución lixivante industrial, en el reactor FM01-LC, imponiendo una densidad de corriente de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  al electrodo de RVC, determinándose que es posible realizar la recuperación selectiva de “doré” a través de la imposición de una densidad de corriente controlada, eliminando así la inversión de un sistema de control de potencial.

Se realizó la evaluación de los parámetros de eficiencia de corriente  $\phi^e$ , consumo de energía  $E_s$  y rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$ . Se estableció que la eficiencia de corriente  $\phi^e$  no aumenta más de 0.199% para el oro y de 2.99% para la plata, debido a que una gran parte de la densidad de corriente que pasa por la celda, la consume la reducción del agua, la cual es una reacción secundaria de este proceso. Este tipo de rendimientos son los esperados para la recuperación de metales provenientes de disoluciones con muy bajas concentraciones. Los valores de eficiencia de la corriente ( $\phi^e$ ), consumo de energía  $E_s$  y el rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$  obtenidos en este trabajo sentarán las bases para realizar futuras comparaciones de diferentes configuraciones de reactores electroquímicos, que traten soluciones lixiviantes cianuradas industriales con bajas concentraciones de metales preciosos (del orden de 1ppm a 3 ppm).

## ABSTRACT

In Mexico, most of mineral deposits rich in gold and silver have been exhausted because its mining has been carried out since the pre-colonial period. Nowadays, the national industry recovers precious metals from deposits with very low contents of gold and silver and with high contents of copper. Gold and silver (“doré”) recovery from the leaching solutions of these minerals represents a high production cost because the different and costly separation processes are required before the cementation process. This research work describes the possibility of the direct electrochemical recovery of “doré” using an electrochemical reactor operating with the industrial leaching solutions without the previous separation process required in the cementation.

This research undertakes the aforementioned problem by a fundamental study of the processes involved in the electrochemical recovery of low concentrations (1 to 5 ppm) of gold and silver from cyanide leaching solutions, which contain a high concentration of copper (500 ppm). Firstly, a methodology was established to identify the potential range where gold and silver are selectively deposited without copper deposition on vitreous carbon (VC).

The information obtained from this fundamental study was applied to an electrochemical FM01-LC reactor (press type; flow-through, used in pilot scales) with a reticulated vitreous carbon (RVC) electrode, firstly to verify the selective recovery of gold and silver (“doré”) from industrial leaching solutions; and secondly, to establish the operational conditions of the reactor through dimensionless correlations. It was determined that the increase in the potential, RVC area and the lineal flow rate ( $v$ ) results in an increase in the selective recovery percentage of “doré”. A dependency of the selective deposit of the metals with respect to the electrolysis time was noted. On the other hand, two different coefficients  $a'$  (from  $K_m A_e$  vs  $v$  relationship) were observed for gold and silver, in spite of having the same RVC electrode dimension (60 ppi). This indicates that the silver deposit is 2.4 larger than the gold deposit on the “doré” codeposition and that is why the magnitude of the mass transfer coefficient  $K_m$ , depends on the forming codeposit

composition. The correlations presented in this work, can be used to realize the industrial scaling of the selective recovery process of gold and silver from cyanide leaching solutions.

Additionally, the behavior of the industrial leaching solution, with an imposed current density of  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$ , was studied in the FM01-LC reactor. It was determined that the selective recovery of “doré” is possible through the imposition of controlled current densities, avoiding the expensive systems for potential control.

Parameters such as current efficiency ( $\phi^e$ ), energy consumption ( $E_s$ ) and space-time yield ( $\rho_{ST}$ ), were evaluated. Results showed that the current efficiency ( $\phi^e$ ) is lower than 0.199% for gold and 2.99% for silver, due to a very important quantity of current density, passing through the cell, is consumed for the water reduction. These low efficiencies are commonly obtained in the electrochemical metal recovery from dilute solution of the corresponding metallic ions. Current efficiency, energy consumption and space-time yield values obtained in this work will serve as a comparison parameter for future researches on different electrochemical reactors processing industrial leaching solutions with low concentrations of precious metals (1 to 3 ppm).

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDADES
<b>A</b>	Área del electrodo	$\text{cm}^2$
<b>A<sub>e</sub></b>	Área específica del electrodo	$\text{cm}^2\text{cm}^{-3}$
<b>As</b>	Área activa del electrodo por UNIDADES de volumen	$\text{cm}^2\text{cm}^{-3}$
<b>C</b>	Concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución	$\text{mol l}^{-1}$
<b>C(0)</b>	Concentración de la especie electroactiva inicial	$\text{mol l}^{-1}$
<b>C(t)</b>	Concentración de la especie electroactiva en función del tiempo	$\text{mol l}^{-1}$
<b>C<sub>M</sub></b>	Concentración del metal	$\text{mol l}^{-1}$
<b>C<sub>M</sub><sup>n+</sup></b>	Concentración del catión	$\text{mol l}^{-1}$
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentración en la entrada de la celda	$\text{mol l}^{-1}$
<b>C<sub>s</sub></b>	Concentración en la salida de la celda	$\text{mol l}^{-1}$
<b>d<sub>e</sub></b>	Diámetro equivalente de un canal de sección rectangular	$\text{cm}^2$
<b>D</b>	Coefficiente de difusión	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
<b>D<sub>j</sub></b>	Coefficiente de difusión de la especie j	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
<b>E</b>	Potencial medido o aplicado	V
<b>E<sup>0</sup></b>	Potencial estándar	V
<b>E<sub>C</sub></b>	Potencial de equilibrio en el cátodo	V
<b>E<sub>A</sub></b>	Potencial de equilibrio en el ánodo	V
<b>E<sub>cel</sub></b>	Potencial de la celda	V
<b>E<sub>C</sub></b>	Potencial en el cátodo	V
<b>E<sub>A</sub></b>	Potencial en el ánodo	V
<b>E<sub>i=0</sub></b>	Potencial de corriente nula	V
<b>E<sub>S</sub></b>	Energía consumida durante la electrólisis	$\text{kWh mol}^{-1}$
<b>E<sub>-λ</sub></b>	Potencial de inversión catódico	V
<b>F</b>	Constante de Faraday	$\text{C mol}^{-1}$
<b>I<sub>lim</sub></b>	Corriente límite	A
<b>I</b>	Corriente	A



SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDADES
<b>j</b>	Densidad de corriente	$A\text{cm}^{-2}$
<b>k<sup>0</sup></b>	Constante de velocidad	$s^{-1}$
<b>K<sub>m</sub></b>	Coefficiente de transporte de masa	$\text{cm s}^{-1}$
<b>l</b>	Longitud	cm
<b>m</b>	Masa de la especie electroactiva	g
<b>m(0)</b>	Masa inicial del reactivo	g
<b>m(t)</b>	Masa del reactivo a un tiempo t	g
<b>m<sub>p</sub></b>	Masa del producto	g
<b>M</b>	Molaridad	$\text{mol l}^{-1}$
<b>M</b>	Peso molecular	$\text{g mol}^{-1}$
<b>n</b>	Número de electrones	adimensional
<b>N<sub>j</sub></b>	Flujo de la especie j en solución	$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
<b>q</b>	Carga eléctrica	C
<b>Q</b>	Gasto volumétrico	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
<b>R</b>	Resistencia	ohm
<b>R</b>	Constante de los gases ideales	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
<b>Re</b>	Número de Reynolds	adimensional
<b>R<sub>tot</sub></b>	Resistencia total	ohm
<b>R<sub>cel</sub></b>	Resistencia de la celda	ohm
<b>R<sub>circ</sub></b>	Resistencia del circuito eléctrico	ohm
<b>R<sub>cat</sub></b>	Resistencia del catolito	ohm
<b>R<sub>anol</sub></b>	Resistencia del anolito	ohm
<b>R<sub>cat</sub></b>	Resistencia de la membrana	ohm
<b>R<sub>f</sub></b>	Eficiencia de la corriente	adimensional
<b>Sh</b>	Número de Sherwood	adimensional

<b>SÍMBOLO</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>UNIDADES</b>
<b>Sc</b>	Número de Schmidt	adimensional
<b>Sp</b>	Selectividad global	adimensional
<b>S</b>	Ancho del electrodo	cm
<b>s</b>	Espacio-Velocidad	s <sup>-1</sup>
<b>s<sub>n</sub></b>	Espacio-Velocidad normalizado	s <sup>-1</sup>
<b>t</b>	Tiempo	s
<b>T</b>	Temperatura	K
<b>u<sub>j</sub></b>	Movilidad del ion j	cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<b>V<sub>e</sub></b>	Volumen del electrodo	cm <sup>3</sup>
<b>V<sub>m</sub></b>	Volumen molar	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
<b>V<sub>R</sub></b>	Volumen del electrolito	cm <sup>3</sup>
<b>X<sub>A</sub></b>	Tasa de conversión de la especie A	adimensional
<b>Z<sub>j</sub></b>	Carga de la especie j	adimensional

### Letras griegas

<b>SÍMBOLO</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>UNIDADES</b>
<b>β</b>	Coefficiente de transferencia de carga catódico	adimensional
<b>ε</b>	Porosidad del electrodo	adimensional
<b>ΔC<sub>j</sub></b>	Gradiente de concentración	mol l <sup>-1</sup>
<b>Δφ</b>	Gradiente de potencial	V
<b>φ<sup>e</sup></b>	Eficiencia de corriente	adimensional
<b>η</b>	Sobrepotencial	mV
<b>η<sub>C</sub></b>	Sobrepotencial catódico	mV
<b>η<sub>A</sub></b>	Sobrepotencial anódico	mV

<b>SÍMBOLO</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>UNIDADES</b>
$\nu$	Viscosidad cinemática de la solución	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$v$	Velocidad lineal del electrolito	$\text{m s}^{-1}$
$\rho$	Densidad	$\text{g l}^{-1}$
$\rho_{\text{ST}}$	Rendimiento espacio-tiempo	$\text{mol hm}^{-3}$
$\tau$	Tiempo de residencia	s
$\tau_{\text{ST}}$	Espacio-tiempo	s
$\delta_{\text{N}}$	Espesor de la capa de difusión	cm

### Abreviaturas

<b>EC Catalítico</b>	Electroquímico químico catalítico
<b>EDS</b>	Espectroscopia por dispersión de rayos X
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>ppp</b>	Poros por pulgada (entiéndase por pulgada cuadrada)
<b>RVC</b>	Carbón Vítreo Reticulado
<b>SEM</b>	Microscopio Electrónico de Barrido
<b>SCE</b>	Electrodo Saturado de Calomel
<b>VC</b>	Carbón Vítreo.

## INTRODUCCIÓN GENERAL

La industria minera por tradición es una de las principales actividades productivas en muchos países. En México, se cuenta con minas y plantas metalúrgicas de una elevada producción, que repercuten en el Producto Interno Bruto del país y cuya actividad está centrada principalmente en la explotación de minerales metálicos. Los metales principalmente explotados son Au, Ag, Pb, Zn, Cu y Fe como metales primarios; Bi, Sb, Cd y Mo como metales secundarios. Estos metales están principalmente en depósitos minerales donde los sulfuros metálicos son sus principales portadores **(1)**. En el territorio mexicano, los sulfuros metálicos que predominan en las mineralizaciones encontradas son: pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), calcopirita ( $\text{FeCuS}_2$ ), esfarelita ( $\text{ZnS}$ ) y acantita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) **(2)**.

Debido a que la explotación de minerales metálicos es una de las actividades más antiguas en el país, la mayoría de los depósitos minerales ricos (con altas concentraciones del metal de interés económico) han sido agotados. En la explotación minera actual los depósitos que se trabajan son de muy bajo contenido en metales base, constituyendo sólo el 5% del valor mineral **(2)**. Para el caso de los metales preciosos, como el oro, este problema es aún mayor, ya que las menas donde éste se encuentra en forma metálica, y en donde puede ser fácilmente extraído por el método convencional de cianuración, son cada vez más escasas o de baja ley ( $<3$  ppm Au).

En México existen minerales con bajo contenido de metales preciosos y un alto contenido en cobre (superando la concentración de oro y plata hasta por 100 veces). La recuperación de oro y plata a partir de la solución lixivante de estos minerales, por los métodos tradicionales de Cementación y Electrólisis, representa un aumento en el costo de inversión para la industria hidrometalúrgica, debido a que involucran un número mayor de etapas de proceso.

Actualmente, la utilización de procesos electroquímicos en la industria minero-metalúrgica responde únicamente a la necesidad de refinación de metales. Sin embargo, la electroquímica tiene más que ofrecer dentro de los procesos de separación, obtención, refinación y tratamiento de efluentes.

El principal problema que se presenta en la recuperación de metales preciosos, además de las bajas concentraciones de éstos, es la presencia de cobre en el producto final, lo cual disminuye el valor del oro y la plata recuperados. Ante este hecho, es indispensable elegir adecuadamente las condiciones del proceso, para eliminar en lo posible la interferencia de dicho metal. De esta manera, resulta de gran importancia aportar a la industria hidrometalúrgica, el desarrollo de una tecnología propia que optimice sus recursos y le permita realizar la recuperación de metales preciosos, a partir de minerales que contienen un alto porcentaje de cobre y bajos valores de oro y plata.

Hoy en día el proceso de electrólisis puede ser considerado como alternativa en la recuperación selectiva de oro y plata de soluciones limpias (libres de sólidos suspendidos) diluidas, gracias a la utilización de electrodos tridimensionales, que ofrecen altas relaciones de área/volumen, y a las innovaciones de diseño de promotores de turbulencia utilizados en los reactores electroquímicos.

La electrólisis involucra dos procesos electroquímicos: reacción catódica y reacción anódica, de las cuales es necesario conocer su alcance antes de proponer la utilización de un reactor electroquímico en la recuperación selectiva de oro y plata. Los estudios realizados en este campo son escasos y la parte fundamental no ha sido agotada **(3-6)**. Por otro lado, todavía no existe la tecnología adecuada para realizar la recuperación selectiva de oro y plata en soluciones lixiviantes, con bajo contenido de los mismos y alto contenido en cobre. En este trabajo de investigación se realiza un estudio sistemático fundamental de los procesos involucrados en la obtención electroquímica de oro y plata, a partir de soluciones lixiviantes cianuradas, con bajos valores de dichos metales. La información obtenida en estos estudios fundamentales es aplicada a un reactor electroquímico FM01-LC, para verificar la recuperación selectiva de oro y plata en soluciones lixiviantes industriales y establecer las condiciones operacionales de dicho reactor. Así mismo, se realiza la caracterización del reactor, a través de correlaciones adimensionales de los procesos de transporte convectivos de masa **(7-8)** y se evalúan los parámetros de eficiencia de corriente  $\phi^e$ , consumo de energía  $E_s$  y rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$ , para el proceso de recuperación de metales preciosos.

# CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES Y ALCANCES DE ESTE PROYECTO

## 1.1.- Procesos hidrometalúrgicos para la extracción de metales preciosos.

Mac Arthur y Forrest (1890) fueron los primeros en desarrollar un proceso hidrometalúrgico (lixiviación) para la extracción de Au y Ag basado en el uso de una solución cianurada alcalina (9). En los procesos hidrometalúrgicos, la disolución del mineral o metal, se lleva a cabo en presencia de un agente oxidante y un agente complejante que permiten mantener al catión de interés en solución. En particular, el proceso de lixiviación con cianuros ha sido utilizado por la industria hidrometalúrgica, para la extracción de oro y plata por más de 100 años (10-11); donde el cianuro actúa como agente complejante y el oxígeno como agente oxidante (9).

Recientemente, se han realizado varios trabajos (12-19) que utilizan sistemas lixiviantes de halogenuros ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ ), sistemas de lixiviación de tiourea, sistemas de lixiviación de tiosulfato y sistemas de lixiviación amoniacal; todos estos estudios son alternativas a la lixiviación con cianuro, ya que la toxicidad del cianuro es muy alta y las restricciones ambientales exigen un tratamiento de estas soluciones antes de desecharlas. Sin embargo, en la industria sigue predominando la lixiviación con cianuros por su alta selectividad y rendimiento.

La solución resultante de la lixiviación con cianuros contiene especies cianuradas de los metales que se encuentran en el mineral explotado. La cantidad de oro y plata que se encuentra en los minerales más comunes es de alrededor  $1\text{-}3 \text{ g ton}^{-1}$  de oro y  $200 \text{ g ton}^{-1}$  de plata; sin embargo, existen minerales con contenido bajo de éstos y un contenido alto en cobre (superando la concentración de oro y plata hasta por 100 veces). La recuperación de oro y plata a partir de una solución lixivante, con valores bajos de metales preciosos y contenido alto de cobre, representa

un mayor costo de inversión para la industria, debido a que involucra un número mayor de etapas de purificación. Lo descrito anteriormente muestra la importancia del desarrollo de la tecnología que resuelva las problemáticas actuales de la industria hidrometalúrgica.

Para poder desarrollar la tecnología que permita la recuperación de los metales preciosos, se deben analizar, primeramente, las etapas involucradas en el procesamiento de soluciones de lixiviación con cianuro de oro y plata.

## **1.2.- Procesos de separación que se llevan a cabo en la obtención de metales preciosos.**

### **1.2.1.- Lixiviación con cianuros.**

El oro y la plata presentes en el mineral son extraídos utilizando los procesos de lixiviación en tanques agitados y en terreros. El primero de estos procesos utiliza el mineral triturado y tiene la presencia de sólidos suspendidos (20). En la lixiviación por terreros, el mineral es amontonado y la solución cianurada es irrigada encima de éste, la solución resultante contiene usualmente bajos valores de metales preciosos y está libre de sólidos suspendidos.

En el proceso de lixiviación con cianuros por agitación, la solución es separada en dos partes: la solución concentrada con sólidos suspendidos y la solución limpia diluida; ambas son tratadas para quitar iones metálicos interferentes (como el cobre) y obtener una solución limpia concentrada de los metales preciosos. En el diagrama de la figura 1.2.1 se muestran las principales etapas de proceso que se siguen para la recuperación de oro y plata, a partir de soluciones lixiviantes cianuradas diluidas y concentradas en metales preciosos, con un alto contenido de cobre.

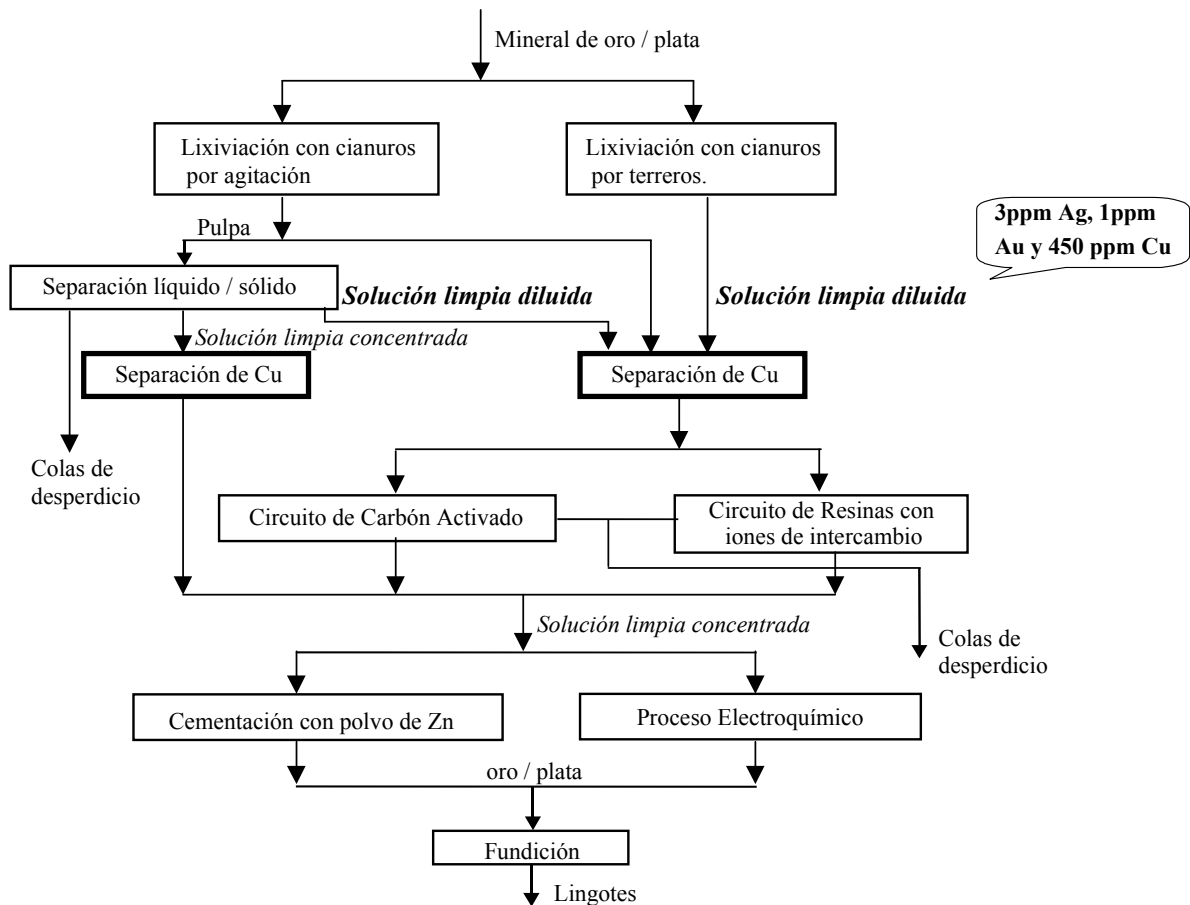


Figura 1.2.1 Esquema de las etapas de procesos de recuperación de oro y plata a partir de baños de lixiviación con cianuros de soluciones concentradas y diluidas de estos en presencia del ion interferente de cobre.

### 1.2.2.- Separación líquido/sólido.

La solución resultante del proceso de lixiviación por agitación, está sujeta a diluciones por lavado de agua, en plantas que emplean decantación en contracorriente continua; ó bien, a un sistema de filtros para la separación de líquido/sólido (20). Los sólidos son retirados como colas de desperdicio, y la solución lixivante limpia diluida ó concentrada en metales preciosos, es tratada para quitar iones metálicos interferentes como el cobre.



### **1.2.3.- Separación de cobre.**

La extracción de los iones cianurados de cobre de soluciones diluidas ó concentradas de metales preciosos, se realiza por un mecanismo de intercambio iónico utilizando resinas básicas fuertes, que contienen grupos funcionales de aminas cuaternarias **(20)**. Las unidades de proceso que se utilizan en este método son columnas de lecho fluidizado o reactores de tanque agitado; involucrando tres operaciones básicas: a) Carga, b) Elución y reactivación y c) Recuperación del cobre.

Después de la separación del cobre, la recuperación de oro y plata de la solución limpia concentrada de metales preciosos se lleva a cabo utilizando el proceso de cementación ó de electrólisis. Por otra parte, la solución limpia diluida y la solución concentrada de metales preciosos con sólidos suspendidos libres de cobre, son tratadas primeramente por los circuitos de carbón activado ó circuitos de resinas de intercambio iónico para obtener la solución limpia concentrada de metales preciosos, requerida en los procesos de cementación y de electrólisis **(11,20)**.

### **1.2.4.- Adsorción en carbón activado.**

Este proceso consiste en adsorber los complejos cianurados de oro y plata sobre carbón activado, para recuperar los metales preciosos, posteriormente se hace una elución (desorción de oro y plata del carbón activado, mediante una solución caliente de NaOH-NaCN) y se obtiene una solución limpia concentrada de metales preciosos. Este método es atractivo para el tratamiento de pulpas, las cuales presentan dificultad en la separación líquido-sólido **(20)**. El proceso de adsorción en carbón se realiza en columnas o en tanques, mediante 3 operaciones básicas:

**a) Carga:** Adsorción de oro y plata disueltos sobre carbón.

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

### **1.2.5.- Resinas de Intercambio iónico.**

La recuperación de metales de soluciones limpias diluidas es factible por este proceso; además se puede recuperar oro y plata a partir de pulpas, eliminando la etapa de filtración ó separación líquido/ sólido que se requiere antes de la recuperación o refinación. Las unidades de proceso que se utilizan en este método son columnas de lecho fluidizado o reactores de tanque agitado; involucrando también las 3 operaciones básicas que se realizan en la adsorción sobre carbón **(20)**. Una de las desventajas de este método es el alto costo de las resinas, sin embargo los costos de regeneración de éstas, son menores que los de la regeneración del carbón activado.

Las soluciones limpias concentradas de metales preciosos, resultantes de los circuitos de carbón activado y de resinas de intercambio iónico, son llevadas a los procesos de cementación ó de electrólisis para recuperar el oro y la plata (490-3690ppm).

### **1.2.6.- Cementación.**

Los iones Au(I) y Ag(I) de la solución limpia concentrada son reducidos mediante la adición de Zn metálico en polvo, quedando éste complejado por el cianuro. El proceso es extremadamente eficiente en la precipitación de oro y plata **(20)**. Por experiencia se sabe que este proceso presenta ciertos problemas como: pasivación del Zn metálico a bajas concentraciones de  $\text{CN}^-$ ; alto consumo de Zn en caso de pasivación; incremento en el consumo de Zn, al tener la presencia de los iones de cobre, níquel y cobalto; impurezas en el Au y Ag metálicas; disminución de la eficiencia hasta en un 20%, por la presencia de antimonio y arsénico; y la imposibilidad de tratar pulpas **(20)**.

El oro y la plata metálicos obtenidos del proceso de cementación son llevados finalmente al proceso de fundición donde se forma los lingotes de alta pureza de oro y plata.

### 1.2.7.- Electrólisis.

En el proceso electroquímico se lleva a cabo una transferencia de carga que tiene lugar en la interfase entre un conductor electrónico (metal) y un conductor iónico (solución). De esta forma las especies electroactivas, iones o moléculas, son oxidadas o reducidas sobre la superficie de un electrodo, el cual actúa como fuente o receptora de electrones **(21)**.

El proceso utilizado para la recuperación de oro y plata provenientes de un baño de lixiviación es el de depósito electroquímico (reducción). En este método se utilizan como unidades de proceso, reactores electroquímicos los cuales son generalmente de dos tipos 1) reactores de forma cilíndrica, donde los flujos de la solución son perpendiculares al flujo de corriente y 2) reactores de forma rectangular donde los flujos de la solución van paralelos al flujo de la corriente **(20)**.

La principal desventaja que presenta este proceso electroquímico es:

- ◆ Baja eficiencia de corriente con soluciones diluidas en celdas convencionales de electrodos planos, debido a que el proceso electroquímico se realiza en la interfase metal-solución y éste depende del área del electrodo. En el tipo de reactores que se utilizan convencionalmente, la eficiencia de recuperación de oro y plata decrece en concentraciones menores de 10 ppm (tanto para el oro, como para la plata) o en concentraciones arriba de 154 ppm (sólo para el oro) en solución **(20)**. En concentraciones abajo de 10 ppm de oro o plata, la eficiencia de recuperación decrece, debido a que se requiere un aumento en la transferencia de masa. En concentraciones

arriba de 154 ppm de oro, la eficiencia de recuperación decrece ya que las reacciones de reducción del oxígeno y de la plata, ocurren de manera simultánea (20).

El proceso de electrólisis sólo se ha utilizado en soluciones limpias concentradas, dado que presenta alta eficiencia de corriente. Sin embargo, en reactores convencionales de electrodos planos, con soluciones limpias diluidas, la eficiencia es baja (20,22). Algunos trabajos publicados mostraron que la utilización de electrodos porosos reduce o disminuye esta desventaja por medio del incremento del área específica y el uso de promotores de turbulencia, los cuales aumentan el coeficiente de transferencia de masa (23-28). Estos estudios permiten proponer al proceso de electrólisis como la alternativa más rentable en la recuperación de oro y plata, a partir de soluciones lixivantes con cianuro.

### **1.3.- Alcances del Proceso de Electrólisis como alternativa en la separación y refinación de metales preciosos.**

Actualmente, la utilización de procesos electroquímicos en la industria minero-metalúrgica responde únicamente a la necesidad de refinación de metales. Sin embargo, la electroquímica tiene más que ofrecer dentro de los procesos de separación, obtención, refinación y tratamiento de efluentes.

Los procesos electroquímicos en la hidrometalurgia presentan las siguientes ventajas:

- ◆ Se puede recuperar oro y plata a partir de soluciones concentradas en su estado más valioso (sin impurezas).

- ◆ Es eficiente para concentraciones altas de oro y plata.
- ◆ Fácil manipulación de soluciones líquidas.
- ◆ No requiere la adición de reactivos adicionales para realizar la reducción de oro y plata.
- ◆ El control de pH puede ser alcanzado electroquímicamente; los iones  $H^+$  son producidos durante la oxidación del agua y los iones  $OH^-$  durante la reducción de la misma. Tal control puede evitar algunas reacciones o promover la producción de productos no deseados (por ejemplo, la formación de HCN durante la reducción de cianatos).
- ◆ Se obtiene nuevamente iones de cianuro libres, los cuales pueden ser reutilizados en el proceso de lixiviación.
- ◆ La producción de lodos es minimizada.
- ◆ Bajos costos de operación.
- ◆ Transforman sustancias químicas para reutilizarlas o desecharlas cumpliendo normas ambientales. Este punto en particular se refiere a la alternativa que presenta la oxidación anódica (29-43).

Hoy en día, el proceso de electrólisis puede ser considerado como alternativa en la recuperación selectiva de oro y plata de soluciones limpias diluidas y/o concentradas, gracias a:

- ◆ El desarrollo de nuevos materiales para los electrodos de trabajo que disminuyen los consumos de energía y/o los problemas de corrosión.
- ◆ Diversas innovaciones propuestas en el tipo de geometría de electrodos y contenedores que optimizan la corriente y la distribución de potencial.

- ◆ Establecimiento de modelos de funcionamiento, con base a los descritos en la Ingeniería Electroquímica, de los balances de masa y carga acoplados.
- ◆ La utilización de electrodos tridimensionales que ofrecen altas relaciones de área/volumen.
- ◆ Las innovaciones de diseño de promotores de turbulencia utilizados en las unidades de proceso electroquímico.

*El principal problema que se presenta en la recuperación de metales preciosos, además de las bajas concentraciones de éstos, es la presencia de cobre en el producto final, lo cual reduce el valor del oro y la plata recuperados; por lo tanto, es indispensable elegir adecuadamente las condiciones del proceso para eliminar en lo posible la interferencia de dicho metal.*

El presente proyecto pretende aportar, a la industria hidrometalúrgica, el desarrollo de una tecnología que permita realizar la recuperación de metales preciosos, a partir de minerales que contienen un alto porcentaje de cobre y bajos valores de oro y plata. Así mismo, esta tecnología permitiría la recuperación de los metales preciosos sin la presencia de cobre, evitando las etapas de concentración de los mismos al trabajar tanto con soluciones concentradas como con soluciones diluidas. De esta forma, se evita la etapa de separación del cobre disuelto en la solución lixivante, con elementos costosos como las resinas de intercambio iónico.

Aunado a lo anterior, se pretende estudiar las condiciones operacionales y la metodología necesarias para llevar a cabo la recuperación selectiva de oro y plata en un reactor electroquímico. La electrólisis involucra dos procesos electroquímicos: reacción catódica y reacción anódica, siendo la reacción catódica la de mayor importancia en la recuperación de metales preciosos; aunque también es importante considerar las posibles reacciones

complementarias a la de reducción de oro y plata y cuya integración al proceso, permita optimizar los recursos de la industria (energía eléctrica, reactivos consumibles, agua, etc.).

Ante esta situación es necesario primeramente conocer el alcance de la reacción catódica, para después proponer la utilización de un reactor electroquímico en la recuperación de oro y plata.

### **1.3.1.-Reacción Catódica (Depósito) como alternativa en la separación y refinación de metales preciosos.**

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

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

### 1.3.1.1-Transporte de masa.

El movimiento de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo constituyen la base de los procesos electroquímicos. En la figura 1.3.1.1 se muestran los tres posibles pasos limitantes de un proceso electroquímico. Generalmente, se busca que todo el proceso esté controlado por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo, es decir por el transporte de masa, ya que de esta forma se alcanza una mayor conversión del reactivo, bajo ciertas condiciones hidrodinámicas. El transporte de masa es especialmente importante cuando la concentración de la especie electroactiva es baja y se requiere de una alta conversión del reactivo.

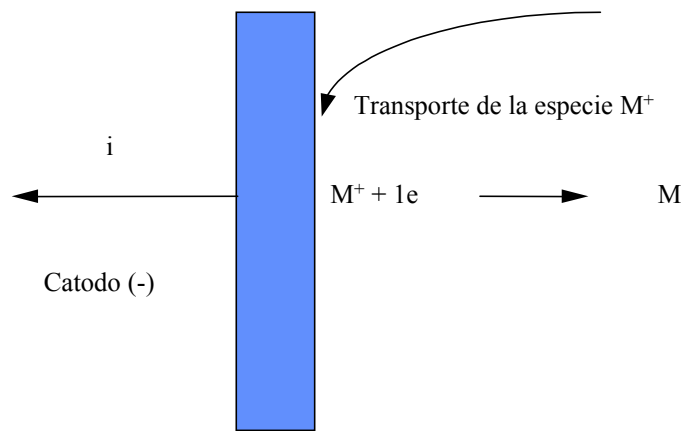


Fig. 1.3.1.1 Esquema de un proceso de depósito.

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

$$N_j = -Z_j u_j F C_j \nabla \Delta \phi - D_j \nabla C_j + v C_j \quad \text{Ec. 1.3.1.1}$$

Donde  $j$  es Ag(I), Au(I) o Cu(I).

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



electroquímico:

- ◆ Migración (primer término de la Ec. 1.3.1.1), es el movimiento de las especies cargadas debido a un gradiente de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo. Este es el mecanismo responsable del flujo de carga a través del electrolito. Es importante mencionar que los iones metálicos de este sistema son aniones, lo que implica que el flujo migratorio no contribuye al aumento de  $N_j$ , por el contrario lo disminuye. Sin embargo, se asume que existe un electrólito soporte que elimina este término en  $N_j$ .
- ◆ Difusión (segundo término de la Ec 1.3.1.1), es el movimiento de las especies debido a diferencias de concentración entre la interfase y la solución.
- ◆ Convección (tercer término de la Ec. 1.3.1.1), es el movimiento de la especie originado por un gradiente de velocidad. Hay dos tipos de convección: la natural, que es causada por diferencias de temperatura, presión ó la densidad, y la convección forzada en la cual se induce el movimiento del electrodo o del electrolito.

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

### 1.3.1.2.-Capa límite de Difusión - Convección.

Una combinación de convección-difusión puede producir una velocidad compleja, y perfiles de concentración cerca de la superficie del electrodo. Sin embargo, un modelo sencillo puede suponerse para entender este fenómeno. Este modelo, mostrado en la figura 1.3.1.2, asume que la capa de electrolito cerca de la superficie del electrodo puede ser dividida en dos zonas (figura A). Cerca de la superficie, una capa inmóvil (de grosor  $\delta_N$ ), donde sólo existe el transporte de masa por difusión, y fuera de esta capa para  $x \geq \delta_N$ , ocurre un transporte por convección. En la realidad, no hay tal demarcación entre difusión y convección a  $x=\delta_D$ . Más bien ocurre una transición gradual como se muestra en la figura B. Este comportamiento puede ser razonado al considerar una reacción controlada por transporte de masa puro, donde una serie de valores de corriente van de cero ( $I=0$ ) hasta un valor máximo de velocidad de reacción ( $I=I_{lim}$ ) como se ve en la figura C.

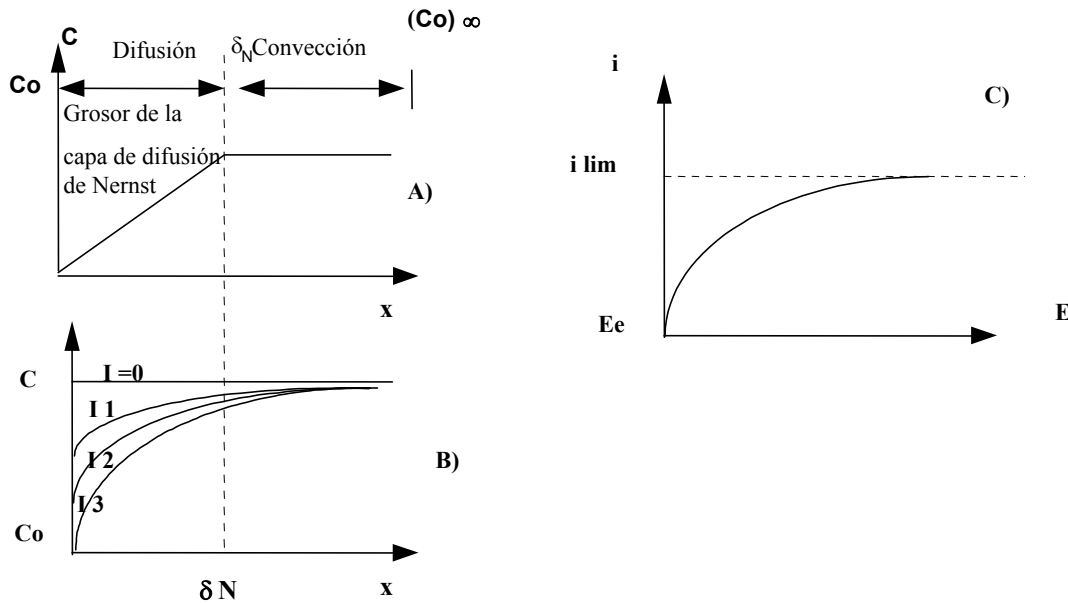


Figura 1.3.1.2 Modelo de la Capa límite de Difusión-Convección, para procesos electroquímicos que están limitados por transferencia de masa A) perfil de la capa de difusión de Nernst, B) perfiles de concentración a diferentes valores de corriente, C) curva I-E controlada por transporte de masa.

### 1.3.1.3.- Corriente límite de Difusión - Convección.

En la figura 1.3.1.3 se muestra la curva típica de corriente-potencial para un depósito metálico controlado por un transporte de masa. Donde se pueden distinguir tres zonas distintas en cuanto al tipo de control del proceso electroquímico.

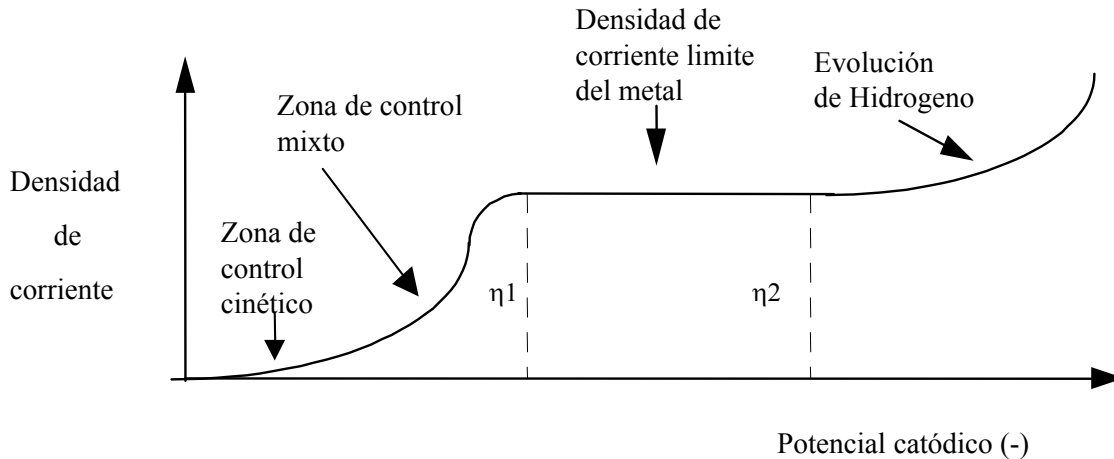


Figura 1.3.1.3 Curva típica de corriente vs potencial para un depósito metálico.

Inmediatamente al potencial de corriente cero la reacción está controlada por transferencia de carga; si el sobrepotencial es más negativo la densidad de corriente catódica aumentará exponencialmente. A medida que el potencial impuesto se hace más negativo, la concentración de la especie en la superficie disminuirá con respecto al seno de la solución y el transporte de masa se convierte en un proceso importante. La densidad de corriente continuará incrementándose conforme el potencial sea más negativo. Sin embargo, la relación entre densidad de corriente y el potencial ya no será exponencial. Con potenciales más negativos, la velocidad de transferencia de carga llega a ser más rápida comparada con la llegada de la especie a la superficie del electrodo. Entonces la concentración del reactante en la superficie cae hasta cero y la densidad de corriente es totalmente limitada por difusión ( $I_{lim}$ ). Consecuentemente, la corriente es independiente del

potencial en esta región y el transporte de masa en esta zona tendrá una fuerte dependencia de las condiciones hidrodinámicas de la solución. Así también a sobrepotenciales más negativos que  $\eta_2$ , ocurre la evolución de hidrógeno.

#### 1.3.1.4.-Factores que afectan la recuperación de iones metálicos.

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

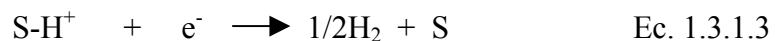
- ◆ **El potencial de reducción.** El equilibrio de un ion metálico en solución se encuentra determinado por la ecuación de Nernst ( $E_{M/M^{n+}} = E^0_{M/M^{n+}} + (RT/nF) \cdot \ln C_{M^{n+}}$ ) y es determinado por la estequiometría de la reacción de las especies metálicas presentes en la solución.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

$$j = -nFC_M^{n+} k^0 \exp \{ (-n\beta F/RT) * (E - E^0_{M/M^{n+}}) \} \quad \text{Ec. 1.3.1.2}$$

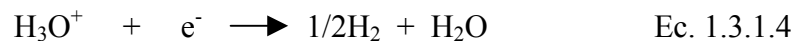
El depósito de la primera porción del metal en el electrodo inerte, se lleva a cabo a un potencial más negativo que el necesario para reducir el ion  $M^{n+}$  sobre un electrodo del mismo metal (M). Esta diferencia de potencial se conoce como sobrepotencial de electrocristalización y representa la energía necesaria para formar un núcleo estable. Para llevar a cabo un depósito selectivo de un metal  $M_1(I)/ M_1$  con respecto a otro metal  $M_2(I)/ M_2$ , es necesario que los potenciales estándares  $E^0$  de los procesos  $M_1$  y

$M_2$  sean diferentes por lo menos 180 mV (44). Sin embargo, debido a que los sobrepotenciales de electrocristalización son diferentes para cada metal, esta aproximación teórica no es aplicable, por lo que es necesario un estudio experimental que permita determinar la condición del depósito electroquímico selectivo.

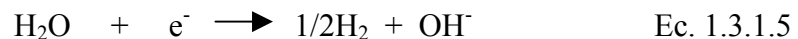
- ◆ **Reducción de oxígeno.** El oxígeno presente en la solución puede afectar la eficiencia del proceso de depósito, dependiendo de que tan negativo sea el potencial de reducción de las especies iónicas metálicas. En el laboratorio, el oxígeno disuelto es eliminado si se burbujea nitrógeno, aunque se debe considerar que a escala industrial este proceso no es factible. Conforme la concentración del metal en la solución disminuye, la interferencia debida a la reducción de oxígeno aumenta y es difícil obtener regiones bien definidas de corriente límite.
- ◆ **Reducción de agua.** Este proceso catódico es particularmente importante por que forma hidrógeno molecular en la superficie del cátodo, afectando la eficiencia del proceso de depósito. El mecanismo de la formación catódica de hidrógeno es función de la naturaleza del electrodo, de la composición de la disolución y de la temperatura. La reacción global de formación catódica de hidrógeno se puede escribir



En disolución acuosa, S representa una molécula de agua o un ion hidróxido, respectivamente, en medios ácido o básico. En el primer caso, la reacción que tiene lugar es



y en el segundo,



Esta última reacción, bajo determinadas condiciones, puede también producirse en medio ácido, cuando la densidad de corriente es muy alta.

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

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

*El alcance de esta parte de la tesis tiene como propósito desarrollar un estudio electroquímico sistemático que permita conocer las condiciones energéticas en las cuales se lleva a cabo el depósito selectivo de oro y plata sobre una superficie de VC en las condiciones de solución que asemejan a un baño de cianuración.*

### **1.3.2.- Reacción Anódica en una celda de electrólisis.**

En los procesos de la industria hidrometalúrgica se requiere que los ánodos tengan tres características: buena conductividad eléctrica, propiedades electrocatalíticas y buena estabilidad. La conductividad eléctrica es esencial para garantizar una buena eficiencia del consumo de energía. Las propiedades catalíticas del material son necesarias para mejorar el rendimiento del producto resultante de la oxidación. La estabilidad térmica, es por lo tanto una propiedad importante por que el deterioro del electrodo y la corrosión pueden causar: tanto contaminaciones en el producto; como, incrementos en los consumos de energía de material y de los costos de mano de obra, debido a la necesidad del un mantenimiento periódico.

### 1.3.2.1.- Alternativa para la reacción anódica en el proceso de recuperación de oro y plata.

Se han propuesto procesos alternativos de lixiviación con el objeto de evitar la utilización de iones cianuro durante la lixiviación de metales preciosos (12-19), los cuales fueron mencionados anteriormente. Sin embargo, el cianuro sigue siendo un agente complejante cuya selectividad con oro y plata, garantiza la rentabilidad de los procesos de extracción. Por otro lado, la industria hidrometalúrgica tiene soluciones cianuradas que no pueden ser reutilizadas, debido a la disminución de la actividad complejante del ión cianuro (por encontrarse generalmente acomplejado con Zn(II) proveniente del proceso de cementación). Ante esta situación, la destrucción del cianuro disuelto en agua, es uno de los procesos más atractivos para la industria que maneja soluciones poco rentables, ya que como se mencionó anteriormente, la toxicidad de este ion es muy alta y las restricciones ambientales exigen un tratamiento de estas soluciones antes de desecharlas.

La adición de HClO ó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son algunos de los procesos de oxidación más conocidos para eliminar cianuro de una disolución, dando como producto el ion cianato, CNO<sup>-</sup> (45-46). El tratamiento con peróxido de hidrógeno es más eficiente en presencia del catalizador heterogéneo Ru/MgO, pero tiende a producir reacciones explosivas (47). La velocidad de conversión de cianuro en este proceso depende de la temperatura, el pH y la relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CN<sup>-</sup>; los valores óptimos encontrados para llevar a cabo la oxidación de cianuros mediante el proceso catalizado de peróxido de hidrógeno son: relación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CN<sup>-</sup> de 1.2 a pH 7 y una temperatura de 18<sup>0</sup>C.

La oxidación electroquímica catalizada de cianuros por iones Cu(I) directamente sobre el electrodo representa una alternativa atractiva con respecto a los procesos químicos, debido a que en ella no se forman componentes volátiles tóxicos, como los que pueden ser formados durante el método de clorinación alcalina (34). El proceso es simple y no involucra peligro por que no se

tienen la reacción explosiva que se produce por el proceso catalizado de peróxido de hidrógeno. Además, las soluciones concentradas de cianuro (mayores a 100 ppm) pueden ser tratadas de forma más económica **(39)** por la oxidación electroquímica, al no tener bajas eficiencias de corriente como las que se tienen en una solución diluida.

*En esta parte la tesis se pretende determinar las condiciones energéticas superficiales necesarias para llevar a cabo la oxidación de cianuro, el material del electrodo más adecuado y los productos resultantes de esta reacción, el trabajo realizado a este respecto se presenta en el anexo A con el fin de dar continuidad al planteamiento principal de la recuperación selectiva de oro y plata.*

### **1.3.3.- Reactor Electroquímico para la recuperación de oro y plata.**

La Ingeniería Electroquímica, o ciencia y tecnología de los procesos electroquímicos, surge como una rama de la Ingeniería Química a principios de los años setenta y desde entonces constituye una disciplina plenamente establecida. Su principal objetivo está centrado en el reactor electroquímico, tratando de dar al ingeniero de diseño los elementos necesarios para el dimensionamiento de los reactores electroquímicos o para la adaptación de reactores existentes a una operación específica.

Los reactores electroquímicos han jugado un papel importante en el avance tecnológico durante los últimos 30 años. Se han desarrollado diferentes reactores tipo filtro prensa para diversos procesos industriales, dentro de los cuales se encuentran el reactor ElectroCell AB, el reactor FM01-LC y el reactor FM21, el primero de estos reactores se utiliza para estudios a nivel laboratorio, el siguiente se utiliza en estudios a nivel planta piloto y el tercero es utilizado en



escala industrial, principalmente para la producción de cloro-sosa **(8)**. Las denominaciones y siglas utilizadas para identificar cada uno de los reactores han sido fijadas por los fabricantes de éstos y hasta ahora no tenemos una idea de su significado; sin embargo, son utilizadas comúnmente en la literatura técnica y científica

El uso de un reactor electroquímico como una alternativa para la recuperación de metales, puede competir con los métodos tradicionales, sólo si éste puede ofrecer una alta eficiencia y un bajo costo en el proceso. Esto dependerá principalmente del diseño de la celda electrolítica. La tabla 1.3.3.1 muestra una estimación de la máxima cantidad de recuperación del ion metálico según el tipo de electrodo a utilizar en dichas celdas **(48)**.

Tabla 1.3.3.1 Relación entre la concentración del ion metal con diferente diseño de celda.

<b>Diseño de celda</b>	<b>Recuperación del metal (ppm)</b>
Con electrodo plano	$10^5-10^2$
Con cilindro rotatorio	$10^4-10^1$
Con electrodos tridimensionales	$10^3-10^{-1}$

Considerando que el estudio del depósito de las especies electroactivas de oro y plata provenientes de un baño industrial se debe desarrollar al nivel de planta piloto, en este trabajo se utiliza un reactor tipo filtro prensa FM01-LC (reactor por lotes) para llevar a cabo esta investigación.

En la literatura se han realizado diferentes trabajos que estudian la forma de incrementar el coeficiente de transferencia de masa  $K_m$ . Entre los trabajos existentes se pueden citar los que

utilizan el ferricianuro, en un reactor FM01-LC, con electrodos planos de níquel que emplean promotores de turbulencia ó bien electrodos tridimensionales de níquel (7-8,49-50).

El valor de los coeficientes de transporte de masa  $K_m$  para el ferricianuro, en el reactor FM01-LC, cuando se utilizan electrodos tridimensionales de níquel, es por lo menos de un orden de magnitud mayor ( $K_m$  se encuentra entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ ) que cuando se utilizan electrodos planos sin y con promotores de turbulencia ( $K_m$  esta entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ ). Esta diferencia se presenta a pesar de que los promotores de turbulencia también incrementan el  $K_m$ . Los resultados de estas investigaciones demostraron que la utilización de electrodos tridimensionales incrementa el coeficiente de transferencia de masa, favoreciendo de esta forma los procesos electroquímicos controlados por el transporte de la especie electroactiva.

Por otra parte, otras investigaciones estudiaron el depósito de cobre o plomo sobre electrodos de carbón vítreo reticulado en reactores electroquímicos tipo filtro prensa, diferentes al reactor FM01-LC (48, 51-52). En éstas se obtuvieron valores de coeficientes del transporte de masa  $K_m$  del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ , cuya magnitud es similar a los  $K_m$  de electrodos planos de níquel con y sin promotores de turbulencia respectivamente, para el reactor FM01-LC. Lo anterior indica que las características del reactor electroquímico utilizado para un proceso determinado, juegan un papel importante en el transporte de masa de las especies electroactivas.

Ante lo expuesto en los dos párrafos anteriores se puede plantear que la utilización de electrodos tridimensionales en un reactor electroquímico FM01-LC, es la forma más adecuada para obtener altos coeficientes de transferencia de masa de las especies electroactivas que favorezcan el proceso de reducción de oro y plata, sin embargo también es necesario considerar las condiciones de flujo bajo las cuales operan estos reactores.

El reactor FM01-LC es el diseño en micro escala del reactor FM21 (8), por lo que la caracterización con electrodos tridimensionales de Carbón Vítreo Reticulado y con soluciones

provenientes de baños lixiviantes permitirá lograr de forma más rápida la integración a escala industrial del proceso electroquímico de refinación de oro y plata.

De entre los parámetros más importantes a remarcar en la caracterización de un reactor electroquímico están (anexo B):

- ◆ El transporte de los iones en la solución y los fenómenos de transferencia de carga y masa debidas a la reacción (catódica o anódica) sobre la superficie del electrodo.
- ◆ El funcionamiento de la celda electroquímica según la variación de la concentración de reactivos en función del tiempo.
- ◆ El área activa  $A_s$  en los electrodos.
- ◆ La hidrodinámica del electrolito.
- ◆ La tasa de conversión.
- ◆ El rendimiento faradaico.
- ◆ Rendimiento global del proceso.
- ◆ La selectividad.
- ◆ La productividad específica o espacio tiempo-volumen, que es igual a la cantidad de materia transformada o producida por unidad de tiempo y volumen del sistema. Esta cifra también representa la relación productividad/costo de inversión.
- ◆ Los intercambios térmicos.
- ◆ La tensión de electrólisis entre los electrodos.
- ◆ La caída óhmica debida a las resistencias existentes en el interior de un reactor.

- ◆ Las distribuciones de potencial y densidad de corriente sobre los electrodos.
- ◆ El tipo de configuración eléctrica de los electrodos monopolar o bipolares.

Los parámetros que permiten comparar los diferentes diseños de reactores para conocer cuál es el óptimo en un proceso dado en la recuperación de metales y cuál presenta un menor costo de inversión son:

- ◆ La eficiencia de la corriente.
- ◆ El rendimiento espacio-tiempo.
- ◆ El espacio-velocidad.
- ◆ El consumo de energía.
- ◆ La tensión requerida en la celda.

Los cuales se describen en el anexo B.

*En esta parte de la tesis se pretenden:*

*Trasladar a un reactor FM01-LC las condiciones encontradas en el estudio fundamental de los procesos electroquímicos de recuperación de oro y plata y el de oxidación de cianuros, a una solución proveniente de una lixiviación real.*

*Analizar las condiciones de flujo bajo las cuales se pueden lograr altos coeficientes de transporte de masa del oro y la plata, con el fin de garantizar la recuperación de estos metales, a partir de una solución lixivante industrial con bajos valores de metales preciosos.*

*Caracterizar el reactor electroquímico (FM01-LC), que utiliza electrodos tridimensionales para la recuperación de oro y plata, a partir de una solución lixivante industrial, obteniendo las*

*condiciones operacionales y las relaciones de dimensionamiento del mismo.*

*Evaluar la eficiencia de la corriente ( $\phi^e$ ), el rendimiento espacio-tiempo ( $\rho_{ST}$ ) y el consumo de energía ( $E_s$ ) asociados al reactor FM01-LC.*

#### **1.4 Objetivos del proyecto.**

Retomando los párrafos anteriores los objetivos de este trabajo son:

1. Desarrollar un estudio electroquímico sistemático que permita conocer las condiciones energéticas en las cuales se lleva a cabo el depósito selectivo de oro y plata sobre una superficie de VC en las condiciones de solución que asemejan a un baño de cianuración.
2. Trasladar a un reactor FM01-LC las condiciones encontradas en el estudio fundamental de los procesos electroquímicos de recuperación de oro y plata.
3. Analizar las condiciones de flujo bajo las cuales se pueden lograr altos coeficientes de transporte de masa del oro y la plata, con el fin de garantizar la recuperación de estos metales, a partir de una solución lixivante industrial con bajos valores de metales preciosos.
4. Caracterizar el reactor electroquímico (FM01-LC), que utiliza electrodos tridimensionales para la recuperación de oro y plata, a partir de una solución lixivante industrial, obteniendo las condiciones operacionales y las relaciones de dimensionamiento del mismo.
5. Evaluar la eficiencia de la corriente ( $\phi^e$ ), el rendimiento espacio-tiempo ( $\rho_{ST}$ ) y el consumo de energía ( $E_s$ ) asociados al reactor FM01-LC.

### 2.1.-PROCESO CATÓDICO: DEPÓSITO SELECTIVO DE ORO Y PLATA.

El depósito electroquímico de metales preciosos como el oro y la plata en una solución cianurada se clasifica como un proceso catódico a pesar de que los iones metálicos son aniones. De esta manera el trabajo experimental desarrollado siguió la siguiente estrategia con el fin de estudiar y determinar las condiciones del potencial del cátodo que convendrá a la recuperación selectiva de oro y plata.

#### 2.1.1.- Estrategia experimental.

1. Estudio de especiación química con el fin de establecer las especies electroactivas predominantes de Au, Ag y Cu presentes en el baño de cianuro.
2. Estudio voltamperométrico de soluciones cianuradas Ag-Cu, Au-Cu y Au-Ag-Cu, para identificar las interacciones que existen entre a) el cobre con la plata, b) el cobre con el oro y c) entre los tres metales. Se realizaron barridos de potencial cíclicos y barridos a diferentes potenciales de inversión ( $E_{-λ}$ ) (La diferencia de estos barridos es discutida en el anexo C).
3. Estudio voltamperométrico de una solución lixivante industrial para identificar las diferencias respecto a una solución preparada en el laboratorio. Se realizaron barridos a diferentes potenciales de inversión ( $E_{-λ}$ ).
4. Determinar, a través del análisis de las respuestas voltamperométricas, el intervalo de potencial en el cual se lleva a cabo el depósito electroquímico de plata y oro sin que el cobre se deposite.

El estudio inicial de los puntos 1 y 2 se lleva a cabo en una solución que contiene concentraciones más altas de los iones metálicos y cianuro, que las correspondientes a la solución lixivante industrial; sin embargo, la relación entre la concentración de oro y plata con respecto a la de cobre es similar en ambos casos.

### 2.1.2.- Parte experimental.

Para el estudio voltamperométrico, se utiliza una celda de vidrio Pyrex de 100 ml de capacidad, un sistema de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) con entrada y salida de nitrógeno. El electrodo de trabajo es de carbón vítreo con un área geométrica de  $0.07 \text{ cm}^2$ . La superficie del electrodo fue pulida a espejo con polvo de alúmina (tamaño de partícula  $0.3\mu$ ); se enjuaga con agua desionizada, se somete a una vibración ultrasónica por 5 minutos, con el fin de remover las trazas de alúmina y grasas, y finalmente se enjuaga con agua desionizada. Se utiliza un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) y un electrodo auxiliar de grafito. El electrodo de VC se pule antes de cada estudio voltamperométrico para asegurar una superficie reproducible.

Las soluciones utilizadas para el estudio voltamperométrico de este trabajo fueron:

- |  |   |
|--|---|
| a) Solución de $\text{CN}^-$ :                 | 0.5M KCN.   |
| b) Solución cianurada de Cu(I):                | 0.1M CuCN y 0.5M KCN.   |
| c) Solución cianurada de Ag(I):                | $1 \times 10^{-4}$ M $\text{AgNO}_3$ y 0.5M KCN.  |
| d) Solución cianurada de Ag(I) y Cu(I):        | 0.1M CuCN, $1 \times 10^{-4}$ M $\text{AgNO}_3$ y 0.5M KCN.   |
| e) Solución cianurada de Au(I):                | $1 \times 10^{-4}$ M $\text{KAuCN}_2$ y 0.5M KCN.   |
| f) Solución cianurada de Au(I) y Cu(I):        | 0.1M CuCN, $1 \times 10^{-4}$ M $\text{KAuCN}_2$ y 0.5M KCN.  |
| g) Solución cianurada de Au(I), Ag(I) y Cu(I): | 0.1M CuCN, $1 \times 10^{-4}$ M $\text{KAuCN}_2$ , $1 \times 10^{-4}$ M $\text{AgNO}_3$ y 0.5M KCN. |

h) Solución lixivante industrial: 0.025M (652 ppm)  $\text{CN}^-$ ,  $8 \times 10^{-3}\text{M}$  (500 ppm) Cu(I),  $5 \times 10^{-6}\text{M}$  (1 ppm) Au(I),  $3 \times 10^{-5}\text{M}$  (3 ppm) Ag(I), 0.015M (615 ppm) Ca, 0.025M (571 ppm) Na y  $3 \times 10^{-4}\text{M}$  (17 ppm) Zn, a pH 11.

Dichas soluciones se prepararon con agua desionizada de  $18\text{M}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  y reactivos de grado analítico. El pH se mantuvo constante en 10 (dato obtenido a partir del baño industrial) y las soluciones fueron desoxigenadas con nitrógeno durante 20 min, antes de realizar el estudio voltamperométrico. Durante el experimento se mantiene el flujo de  $\text{N}_2$  sobre la solución. La solución denominada h proviene de un proceso industrial de lixiviación y fue suministrada por el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Servicios Industriales Peñoles.

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

## **2.2.- EXPERIMENTOS DE MACROELECTRÓLISIS.**

Ensamblando los estudios realizados para cada parte de la celda de electrólisis, se procedió a realizar el estudio de macroelectrólisis.

### **2.2.1.- Estrategia experimental**

1. Estudio de macroelectrólisis a diferentes potenciales, a partir de los resultados obtenidos en el análisis del proceso catódico por voltamperometría, con la finalidad de determinar el porcentaje de recuperación de oro y plata en el reactor FM01-LC.
2. Verificar el depósito sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo reticulado, mediante técnicas SEM y EDS para garantizar la adhesión del depósito y la evaluación superficial del cátodo de RVC.



3. Estudio de macroelectrólisis a potencial controlado, variando el área del electrodo de RVC reticulado para determinar la influencia del área en el codepósito de oro y plata.
4. Estudio de macroelectrólisis a potencial controlado, variando la velocidad lineal del flujo del electrolito con la finalidad de determinar el efecto que proporciona la variación de flujo en el depósito electroquímico de plata y oro.
5. Caracterización del reactor electroquímico FM01-LC, a través de correlaciones adimensionales de los procesos de transporte convectivo de masa, en el depósito de oro y plata provenientes de un baño de lixiviación de cianuros.
6. Estudio de macroelectrólisis a densidad de corriente controlada para establecer la diferencia que existe en el depósito selectivo de oro y plata cuando se impone un potencial o una densidad de corriente en el reactor FM01-LC.

### **2.2.2.- Parte experimental**

En el estudio de la reducción selectiva de Au(I) y Ag(I) en presencia de una alta concentración de Cu(I) se llevó a cabo usando una solución lixivante industrial (solución h de la sección 2.1.2) en un reactor electroquímico tipo prensa, FM01-LC construido en el laboratorio de electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (figura 2.2.2.1), donde el compartimiento catódico y anódico está separado por medio de una membrana catiónica de Nafion NX550. La descripción completa de este tipo de reactor, así como sus características y variaciones locales de transporte han sido descritas ampliamente en la literatura con reacciones simples de ejemplo  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  y  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$  (7-8,49-50, 53-54). En el compartimiento catódico se utilizaron electrodos de RVC de la compañía Electrosynthesis, Co. El contacto eléctrico entre el electrodo de RVC y el equipo de monitoreo se realizó mediante la unión de placas de cobre al electrodo con un pegamento de carbón conductor (Leit-C). Con el fin de evitar contaminación de

la solución en estudio por productos de la reacción anódica, en este compartimiento se utiliza una solución similar al catolito, en ausencia de oro y plata.

El cambio de concentración total de Ag(I), Au(I) y Cu(I) de las muestras sustraídas del compartimiento catódico (de 5 ml) a intervalos regulares, se obtuvo por Espectrometría de Absorción Atómica (Varian mod. SpectrAA-20) de la solución lixivante industrial (En el anexo D se explica el procedimiento analítico utilizado en este trabajo). La concentración normalizada de  $C(0)/C(t)$  de Au(I), Ag(I) y Cu(I) reportados en este trabajo, tiene el ajuste del volumen de la muestras tomadas del compartimiento catódico.

La membrana catiónica, que separa los compartimientos del reactor electroquímico, permitirá que en el proceso de electrólisis se presenten las siguientes condiciones:

- ◆ La reacción anódica no interfiera con la reacción catódica.
- ◆ Una alta selectividad a un tipo de ion. Transporte únicamente de cationes del anolito al catolito (para este caso iones de  $\text{Na}^+$ ) ya que los iones metálicos son aniones.
- ◆ Evita la contaminación de reactantes, productos y electrolito.
- ◆ Un bajo transporte de agua y otras moléculas neutras.
- ◆ Una alta conductividad iónica en las soluciones (anolito y catolito).
- ◆ Mantener el rendimiento, a alta densidad de corriente.

La utilización de membranas provoca inevitablemente caídas de potencial en la celda. En este trabajo no se midieron estas caídas de potencial; sin embargo, deben ser consideradas en la optimización completa del reactor.

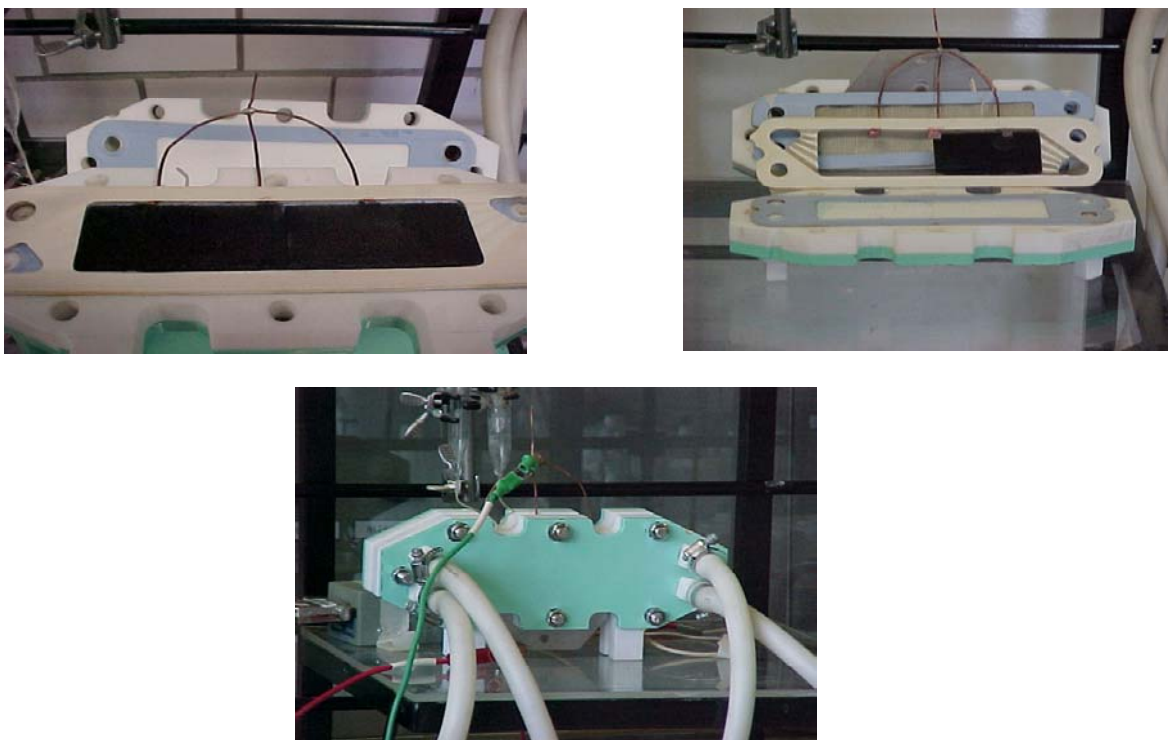


Figura 2.2.2.1 Reactor Electroquímico FM01-LC utilizado para realizar las macroelectrólisis a escala piloto.

Para el funcionamiento de este reactor electroquímico se diseñó y construyó un sistema hidráulico que permite trabajar las soluciones cianuradas de forma segura (figuras 2.2.2.2 y 2.2.2.3). Se usaron dos bombas centrífugas marca Cole Palmer para mantener la recirculación constante de la solución lixivante industrial del cátodo y la solución cianurada de cobre del ánodo. En este trabajo el flujo volumétrico en el ánodo se mantuvo constante en  $3.2 \text{ lmin}^{-1}$  y mayor que los flujos volumétricos consideradas en el cátodo para evitar deformaciones en la membrana y para asegurar que sólo la reacción catódica limita el paso de corriente.

En la realización de la macroelectrólisis se utilizó el potenciostato PARC 273 conectado a una fuente de poder KEPCO con capacidad de 20A. Las técnicas utilizadas en el PARC 273, se manejan a través del software M270 de la misma compañía (figura 2.2.2.4).

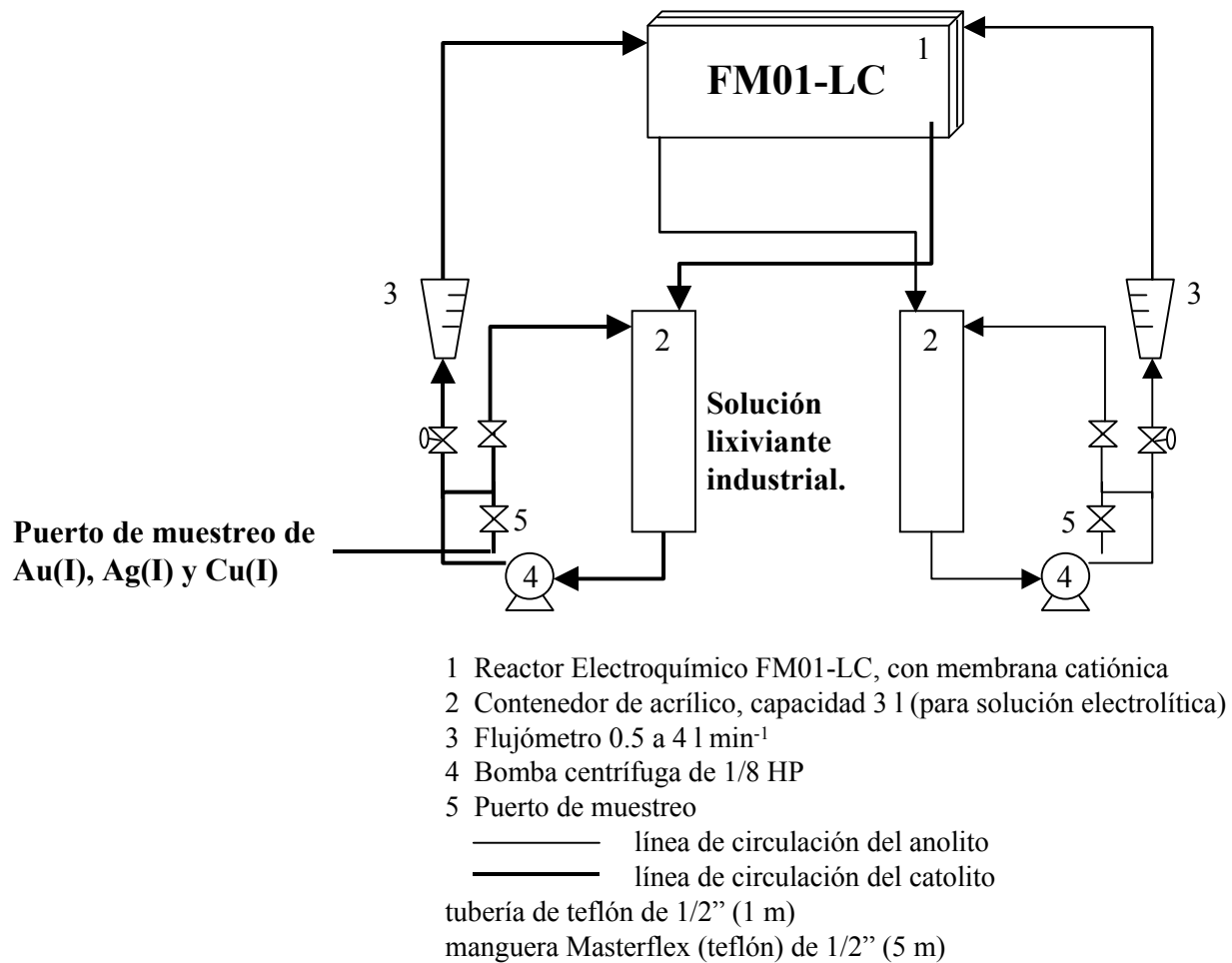


Figura 2.2.2.2 Diagrama esquemático del sistema hidráulico del proceso de macroelectrólisis de la recuperación selectiva de oro y plata a partir de baños lixiviantes de cianuro.



Figura 2.2.2.3 Sistema hidráulico: contenedores, bombas y puertos de muestreo utilizados en la realización de las macroelectrólisis a escala piloto.



Figura 2.2.2.4 Equipo PARC 273 conectado a una fuente de poder KEPCO con capacidad de 20A.

El depósito electroquímico de las especies electroactivas de Ag(I) y Au(I) se llevó a cabo en el reactor FM01-LC, únicamente para la solución lixivante industrial (solución h de la sección 2.1.2), suponiendo que las condiciones interfaciales de las superficies de VC y RVC son similares (55) y que el potencial de reducción de cada metal es determinante en la selectividad y pureza del producto. Conociendo los intervalos de potencial de la reducción de la plata y el oro, se impusieron cuatro diferentes potenciales sobre un electrodo de RVC de 60 ppp: -1250mV, -1300mV, 1400mV y -1500mV a diferentes tiempos de electrólisis, en el intervalo de 10 a 60 minutos. El flujo volumétrico para el catolito fue de  $1.5 \text{ lmin}^{-1}$  y la del anolito fue de  $3.2 \text{ lmin}^{-1}$  (capítulo 4, sección 4.2).

El estudio morfológico del RVC cuando se impone un potencial de -1400 mV y -1500 mV , se realizó usando un SEM marca Jeol modelo JSM-5900LV. Las imágenes de la superficie de RVC se realizaron usando electrones secundarios a 20 kV. La caracterización de la superficie fue

obtenida por un microespectrómetro de rayos X acoplado al SME del tipo EDS marca OXFORD modelo 7274 (capítulo 4, sección 4.2).

El efecto que tiene el área del electrodo, en el depósito de las especies electroactivas de Ag(I) y Au(I) de la solución lixiviante industrial, se observó al imponer un potencial de -1400mV sobre electrodos de RVC de 30, 60 y 80 ppp durante un tiempo de electrólisis de 24 minutos. El flujo volumétrico para el catolito fue de  $1.5 \text{ lmin}^{-1}$  y la del anolito fue de  $3.2 \text{ lmin}^{-1}$  (capítulo 4, sección 4.3).

El efecto de la velocidad lineal de flujo del electrolito en el depósito de las especies electroactivas de Ag(I) y Au(I) de una solución proveniente de un baño de lixiviación industrial, se observó al imponer un potencial de -1400mV sobre un electrodo de RVC de 60 ppp y cambiando la velocidad lineal de flujo en el intervalo de 0.5 a  $2.27 \text{ lmin}^{-1}$  durante un tiempo de electrólisis de 10 minutos. El flujo volumétrico para el anolito fue de  $3.2 \text{ lmin}^{-1}$  (capítulo 4, sección 4.4).

Para la caracterización del reactor FM01-LC, a través de correlaciones adimensionales de los procesos de transporte convectivo de masa, se requiere del conocimiento de:

- a) Propiedades del electrolito:  $D$ ,  $v$ ,  $K_m$  y  $\rho$ .
- b) Parámetros geométricos:  $A_e$ ,  $d_e$ ,  $\varepsilon$ ,  $V_e$  y  $V_R$ .
- c) Parámetros de operación de la celda:  $C(0)$ ,  $E_{\text{cel}}$ ,  $i_L$ ,  $t$ ,  $\phi^e$  y  $v$ .

Los valores de coeficientes de difusión  $D$  para la plata ( $1.61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y el oro ( $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) utilizados en los cálculos de este trabajo fueron obtenidos de estudios reportados previamente (56-57).

En un experimento adicional de macroelectrólisis, se fijó la velocidad de transformación de la reducción de oro y plata, imponiendo una densidad de corriente constante de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  (tomada de un estudio cronoamperométrico no presentado en esta tesis) sobre un electrodo de

RVC de 60 ppp durante 20 minutos, con el fin de conocer la diferencia que existe cuando se impone un potencial de -1400 mV. El flujo volumétrico del catolito fue de  $2 \text{ lmin}^{-1}$  y la del anolito de  $3.2 \text{ lmin}^{-1}$  (capítulo 4, sección 4.6).

# CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE LOS PROCESOS DE ELECTRODEPÓSITO POR TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS.

## 3.1.- Introducción

El depósito electroquímico de cualquier especie requiere de un estudio termodinámico y electrocinético de la solución y el sustrato a utilizar. Con respecto al depósito de oro y plata en medios cianurados, se han realizado varios trabajos **(57-61)**, en los cuales se estudia el depósito de oro ó plata en concentraciones altas (del orden de 1000 a 21000 ppm) de Au y Ag sobre los sustratos de Au, Ag y Pt. Estos trabajos incluyen, el estudio de las especies predominantes de Au(I) ó Ag(I) en solución, así como los procesos que se presentan al reducir y oxidar estas especies. Sin embargo, en la industria hidrometalúrgica del país, los minerales a partir de los cuales se obtienen la mayoría de los metales preciosos son cada vez más pobres (concentraciones de oro y plata en el orden de 1-5 ppm), por lo que las soluciones resultantes de la lixiviación de estos minerales contienen altas concentraciones de iones metálicos como el cobre y bajos valores de oro y plata. El depósito de Au(I) y Ag(I), a concentraciones diluidas en soluciones lixiviantes cianuradas, en el intervalo de concentraciones de 11-30 ppm, ha sido abordado recientemente **(4-6)**. Así mismo, la recuperación electroquímica de Au(I) ó Ag(I) presentes en una misma solución cianurada con un alto contenido de Cu(I) ha recibido poca atención. El estudio que antecede a esta investigación mostró que entre los sustratos de acero inoxidable A304, Ti y VC, este último es el material más adecuado para realizar el depósito de Ag(I), a partir de una solución diluida de plata (11ppm) con un alto contenido de cobre **(22)**, puesto que en este material, es posible observar las respuestas de reducción y de oxidación de la plata. Por otra parte, el VC es barato y se fabrica también en forma reticulada, lo que favorecerá su utilización en un reactor de flujo.



Lo descrito anteriormente muestra la importancia de desarrollar un *estudio electroquímico sistemático* que permita conocer el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de oro y plata, a partir de soluciones lixiviantes cianuradas a concentraciones muy diluidas de estos metales (del orden de 1 a 5 ppm) y concentraciones altas de iones interferentes como el cobre (que se encuentra en cantidades de hasta 100 veces más que los metales preciosos). El estudio se realizará mediante técnicas potenciodinámicas de microelectrólisis (voltamperometrías) donde la relación área-volumen es tan pequeña, que las perturbaciones en la interfase no cambian la concentración de la solución. De esta manera es posible continuar con el estudio del depósito con experimentos sucesivos, sin tener cambios considerables en la concentración de las especies electroactivas.

Debido a que la concentración de oro y plata en la solución lixiviante industrial es muy pequeña (del orden de 0.5 y  $3 \times 10^{-5}$  M respectivamente, solución h de la sección 2.1.2) se decidió iniciar el *estudio electroquímico sistemático* con soluciones cuya concentración es mayor (soluciones a, b, c, d, e, f y g de la sección 2.1.2).

El desarrollo del *estudio electroquímico sistemático* se realiza mediante:

- ◆ El estudio de especiación química de las especies de oro, plata y cobre, considerando un baño cianurado con bajos valores de  $\text{Au(I)}$  ( $1 \times 10^{-4}\text{M}$ ),  $\text{Ag(I)}$  ( $1 \times 10^{-4}\text{M}$ ) y alto contenido de  $\text{Cu(I)}$  (0.1M).
- ◆ El estudio voltamperométrico de diferentes soluciones de laboratorio preparadas con alto contenido de  $\text{Cu(I)}$  0.1M y  $\text{CN}^-$  0.5M, y con valores bajos de  $1 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{Au(I)}$  y  $1 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{Ag(I)}$  (ver sección 2.1.2).

Este estudio sistemático inicial permite establecer una estrategia experimental para identificar los intervalos de potencial experimentales en donde es posible reducir oro y plata sin que el cobre sea depositado en el electrodo de VC.

Una vez establecido el *estudio electroquímico sistemático* inicial para el depósito de metales preciosos se realiza la validación de éste, a partir de la solución muy diluida de lixiviación industrial que contiene valores bajos de metales preciosos y alto contenido de cobre ( $5 \times 10^{-6} \text{M Au(I)}$ ,  $3 \times 10^{-5} \text{M Ag(I)}$  y  $8 \times 10^{-3} \text{M Cu(I)}$ , solución h sección 2.1.2). Para ello se lleva a cabo tanto el estudio de especiación química como el estudio voltamperométrico correspondiente.

### **3.2.- Estudio de especiación química para una solución que simula las condiciones de un baño de lixiviación con cianuros.**

Se realizó el estudio de especiación química con el fin de establecer las especies electroactivas de Au, Ag y Cu presentes en el baño de cianuro. El diagrama tipo Pourbaix (figura 3.2.1) se construyó utilizando los datos de la literatura (**43,62-63**) de las especies solubles e insolubles de Au, Ag y Cu, considerando la composición de un proceso de lixiviación de minerales ( $\text{pCN}' = -\log[\text{CN}'] = 0.222$ ,  $\text{pAu}' = -\log[\text{Au}'] = 4$ ,  $\text{pAg}' = -\log[\text{Ag}'] = 4$ , y  $\text{pCu}' = -\log[\text{Cu}'] = 1$ ) y de acuerdo con la metodología propuesta por A. Rojas y colaboradores (**64-65**) (Anexo E). En el diagrama tipo Pourbaix (figura 3.2.1) se incluye la reducción del agua (Ec. 1.3.1.3).

En la figura 3.2.1 las líneas continuas representan el cambio de potencial condicional del  $\text{H}_2\text{O}$  y de los sistemas  $\text{M(I)/M(0)}$  respecto al cambio en el pH. Las líneas punteadas delimitan el intervalo de pH donde una especie determinada del ion metálico correspondiente predomina (fracción molar mayor) con respecto a las otras especies cianuradas del mismo ion, o bien, la zona de límite de solubilidad (para el caso de  $\text{CuCN}_{(s)}$ ). En esta figura se observa que el Cu presenta cuatro especies cianuradas; la Ag presenta dos y el Au sólo una especie cianurada. Por otra parte, se observa que la reducción termodinámica del  $\text{H}_2\text{O}$  a pH básicos, se presenta a potenciales menos negativos que los requeridos para reducir Au(I), Ag(I) y Cu(I).

En la figura 3.2.1, también se observa que en todos los valores de pH el potencial del par redox Cu(I)/Cu(0) en las condiciones experimentales de la solución de laboratorio, se presenta a potenciales más negativos con respecto al potencial del par redox Au(I)/Au(0), Ag(I)/Ag(0); indicando de esta forma que el cobre no podría interferir termodinámicamente, en el depósito selectivo de oro y plata, a pesar de que el Cu(I) se encuentra mil veces más concentrado que los iones de Au(I) y Ag(I). La reducción del agua en estas condiciones experimentales puede interferir en el depósito de los metales, sin embargo hay que tener en cuenta que el mecanismo de la formación catódica de hidrógeno está en función de la naturaleza del electrodo y de la composición de la solución.

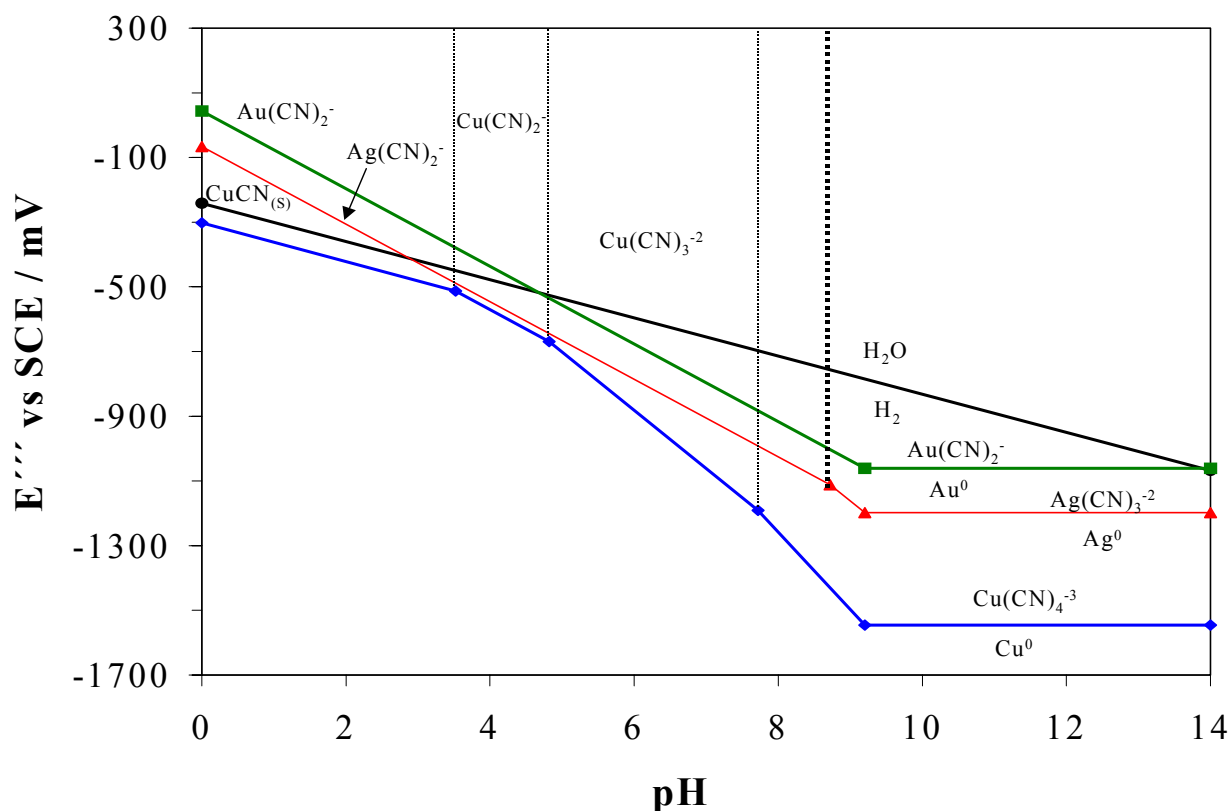
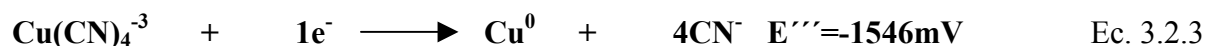
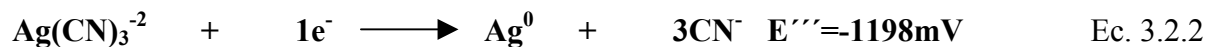
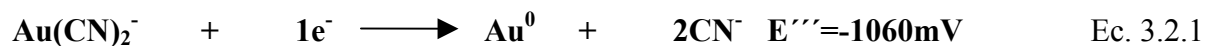


Figura 3.2.1. Diagrama tipo Pourbaix de las especies soluble e insolubles para el par redox Au(I)/Au<sup>0</sup> (línea verde), Ag(I)/Ag<sup>0</sup> (línea roja) y Cu(I)/Cu<sup>0</sup> (línea azul). Este diagrama se construyó con las constantes termodinámicas reportadas en la literatura y considerando constantes las concentraciones de 0.5M CN<sup>-</sup>, 1X10<sup>-4</sup>M Ag(I), 1X10<sup>-4</sup>M Au(I) y 0.1M Cu(I). En este diagrama se incluye el comportamiento del sistema H<sub>2</sub>O/ H<sub>2(g)</sub> (línea negra).

Los potenciales y las reacciones termodinámicas asociadas a los depósitos de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  / $\text{Au}(0)$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^-$  / $\text{Ag}$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^-$  / $\text{Cu}$  a  $\text{pH}=10$ ,  $\text{pCN}'=0.222$ ,  $\text{pAu}'=4$ ,  $\text{pAg}'=4$  y  $\text{pCu}'=1$  son:



Es importante hacer notar que, en las condiciones experimentales de la solución de laboratorio utilizada, la diferencial del potencial condicional  $E'''$  para el oro y la plata (138mV) es más pequeña que la requerida teóricamente (180mV) para el depósito selectivo de dos metales (44). Este hecho indica la imposibilidad de poder depositar de manera selectiva oro y plata de la solución aquí considerada.

El depósito de metales en sustratos de diferente naturaleza requiere de un sobrepotencial de electrocristalización, el cual no es posible evaluar teóricamente. Por otra parte, el codepósito de metales con susceptibilidad de formar aleaciones (como el caso de oro, plata y cobre) se lleva a cabo a potenciales muy diferentes de los potenciales predichos por la ley de Nernst (diagrama de pourbaix). En este caso, durante el codepósito de dos metales, la formación de una aleación es posible detectarla particularmente por la modificación del potencial redox del metal menos noble que forma la aleación con respecto al potencial de ese sistema sin formar aleación. Desafortunadamente los desplazamientos de los potenciales redox tampoco son fácil de predecirlos teóricamente. Por las razones arriba citadas es necesario llevar a cabo un estudio electroquímico de los procesos de reducción-oxidación de soluciones que contienen los iones metálicos por separado, así como la combinación entre ellos.

### 3.3.- Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas preparadas de Ag(I)-Cu(I), Au(I)-Cu(I) y Au(I)-Ag(I)-Cu(I).

Se realizó un estudio voltamperométrico a las diferentes soluciones de cianuro (en presencia y ausencia de los iones metálicos bajo estudio) sobre un electrodo de VC; utilizando un intervalo de potencial de -1800 a 100 mV. De esta manera se pretende determinar el tipo de interferencia proporcionada por el cobre y el cianuro en el depósito electroquímico de plata y oro.

#### 3.3.1.-Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas preparadas con Ag(I) y Cu(I).

La figura 3.3.1 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones: cianuro libre de iones metálicos (curva a), cianuro con  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  ( curva b), cianuro con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  (curva c) y cianuro con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  (curva d).

En la figura 3.3.1a se aprecia que la solución de cianuros, libre de iones metálicos presenta una densidad de corriente capacitiva atribuida a las especies adsorbidas de cianuro sobre la superficie del electrodo de VC (66-68). Hacia potenciales más negativos, la reducción del medio presenta un incremento en la densidad de corriente, el cual es asociado a la reducción del agua.



Debido a la muy baja concentración de la plata no es posible de manera general detectar el proceso de reducción de ésta en el barrido directo de potencial; sin embargo, durante el barrido inverso aparece un pico de oxidación que indica que en efectivamente el ion metálico  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  fue reducido durante el barrido directo de potencial (ver recuadro de la figura 3.3.1). Por otra parte, la presencia de los iones de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  en el electrolito afectan de manera considerable el proceso de reducción del agua. Por esta razón se determina un parámetro

asociado a la reducción de agua para detectar la presencia del depósito o bien las especies adsorbidas provenientes de los iones metálicos. Debido a que la reducción del agua sólo se presenta como un muro de corriente, no es posible establecer potenciales de pico asociados a la reducción de ésta. En estos casos se determina el potencial requerido por el electrodo para que la velocidad de reducción (corriente) sea la misma en diferentes tipos de interfase. De manera cuantitativa, esto se mide a través del potencial necesario para que la densidad de corriente que pase por el electrodo sea de  $-85 \mu\text{Acm}^{-2}$  ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}}$ ); en cada estudio este potencial se utiliza como parámetro de comparación. Es importante mencionar que la densidad de corriente  $-85 \mu\text{Acm}^{-2}$  fue elegida por que ésta cruza todas las curvas voltamperométricas, de las diferentes soluciones de cianuro utilizadas en este trabajo.

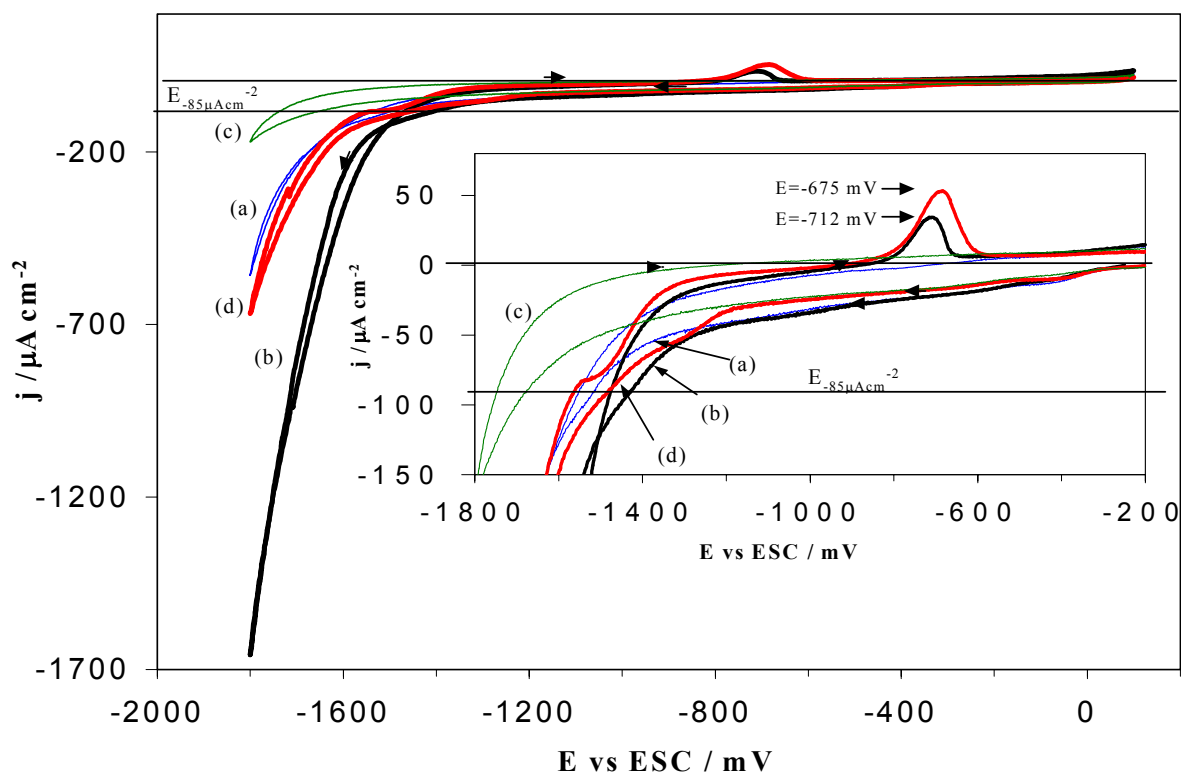


Figura 3.3.1 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada ( $0.5\text{M CN}^-$ ,  $\text{pH}=10$ ) sobre un electrodo de VC ( $0.07 \text{ cm}^2$ ) a  $25\text{mVs}^{-1}$ . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b)  $1 \times 10^{-4}\text{M Ag(CN)}_3^{-2}$ , (c)  $0.1\text{M Cu(CN)}_4^{-3}$  y (d)  $1 \times 10^{-4}\text{M AgCN}_3^{-2}$  con  $0.1\text{M Cu(CN)}_4^{-3}$ . En el recuadro se representan una región de densidades de corriente bajas de los correspondientes voltamperogramas. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua  $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}}$  está indicado en la figura.

La presencia del ion  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ , desplaza la densidad de corriente asociada a la reducción del agua a potenciales menos negativos ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}} = -1416 \text{ mV}$ ) respecto a la solución cianurada libre de iones metálicos ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}} = -1506 \text{ mV}$ ), figura 3.3.1, curvas b y a respectivamente. En la ampliación de la figura 3.3.1, curva b, no se observa el proceso de reducción de plata, debido a que la concentración de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  es tan pequeña que la densidad de corriente de la reducción de ésta se enmascara por la densidad de corriente capacitiva del medio y por el proceso de reducción del agua. Sin embargo, aparece un pico de oxidación en  $-712 \text{ mV}$ , el cual es asociado a la disolución de la plata depositada durante el barrido de potencial directo, corroborando que se está llevando a cabo la reducción de la especie metálica  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  sobre el electrodo de VC. Por otra parte, la densidad de corriente capacitiva en la solución cianurada no es modificada por la presencia de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  (ampliación de figura 3.3.1, curvas a y b respectivamente), lo cual sugiere que el proceso de reducción de plata en estas condiciones, no involucra especies adsorbidas de la misma, como se reporta en la literatura **(56,69)** (ver más abajo).

La presencia del ion  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , en la solución de cianuros (figura 3.3.1 curva c), modifica la respuesta voltamperométrica del medio cianurado, desplazando el potencial de reducción del agua hacia potenciales más negativos ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}} = -1664 \text{ mV}$ ) y modificando la densidad de corriente capacitiva. Esto último se atribuye a que el  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  presenta especies adsorbidas sobre la superficie de VC **(66-67)**, las cuales compiten con las especies adsorbidas de cianuro **(66-68)**. Por otro lado, no se observan los procesos de reducción y oxidación del cobre indicando que cinéticamente la reducción del mismo se lleva a sobrepotenciales más negativos que el potencial de inversión utilizado en la figura 3.3.1 ( $-2000 \text{ mV}$ ).

La presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  en la solución cianurada de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  desplaza el proceso de reducción de agua hacia potenciales más negativos ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}} = -1464 \text{ mV}$ ) con respecto a la solución cianurada de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  (figura 3.3.1 curvas d y b respectivamente). En la ampliación de esta figura, se observa que cuando se tiene  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  en la solución, la reducción del medio es muy similar en cuanto a densidades de corrientes capacitivas, tanto en presencia como en

ausencia de plata (figura 3.3.1 curvas d y c respectivamente), hasta un potencial de -1200 mV. Lo anterior sugiere nuevamente que el proceso de reducción de plata se realiza sin tener especies adsorbidas en la superficie del electrodo. Además, se observa que la presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  permite distinguir el proceso de reducción de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  a  $\text{Ag}(0)$  (Ec. 3.2.2) en el intervalo de potencial de -1200 a -1550mV (inflexión, ampliación de la figura 3.3.1 curva d), y el pico de oxidación de  $\text{Ag}(0)$  a  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  que se presenta en -675mV. La presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , incrementa la densidad de corriente obtenida en el pico de oxidación de plata (figura 3.3.1 curva d), no obstante, se encuentra desplazado a potenciales menos negativos (-675mV) que en ausencia de cobre (-712mV), lo cual podría indicar que se lleva a cabo un codepósito de Cu-Ag o bien que la cantidad de plata depositada es mayor en presencia de iones  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ . Con lo anterior, se deduce que el cobre contribuye en la modificación de las densidades de corrientes capacitivas del medio y permite ver claramente tanto el proceso de reducción como el proceso de oxidación de la plata. Sin embargo, se hace necesario identificar a partir de una solución cianurada de plata con un alto contenido de cobre, el intervalo de potencial en el cual se reduce selectivamente la  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ . Para esto se lleva a cabo un estudio voltamperométrico variando el potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ) en el barrido de potencial negativo.

### **3.3.1.1.- Influencia del potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ) durante el barrido catódico.**

La figura 3.3.2 presenta los voltamperogramas obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido directo de potencial ( $E_{\lambda}$ ) para las soluciones de cianuro con plata en ausencia y presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , figuras 3.3.2a y 3.3.2b respectivamente. Es importante mencionar que cada curva voltamperométrica fue obtenida sobre un VC recién pulido.



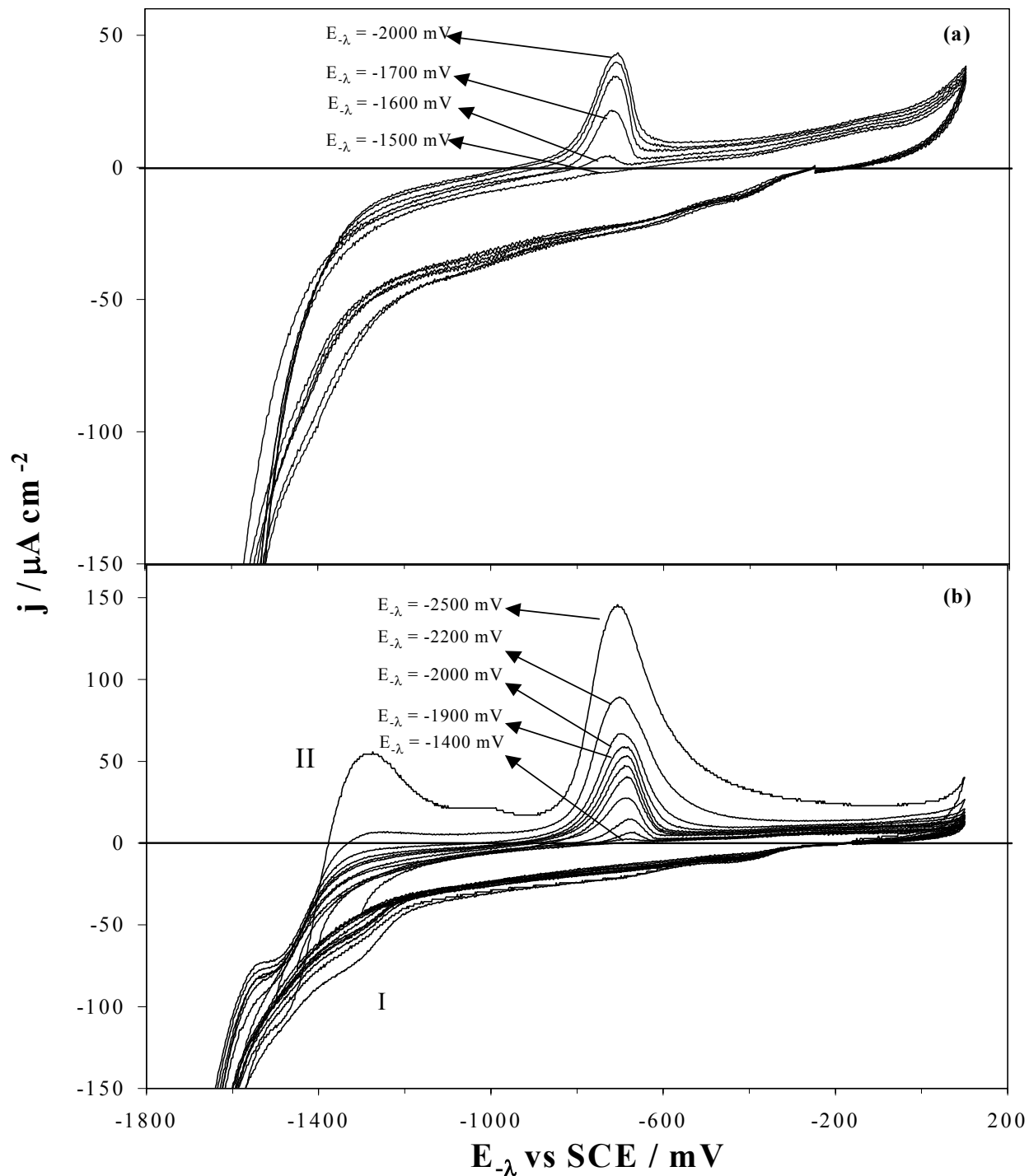


Figura 3.3.2. Vista parcial de voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo ( $E_{\lambda}$ ), indicados en la figura, obtenidos sobre un electrodo de VC ( $0.07 \text{ cm}^2$ ) a  $25 \text{ mVs}^{-1}$  para soluciones cianuradas de plata  $0.5 \text{ M CN}^-$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ M Ag(CN)}_3^{-2}$  a  $\text{pH}=10$ : (a) en ausencia de cobre y (b) en presencia de cobre ( $0.1 \text{ M Cu(CN)}_4^{-3}$ ).

En la figura 3.3.2a se observa solamente el pico asociado a la oxidación de plata, el cual aparece cuando  $E_{-\lambda} < -1600$  mV, y no es posible identificar el proceso de reducción de la misma, en los diferentes barridos directos de potencial. La densidad de corriente relacionada con el pico de oxidación de plata se va incrementando conforme  $E_{-\lambda}$  se hace más negativo, mientras que el potencial de este pico se desplaza a potenciales menos negativos; lo cual es el típico comportamiento del proceso de oxidación de un metal que se está concentrando en el electrodo (44,70), de acuerdo a la ley de Nernst correspondiente, conforme  $M^{n+}$  es mayor el potencial se incrementa.

La figura 3.3.2b muestra que la presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , en la solución cianurada de plata, permite distinguir el proceso de reducción de la misma (inflexión I) y el pico de oxidación correspondiente que se presenta a partir de  $E_{-\lambda} -1400$ mV. Conforme  $E_{-\lambda}$  toma valores más negativos, la densidad de corriente asociada al pico de oxidación se incrementa y el correspondiente potencial del pico se desplaza a valores menos negativos, hasta  $E_{-\lambda} -1900$  mV. A partir de  $E_{-\lambda}$  de  $-2000$  mV, el pico cambia de forma y el potencial del pico correspondiente se desplaza a valores más negativos, lo cual podría indicar la presencia del codepósito de Cu-Ag. Por otra parte, se observa la presencia de otro pico de oxidación en  $-1300$  mV, el cual aparece sólo a  $E_{-\lambda} \leq -2200$  mV y es atribuido a la oxidación de  $\text{Cu}(0)$  a  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ . La respuesta de este pico es la misma que se obtiene cuando se realiza un estudio de  $E_{-\lambda}$  para la solución cianurada de cobre en el potencial de inversión de  $-2200$  mV, como se muestra en la figura 3.3.3.

Con el fin de identificar el intervalo de potencial en el cual se deposita  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  selectivamente, se lleva a cabo un estudio cuantitativo de las curvas voltamperométricas de la figura 3.3.2. La carga asociada a los picos de oxidación de plata ( $Q_a$ ), para los sistemas en ausencia y presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , es evaluada (el área bajo la curva del pico de oxidación, en el intervalo de potencial de  $-240$  a  $-900$  mV) y graficada en función de  $E_{-\lambda}$ . La figura 3.3.4 muestra la gráfica  $Q_a$  vs  $E_{-\lambda}$  de la solución cianurada de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  (curva a) y de la solución cianurada de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  (curva b). El criterio de la evaluación de las cargas  $Q_a$  asociadas a

los picos de oxidación, utilizando en este trabajo se muestra en el anexo F.

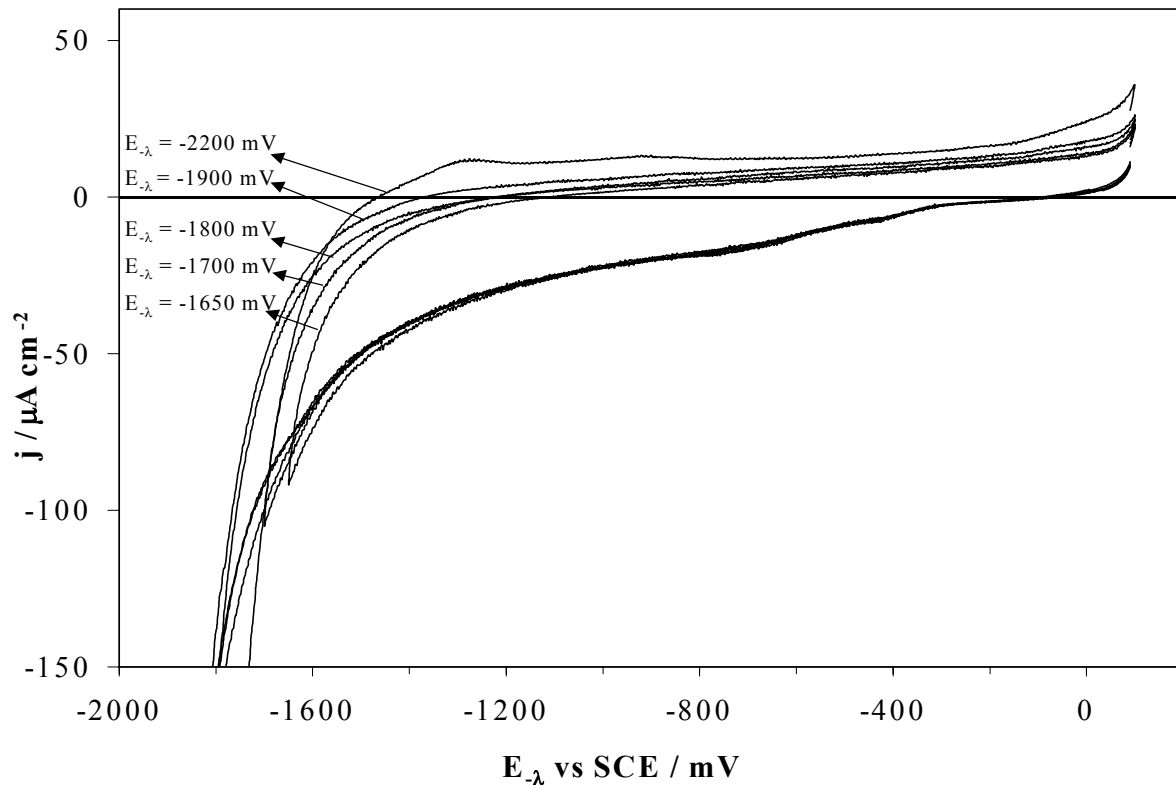


Figura 3.3.3. Vista parcial de voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo ( $E_{\lambda}$ ), indicados en la figura, sobre un electrodo de VC ( $0.07 \text{ cm}^2$ ) a  $25 \text{ mVs}^{-1}$  para una solución de  $0.5 \text{ M CN}^-$  y  $0.1 \text{ M Cu(CN)}_4^{3-}$  a  $\text{pH}=10$ .

En la figura 3.3.4 curva a, se observa que la correlación lineal de la curva  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$  de los primeros tres potenciales de inversión presenta una pendiente similar ( $m_a = -0.51 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ) a la de la curva obtenida para la solución cianurada que contiene plata y cobre ( $m_b = -0.56 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ , figura 3.3.4 curva b), lo que indica que el depósito que se está llevando a cabo es el mismo, es decir el de plata. Además, se observa que hacia potenciales de inversión más negativos, la pendiente  $m$  de la curva  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$ , para la solución que contiene plata únicamente (figura 3.3.4 curva a), decrece ( $m_a = -0.24 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ , figura 3.3.4 curva a) debido a que la reducción simultánea del medio disminuye la eficiencia de la densidad de corriente hacia el depósito de plata.

La figura 3.3.4 curva b, muestra que la presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  en la solución, modifica la contribución que tiene la reducción del medio sobre la reducción de plata, de tal forma que se tiene una correlación lineal de la carga de oxidación  $Q_a$  desde  $E_{\lambda}$  de -1400 hasta de -2000 mV. Después de este potencial de inversión, se observa un cambio significativo en la pendiente de la curva  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$  ( $m_b = -1.32 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ), lo cual se atribuye a la presencia del codepósito Cu-Ag, a pesar de que no se detecta ningún pico de oxidación adicional. De esta forma el potencial de oxidación del cobre en el codepósito, es similar al potencial de oxidación de la plata pura, por eso no es posible distinguirlos. Es importante recordar que la formación de una aleación durante el codepósito de dos metales modifica el potencial redox del metal menos noble, en este caso el cobre.

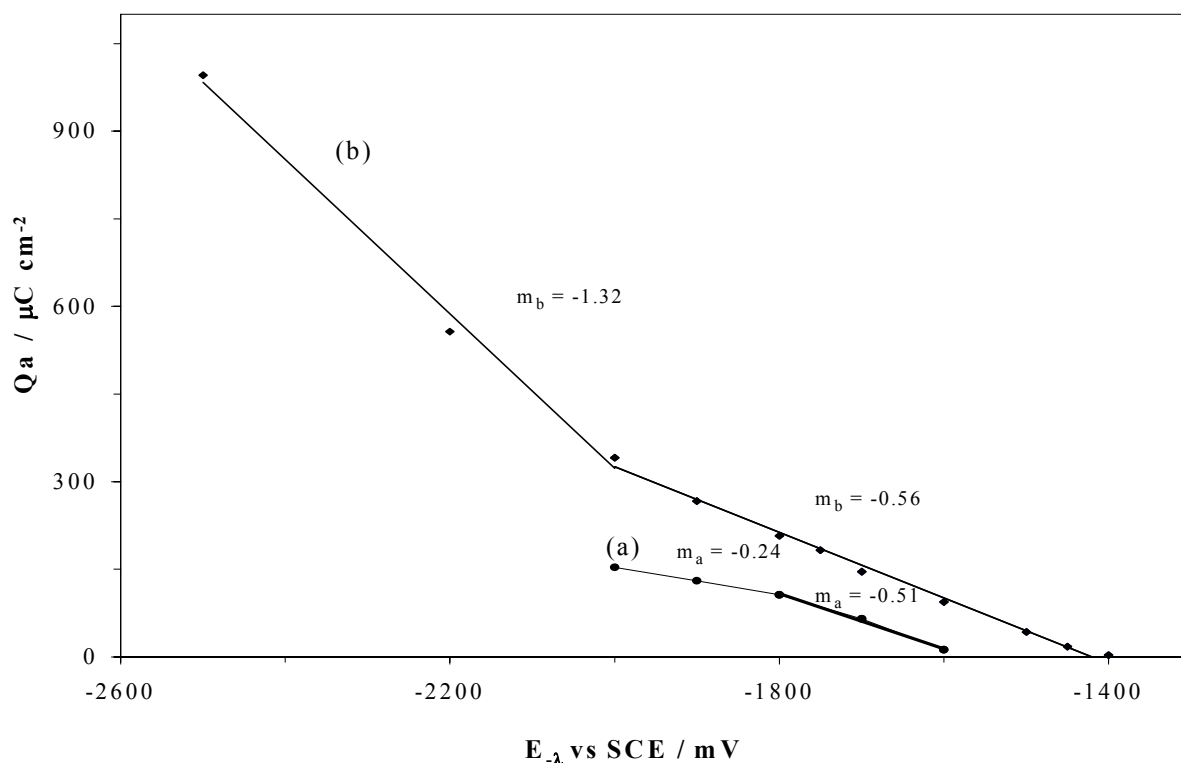


Figure 3.3.4. Variación de la carga asociada a los picos de disolución de plata ( $Q_a$ ) en función del potencial de inversión negativo ( $E_{\lambda}$ ), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de VC ( $0.07 \text{ cm}^2$ ) a  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , a partir de una solución que contiene  $0.5 \text{ M CN}^-$  y  $1 \times 10^{-4} \text{ M Ag}(\text{CN})_3^{2-}$  (a) en ausencia de cobre y (b) en presencia de cobre ( $0.1 \text{ M Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ).

El estudio voltamperométrico muestra que, en presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , el depósito de plata es energéticamente más eficiente, es decir que para un mismo potencial de  $E_{\lambda}$  se logra una cantidad mayor de carga. La presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  disminuye la concentración de cianuro libre en la solución, cambiando el mecanismo de la reacción de reducción de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  (71). De esta manera, la reacción electroquímica procede por la descarga de complejos de plata con menos ligandos de cianuro haciendo más fácil la reducción de la plata. Esto será mayormente discutido en la sección 3.4, en donde se analiza el comportamiento de una solución con concentración de cianuro libre más pequeña.

La reducción de plata en estas circunstancias (figura 3.3.4 curva b) sin interferencia de cobre se lleva a cabo en el intervalo de potenciales de -1400 a -2000 mV.

### **3.3.2.-Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas preparadas con Au(I) y Cu(I).**

La figura 3.3.5 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones: cianuro libre de iones metálicos (curva a), cianuro con  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (curva b), cianuro con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  (curva c) y cianuro con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  y  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (curva d).

En la figura 3.3.5 curva a, se advierte que el cianuro libre de iones metálicos presenta una densidad de corriente capacitiva, importante en potenciales menores o iguales a -1400 mV, atribuida a la adsorción de cianuro sobre la superficie del electrodo de VC (66-68) (ver recuadro figura 3.3.5). Hacia potenciales más negativos la reducción del medio presenta un incremento en la densidad de corriente, el cual es asociado a la reducción del agua.

La presencia de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en la solución cianurada desplaza la densidad de corriente asociada a la reducción del agua a potenciales más negativos ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}} = -1658$  mV) respecto a

la solución cianurada libre de iones metálicos ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}} = -1506 \text{ mV}$ ), figura 3.3.5 curvas b y a respectivamente. Así mismo, se observa que la presencia de oro disminuye la densidad de corriente capacitiva, lo cual se atribuye a que el ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  se compleja con el cianuro y se adsorbe en el VC (**57,72-74**). En el barrido inverso de potencial, de la solución cianurada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , la densidad de corriente es mayor que en el barrido directo, lo cual es asociado al comportamiento típico de un proceso de activación atribuido al oro depositado sobre el VC. En el barrido directo, el oro y el agua son reducidos sobre VC, mientras que en el barrido inverso son reducidos sobre el oro depositado. Debido a la baja concentración de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en la solución cianurada, la densidad de corriente catódica asociada al barrido inverso es directamente atribuida a la reducción del agua sobre el oro recién depositado, la cual incrementa notablemente el pH interfacial. En la ampliación de la figura 3.3.5 curva b, se observa que en el barrido inverso se tiene una densidad de corriente constante en el intervalo de potencial de -1050 a -400mV, lo cual sugiere que el depósito de oro no se oxida debido a la formación de una película pasivante, como lo reporta la literatura (**57,73**). Este hecho no permite tener una evidencia clara del depósito de oro, sin embargo lo descrito arriba sobre el comportamiento voltamperométrico permite proponer la presencia del oro depositado.

En la figura 3.3.5 curva d, se observa que la presencia de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  en la solución cianurada, provoca un desplazamiento más negativo del potencial de la reducción del agua, respecto a la figura 3.3.5 curvas a, b y c ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}} = -1728 \text{ mV}$ ). Esto indica que los iones  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  en la solución cianurada contribuyen a la modificación de las densidades de corrientes capacitivas y al proceso de reducción del agua, debido a que ambos metales involucran especies adsorbidas sobre la superficie de VC (**66-67, 57,72-74**). En la ampliación de la figura 3.3.5 curva d, se observa que hacia el barrido inverso hay dos procesos de oxidación, uno en -900 mV (I) y el otro en -550mV (II), estos procesos pueden atribuirse a la disolución de oro depositado, como lo reporta la literatura (**57,72-73**) o a la disolución del codepósito Cu-Au (como se verá más adelante). La presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  hace posible observar los procesos de oxidación del oro, indicando que el proceso de pasivación que ocurre en medios básicos se ve modificado por este metal, ya que al disminuir la oxidación del agua el pH en la interfase no se

cambia de manera considerable y por lo tanto el proceso de oxidación del oro no presenta la pasivación detectada en ausencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ .

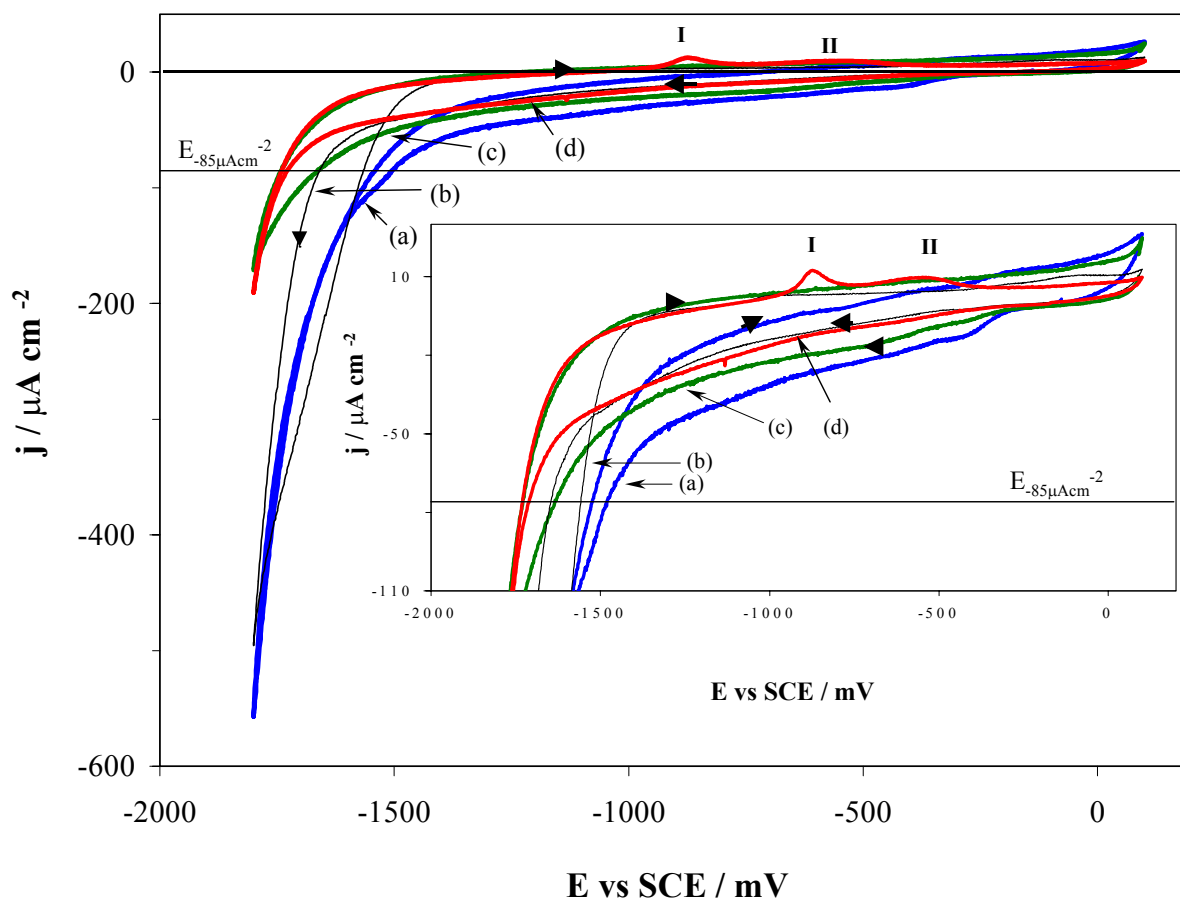


Figura 3.3.5. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada ( $0.5\text{M CN}^-$ ,  $\text{pH}=10$ ) sobre un electrodo de VC ( $0.07\text{ cm}^2$ ) a  $25\text{mVs}^{-1}$ . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b)  $1\text{X}10^{-4}\text{ M Au}(\text{CN})_2^-$ , (c)  $0.1\text{M Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  y (d)  $1\text{X}10^{-4}\text{ M Au}(\text{CN})_2^-$  con  $0.1\text{M Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ . En el recuadro se representan una región de densidades de corriente bajas de los correspondientes voltamperogramas. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua  $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}}$  está indicado en la figura.

Con estos antecedentes, se hace necesario identificar el intervalo de potencial en el cual se lleva a cabo el depósito selectivo de oro, en presencia de un alto contenido de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ . Para esto se realiza un estudio voltamperométrico variando el potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ) en el barrido de potencial negativo.

### 3.3.2.1.-Influencia del potencial de inversión ( $E_{-λ}$ ) durante el barrido catódico.

La figura 3.3.6 presenta los voltamperogramas obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido directo de potencial ( $E_{-λ}$ ), para la solución de cianuro con  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ .

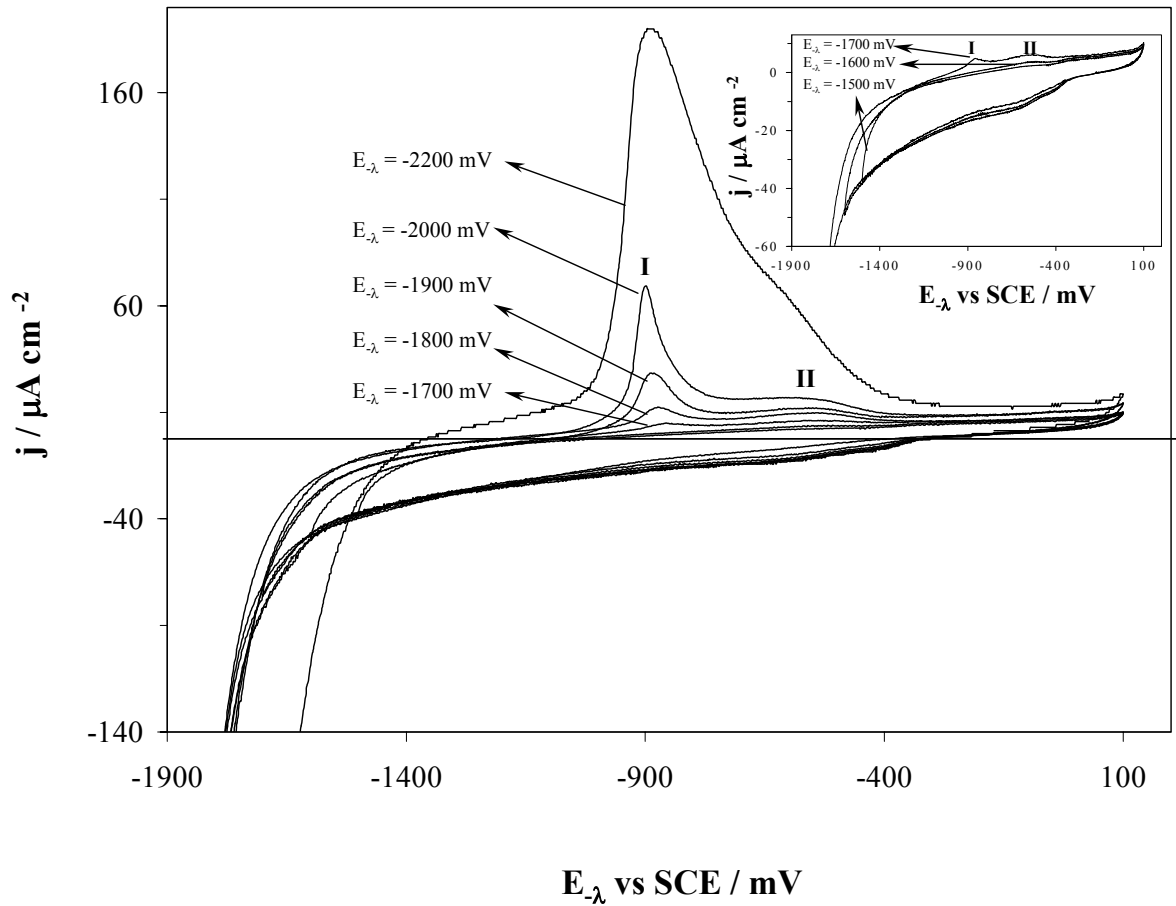


Figura 3.3.6. Vista parcial de voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo ( $E_{-λ}$ ), indicados en la figura, obtenidos sobre un electrodo de VC ( $0.07\text{cm}^2$ ) a  $25\text{mVs}^{-1}$ , para una solución que contiene  $1 \times 10^{-4}\text{M Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $0.1\text{M Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  y  $0.5\text{M CN}^-$  a  $\text{pH}=10$ . En el recuadro se representan una región de densidades de corriente bajas de los correspondientes voltamperogramas.

En la figura 3.3.6 se observa que a partir de  $E_{-λ} = -1500\text{ mV}$  parece un hombro de disolución II (ver ampliación) y en  $E_{-λ} \leq -1700\text{ mV}$  se presenta el pico de disolución I. La densidad de corriente asociada a estos procesos se va incrementando cuando se realiza la



inversión hacia potenciales más negativos. Estos procesos están asociados a la oxidación del oro o bien de una aleación Cu-Au depositada en el barrido directo de potencial, ya que en el estudio voltamperométrico de la sección 3.3.1 se mostró que la reducción de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  a cobre metálico en una solución cianurada (libre de oro), sobre un electrodo de VC inicia a partir de un potencial de inversión catódica de -2200 mV. El potencial del pico I se va desplazando a potenciales más negativos conforme  $E_{-λ}$  es más negativo y a  $E_{-λ} \leq -2000$  mV, la densidad de corriente se incrementa notablemente, indicando la formación del codepósito Cu-Au o el depósito masivo de cobre.

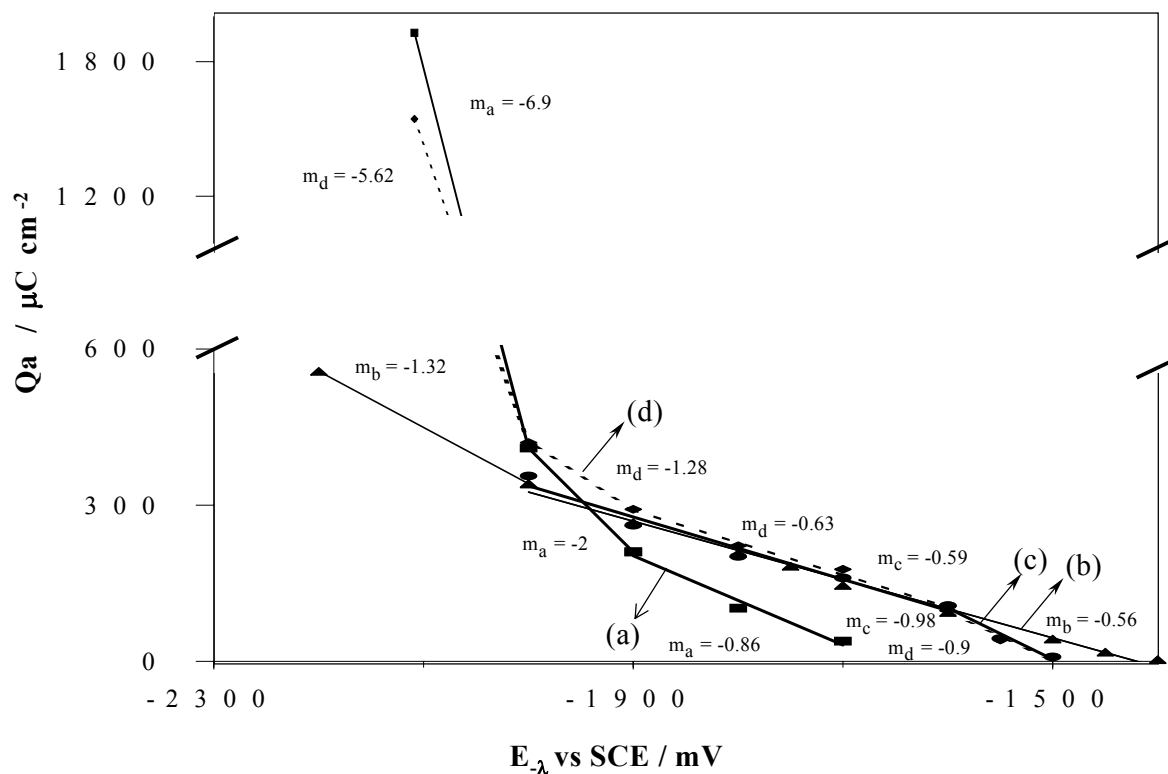


Figura 3.3.7. Variación de la carga asociada a los picos de disolución ( $Q_a$ ) en función del potencial de inversión negativo ( $E_{-λ}$ ), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de VC ( $0.07 \text{ cm}^2$ ) a  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , a partir de una solución  $0.5 \text{ M CN}^-$  a pH 10 que contiene: a)  $1 \times 10^{-4} \text{ M Au}(\text{CN})_2^-$  y  $0.1 \text{ M Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , b)  $1 \times 10^{-4} \text{ M Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  y  $0.1 \text{ M Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , c)  $1 \times 10^{-4} \text{ M Au}(\text{CN})_2^-$  con  $1 \times 10^{-4} \text{ M Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  en ausencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  y d)  $1 \times 10^{-4} \text{ M Au}(\text{CN})_2^-$  con  $1 \times 10^{-4} \text{ M Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  en presencia de  $0.1 \text{ M Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ .

Del estudio aquí realizado se puede apreciar que el proceso de la disolución del oro no es simple, dado que los procesos de disolución de la aleación Cu-Au aparecen a potenciales muy cercanos. Por tal motivo, no se puede realizar la identificación precisa del intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito de oro libre de cobre. Por esta razón se decidió realizar un análisis cuantitativo de las curvas voltamperométricas; en donde se determina la carga asociada a los procesos de oxidación  $Q_a$  (en el intervalo de potencial de -360 a -1100 mV), a partir del área bajo la curva de los voltamperogramas reportados en la figura 3.3.6, obtenidos de la solución de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  en función de  $E_{\lambda}$  (figura 3.3.7 curva a). Con el fin de hacer una comparación, en esta misma figura se representan las curvas  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$  para la solución cianurada que contiene los iones de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , discutida en la sección anterior (figura 3.3.7 curva b), así como las soluciones que contienen  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (figura 3.3.7 curvas c y d).

En la figura 3.3.7 curva a, se observa que la variación de la carga  $Q_a$  en función de  $E_{\lambda}$ , para la solución cianurada que contiene los iones  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , se presenta una correlación lineal de la curva  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$  (con  $m_a = -0.86 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ) en el intervalo de potenciales de inversión de -1700 a -1900 mV, la cual puede ser atribuida al depósito de oro sobre el electrodo de VC. Por otra parte, se observa que hacia potenciales de inversión más negativos, la correlación lineal de la curva  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$  presenta dos pendientes diferentes, una en potenciales de -1900 a -2000 mV, atribuida al codepósito de Cu-Au ( $m_a = -2 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ) y la otra para potenciales de inversión mayores a -2000 mV ( $m_a = -6.9 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ), atribuida al depósito masivo de cobre. Las curvas b, c y d de la figura 3.3.7 se discuten más adelante en la sección 3.3.3.1.

Debido a que la concentración de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  es muy baja, las corrientes faradaicas asociadas a sus procesos de reducción son muy similares a las corrientes capacitivas, de tal forma que no es posible determinar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito oro, además no es posible distinguir el depósito de oro a través de su proceso de disolución

electroquímica, ya que cuando éste existe, la reducción del agua se hace más importante, modificando el pH interfacial. Sin embargo, la presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  en la solución cianurada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , permite observar el pico de disolución del oro y a través del análisis del área bajo la curva de los picos de oxidación que aparecen en función  $E_\lambda$ , es posible determinar dónde empieza el depósito de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y donde el codepósito de Cu-Au. Al comparar las curvas asociadas al depósito de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (figuras 3.3.7 curvas a) y de plata (figura 3.3.7 curva b) en presencia de iones  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , es posible determinar que cinéticamente el depósito de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  empieza a potenciales menos negativos que en donde empieza el depósito de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ( $E=-1400$  mV y  $E=-1700$  mV respectivamente), esta evidencia experimental esta en contradicción con lo que se predice en el estudio termodinámico de la sección 3.2. Esta diferencia podría estar relacionada a los diferentes potenciales de electrocristalización para la plata y el oro; indiscutiblemente este potencial debe estar asociado a procesos de adsorción específica tanto de las especies de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  como de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  en el electrodo de VC. Sin embargo, aun no se conoce la interferencia de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  en este sistema (solución cianurada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ ), por lo que es necesario realizar el estudio de la interacción entre el  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y la  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ , contenidos en la misma solución con y sin  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ .

### **3.3.3.- Estudio Voltamperométrico de las soluciones cianuradas preparadas con Au(I), Ag(I) y Cu(I).**

La figura 3.3.8 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones: cianuro libre de iones metálicos (curva a), cianuro con  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  (curva b) y cianuro con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  (curva c).

La presencia de los iones metálicos de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  desplaza la densidad de corriente asociada a la reducción del agua a potenciales mucho menos negativos ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}} = -1402$  mV) respecto a la solución cianurada libre de iones metálicos ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}} = -1506$  mV), figura 3.3.8 curvas b y a respectivamente, catalizando la reducción del agua. Esto indica que

aunque no hay una densidad de corriente asociada a la reducción de los iones  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ , la presencia de los depósitos de estos en la superficie de VC modifica la interfase. El desplazamiento observado de la reducción del agua, es mucho más importante cuando se tiene la presencia de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  con  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ , que cuando se tiene sólo  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (figuras 3.3.8 curva b y 3.3.5 curva b respectivamente), indicando que la plata es la responsable del comportamiento aquí observado.

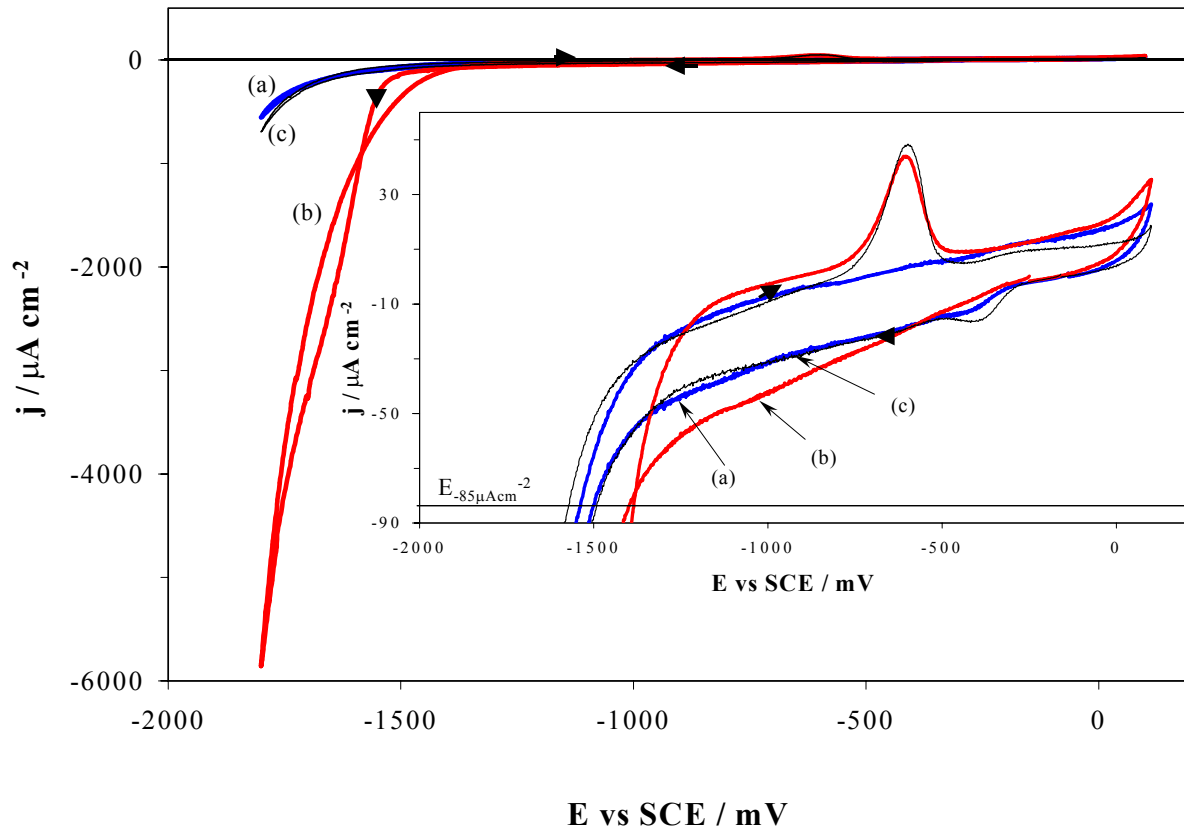


Figura 3.3.8. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada ( $0.5\text{M CN}^-$ ,  $\text{pH}=10$ ) sobre un electrodo de VC ( $0.07\text{cm}^2$ ) a  $25\text{mVs}^{-1}$ . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b)  $1\text{X}10^{-4}\text{ M Au}(\text{CN})_2^-$  y  $1\text{X}10^{-4}\text{ M Ag}(\text{CN})_3^{2-}$  y (c)  $1\text{X}10^{-4}\text{ M Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $1\text{X}10^{-4}\text{ M Ag}(\text{CN})_3^{2-}$  y  $0.1\text{M Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ . En el recuadro se representan una región de densidades de corriente bajas, de los correspondientes voltamperogramas. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua  $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}}$  está indicada en la figura.

En la ampliación de la figura 3.3.8 se observa que la densidad de corriente capacitiva de la solución cianurada, libre de iones metálicos, es similar a la de la solución que contiene los tres

iones metálicos (figuras 3.3.8 curvas a y c). Así mismo, la presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  en la solución con  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ , desplaza la reducción del agua a potenciales más negativos ( $E_{-85\mu\text{Acm}^{-2}} = -1494 \text{ mV}$ ). Esto indica que el ion  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  tiene un efecto importante en la reducción del agua y en los procesos de adsorción del cianuro y del oro.

Por otra parte, en el recuadro de la figura 3.3.8 curvas b y c, no se observan los procesos de reducción del oro ni de la plata, debido a que las densidades de corriente capacitiva enmascaran dichos procesos. Sin embargo, en el barrido inverso sólo se observa un pico de oxidación en  $-600 \text{ mV}$ , para ambas soluciones (figuras 3.3.8 curvas b y c), el cual puede ser atribuido al codepósito de Ag-Au, debido a que este pico de oxidación se presenta en potenciales más positivos que el pico de oxidación de la plata (determinado en el estudio de la sección 3.3.1) y más negativo que el correspondiente a la oxidación del oro (pico II de la figura 3.3.5 curva d, del estudio de la sección 3.3.2). Es importante hacer notar que el pico I que aparece cuando se hace el depósito de oro en presencia de cobre (figura 3.3.5 curva d, del estudio de la sección 3.3.2) no se observa en este caso, esto es un argumento adicional de que se está haciendo un codepósito de Ag-Au. El pico de oxidación es ligeramente más grande cuando se tiene el ion  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , lo cual indica que se tiene un mayor depósito de Ag-Au ó la presencia del codepósito de cobre sobre esta nueva superficie (ver más adelante).

Con el fin de establecer el potencial en donde es posible depositar oro y plata sin que se deposite cobre, se lleva a cabo un estudio voltamperométrico variando el potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ) hacia el barrido de potencial negativo.

### **3.3.3.1- Influencia del potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ) durante el barrido catódico.**

La figura 3.3.9 presenta los voltamperogramas obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido directo de potencial ( $E_{\lambda}$ ) para una solución cianurada de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  (figura 3.3.9a) presentada y discutida anteriormente, y para soluciones cianuradas de

$\text{Au}(\text{CN})_2^-$  con  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  en ausencia y en presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  (figuras 3.3.9b y c respectivamente).

La figura 3.3.9a, muestra que a partir de  $E_{\lambda} = -1400\text{mV}$  se tiene el pico de oxidación de  $\text{Ag}(0)$  a  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  en  $-675\text{mV}$  y la densidad de corriente asociada al pico de oxidación se incrementa conforme se realiza la inversión hacia potenciales más negativos.

La figura 3.3.9b, muestra que en las soluciones que contiene  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  aparece un pico de oxidación en  $-600\text{mV}$  a partir de  $E_{\lambda} = -1500\text{mV}$ , cuya densidad de corriente asociada se incrementa conforme se realiza la inversión hacia potenciales más negativos. El desplazamiento de este pico de oxidación hacia potenciales menos negativos, con respecto al pico de oxidación de la plata (figura 3.3.9a), se debe a la presencia del codepósito de Ag-Au. Este hecho comprueba que termodinámicamente la plata es el metal menos noble de la aleación Au-Ag, en la solución de cianuros aquí estudiada, como lo predice el estudio termodinámico de la sección 3.2. Anteriormente, se ha descrito que la existencia de una aleación provoca un desplazamiento a potenciales menos negativos del potencial redox del sistema metálico menos noble.

Los voltamperogramas obtenidos en la solución cianurada que contiene los tres iones metálicos (figura 3.3.9c) muestran que también aparece el pico de oxidación en  $-600\text{mV}$  a partir de  $E_{\lambda} = -1500\text{mV}$ , cuya densidad de corriente asociada se incrementa conforme el potencial de inversión se lleva a potenciales más negativos. Este pico de oxidación se desplaza a potenciales menos negativos en el intervalo de potenciales de  $E_{\lambda}$  de  $-1500$  a  $-1600\text{mV}$  y a  $E_{\lambda} \leq -1700\text{mV}$  el pico de oxidación se desplaza ahora hacia potenciales más negativos. Esta diferencia de comportamiento de los potenciales del pico de oxidación está asociada a la disolución de dos depósitos diferentes (como se discutirá más adelante).

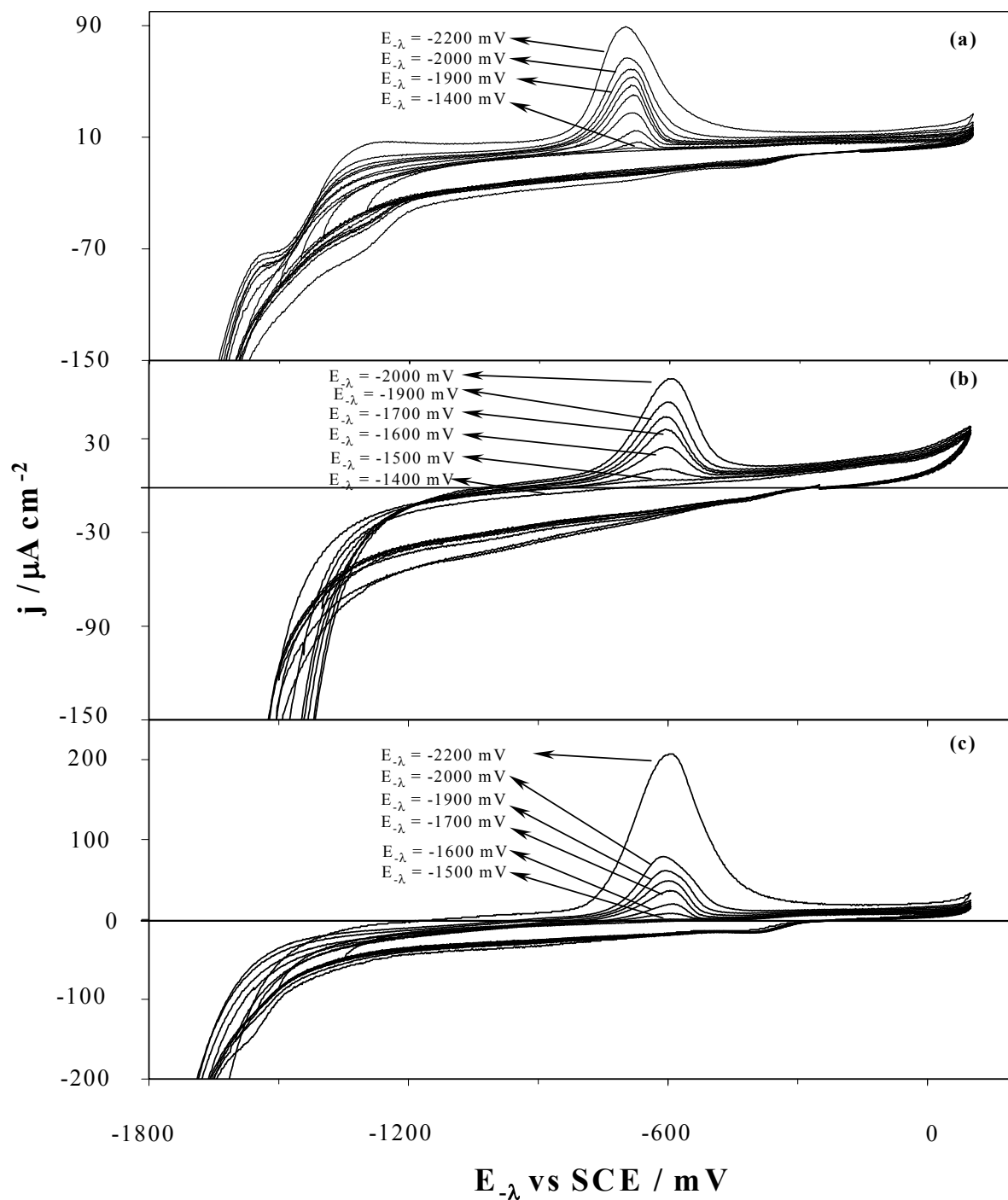


Figura 3.3.9. Vista parcial de voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo ( $E_{-\lambda}$ ), indicados en la figura, obtenidos sobre un electrodo de VC ( $0.07\text{cm}^2$ ) a  $25\text{mVs}^{-1}$  para soluciones cianuradas  $0.5\text{M CN}^-$  a pH 10 que contiene: a)  $1 \times 10^{-4}\text{M Ag(CN)}_3^{-2}$  en presencia de  $0.1\text{M Cu(CN)}_4^{-3}$ , b)  $1 \times 10^{-4}\text{M Ag(CN)}_3^{-2}$  y  $1 \times 10^{-4}\text{M Au(CN)}_2^-$  sin Cu(I) y c)  $1 \times 10^{-4}\text{M Ag(CN)}_3^{-2}$  y  $1 \times 10^{-4}\text{M Au(CN)}_2^-$  en presencia de  $0.1\text{M Cu(CN)}_4^{-3}$ .

Con el fin de identificar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito de oro y plata libres de cobre, se realiza un estudio cuantitativo de las curvas voltamperométricas. Las cargas asociadas a los picos de oxidación ( $Q_a$ ), de las soluciones con y sin cobre, fueron calculadas y graficadas en función del potencial de inversión ( $E_{-λ}$ ). La figura 3.3.7 muestra las curvas  $Q_a$  vs  $E_{-λ}$  de una solución cianurada de  $Au(CN)_2^-$  con  $Cu(CN)_4^{3-}$  (curva a),  $Ag(CN)_3^{2-}$  con  $Cu(CN)_4^{3-}$  (curva b) obtenida en la sección 3.3.1, una solución cianurada de  $Au(CN)_2^-$  con  $Ag(CN)_3^{2-}$  (curva c) y una solución cianurada de  $Au(CN)_2^-$ ,  $Ag(CN)_3^{2-}$  y  $Cu(CN)_4^{3-}$  (curva d).

En la figura 3.3.7 se observa que la correlación lineal para las soluciones cianuradas de oro con plata en ausencia y en presencia de cobre, presenta una pendiente muy similar en los primeros tres potenciales de inversión ( $m_c = -0.98 \mu Ccm^{-2}mV^{-1}$ ,  $m_d = -0.9 \mu Ccm^{-2}mV^{-1}$ , figura 3.3.7 curvas c y d), lo que indica que el depósito que se está llevando a cabo es el mismo, es decir el codepósito de Ag-Au. Hacia potenciales de inversión más negativos, la pendiente obtenida de las curvas  $Q_a$  vs  $E_{-λ}$  de estas soluciones es similar a la pendiente de la solución que contiene  $Ag(CN)_3^{2-}$  con  $Cu(CN)_4^{3-}$  ( $m_c = -0.59 \mu Ccm^{-2}mV^{-1}$ ,  $m_d = -0.63 \mu Ccm^{-2}mV^{-1}$ ,  $m_b = -0.56 \mu Ccm^{-2}mV^{-1}$ , figura 3.3.7 curvas c, d y b respectivamente), indicando que se está llevando a cabo el depósito de Ag. Por otra parte, en la solución que contiene los tres iones metálicos (figura 3.3.7 curva d) se observan dos cambios de pendiente y con incrementos en la densidad de carga después de  $E_{-λ}$  igual a -1900 mV, atribuidos a la presencia del codepósito Cu-Ag-Au ( $m_d = -1.28 \mu Ccm^{-2}mV^{-1}$ ) y al depósito masivo de cobre ( $m_d = -5.62 \mu Ccm^{-2}mV^{-1}$ ).

Del estudio comparativo realizado de las soluciones cianuradas que contienen los iones  $Au(CN)_2^-$  con  $Ag(CN)_3^{2-}$ , en ausencia y en presencia de  $Cu(CN)_4^{3-}$ , es posible determinar el potencial donde se lleva a cabo el codepósito de Ag-Au sin que se deposite el cobre. Sin embargo, no se puede determinar el potencial donde se deposita el oro y la plata independientemente.

La metodología desarrollada hasta este momento nos permite establecer el *estudio*



*electroquímico sistemático* a realizar para identificar dónde se lleva a cabo el codepósito de Ag-Au, sin que se deposite cobre, a partir de soluciones diluidas de oro y plata que simulan las condiciones de un baño de lixiviación con cianuros. Esta metodología se aplica ahora a un baño de lixiviación industrial

### **3.4.- Estudio de especiación química de la solución lixivante industrial.**

El estudio de especiación química de las especies electroactivas de Au, Ag y Cu presentes en la solución lixivante industrial ( $pCN' = -\log[CN'] = 1.6$ ,  $pAu' = -\log[Au'] = 5.3$ ,  $pAg' = -\log[Ag'] = 4.55$ , y  $pCu' = -\log[Cu'] = 2.1$ ) se presenta en la figura 3.4.1. El diagrama tipo Pourbaix se realizó de acuerdo con la metodología propuesta por A. Rojas y colaboradores (64-65) (Anexo G), utilizando los datos de la literatura (43,62-63) de las especies solubles e insolubles de Au, Ag y Cu. En el diagrama tipo Pourbaix se incluye la reducción del agua.

En la figura 3.4.1 las líneas continuas representan el cambio de potencial condicional del  $H_2O$  y de los sistemas  $M(I)/M(0)$  respecto al cambio en el pH. Las líneas punteadas delimitan el intervalo de pH donde una especie determinada del ion metálico correspondiente predomina (fracción molar mayor) con respecto a las otras especies cianuradas del mismo ion; o bien, la zona de límite de solubilidad (para los casos de  $AgCN_{(s)}$  y  $CuCN_{(s)}$ ). Por otra parte, se observa que la reducción del  $H_2O$  en una gran parte de intervalo de pH básicos, se presenta a potenciales menos negativos que los requeridos para reducir  $Au(I)$ ,  $Ag(I)$  y  $Cu(I)$ .

En esta figura 3.4.1 se observa que el Cu presenta cuatro especies cianuradas; la Ag presenta dos y el Au sólo una especie cianurada. Bajo las condiciones de concentración de la solución lixivante industrial (concentración muy diluida de los iones oro, plata y cianuro) se observa que la naturaleza de las especies cianuradas de plata son de un estado de coordinación menor al observado en el estudio de especiación de la sección 3.2.

Por otra parte, en la figura 3.4.1 se observa nuevamente que en todos los valores de pH el

potencial del par redox Cu(I)/Cu(0) se presenta a potenciales más negativos con respecto al potencial del par redox Au(I)/Au(0) ó Ag(I)/Ag(0), indicando que el cobre no interfiere termodinámicamente en el depósito selectivo de oro y plata. Sin embargo, la reducción del agua en estas condiciones experimentales puede interferir en el depósito de los metales.

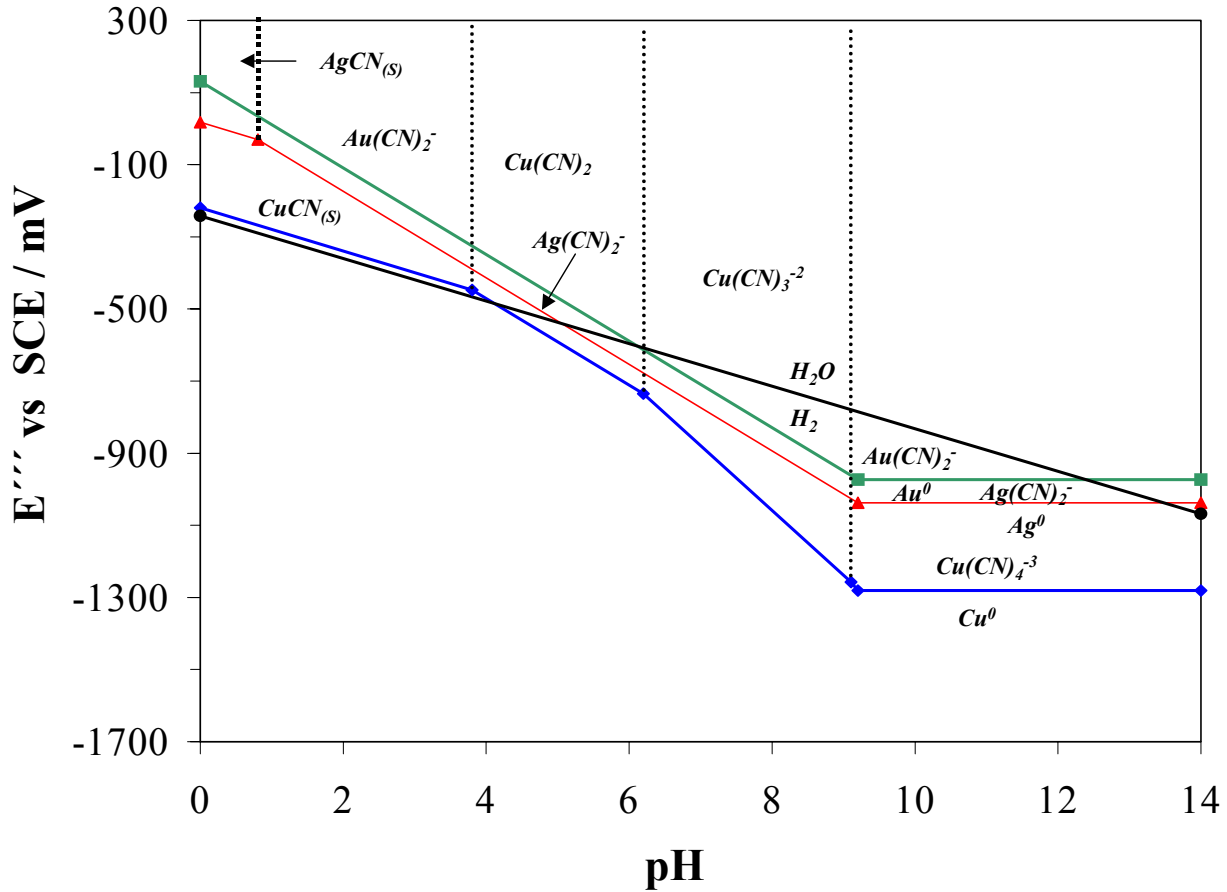
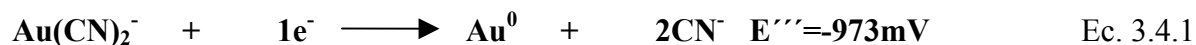


Figura 3.4.1. Diagrama tipo Pourbaix de las especies soluble e insolubles para el par redox Au(I)/Au<sup>0</sup> (línea verde), Ag(I)/Ag<sup>0</sup> (línea roja) y Cu(I)/Cu<sup>0</sup> (línea azul). Este diagrama se construyó con las constantes termodinámicas reportadas en la literatura y considerando constantes las concentraciones de 0.025M CN<sup>-</sup>, 3 x 10<sup>-5</sup>M Ag(I), 5 x 10<sup>-6</sup>M Au(I) y 8 x 10<sup>-3</sup>M Cu(I); la concentración de estas especies químicas representa la composición de una solución lixiviante industrial con bajos valores de oro, plata y una alto contenido de cobre. En este diagrama se incluye el comportamiento del sistema H<sub>2</sub>O/ H<sub>2(g)</sub> (línea negra).

Los potenciales y las reacciones termodinámicas asociadas a los depósitos de Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>/Au(0), Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>/Ag(0) y Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup>/Cu(0) en una solución lixiviante industrial a pH=10, pCN'=1.6, pAu'=5.3, pAg'=4.55 y pCu'=2.1 son:



Es importante resaltar que los potenciales predichos anteriormente deberían ser más negativos, al tener concentraciones mucho menores de oro, plata y cobre, con respecto a la solución cianurada preparada de la sección 3.3.3. Sin embargo, los potenciales son menos negativos, lo cual es atribuido a la menor concentración de cianuros de la solución lixiviante industrial.

En este caso, la diferencia de potencial  $E'''$  entre el Au y la Ag es todavía menor con respecto a la presentada en la solución cianurada más concentrada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  y  $\text{CN}^-$  de la sección 3.2; lo cual predice que la separación de estos dos metales no es posible.

### 3.5.-Estudio voltamperométrico de una solución lixiviante industrial.

#### 3.5.1.- Influencia del potencial de inversión ( $E_{-\lambda}$ ) durante el barrido catódico.

La figura 3.5.1 presenta los voltamperogramas obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido directo de potencial ( $E_{-\lambda}$ ) para la solución lixiviante industrial.

La figura 3.5.1 muestra que a partir de  $E_{-\lambda} = -1200\text{mV}$  se tiene un pico de oxidación en  $-425\text{mV}$  y que la densidad de corriente asociada a este pico se incrementa conforme se realiza la inversión hacia potenciales más negativos. El pico de oxidación se desplaza a potenciales menos negativos en el intervalo de potenciales de  $E_{-\lambda}$  de  $-1200$  a  $-1400$  mV; sin embargo, a  $E_{-\lambda} \leq -1500$  mV, el pico de oxidación se desplaza ahora a potenciales más negativos, indicando la disolución de los diferentes codepósitos de oro, plata y cobre realizados sobre la superficie del

carbón vítreo. El desplazamiento observado del pico de oxidación a potenciales menos negativos, con respecto al pico de oxidación del estudio de la sección 3.3.3 se debe a la diferencia de concentración de los iones metálicos de Au(I), Ag(I) y Cu(I) y la menor concentración de cianuros en la solución.

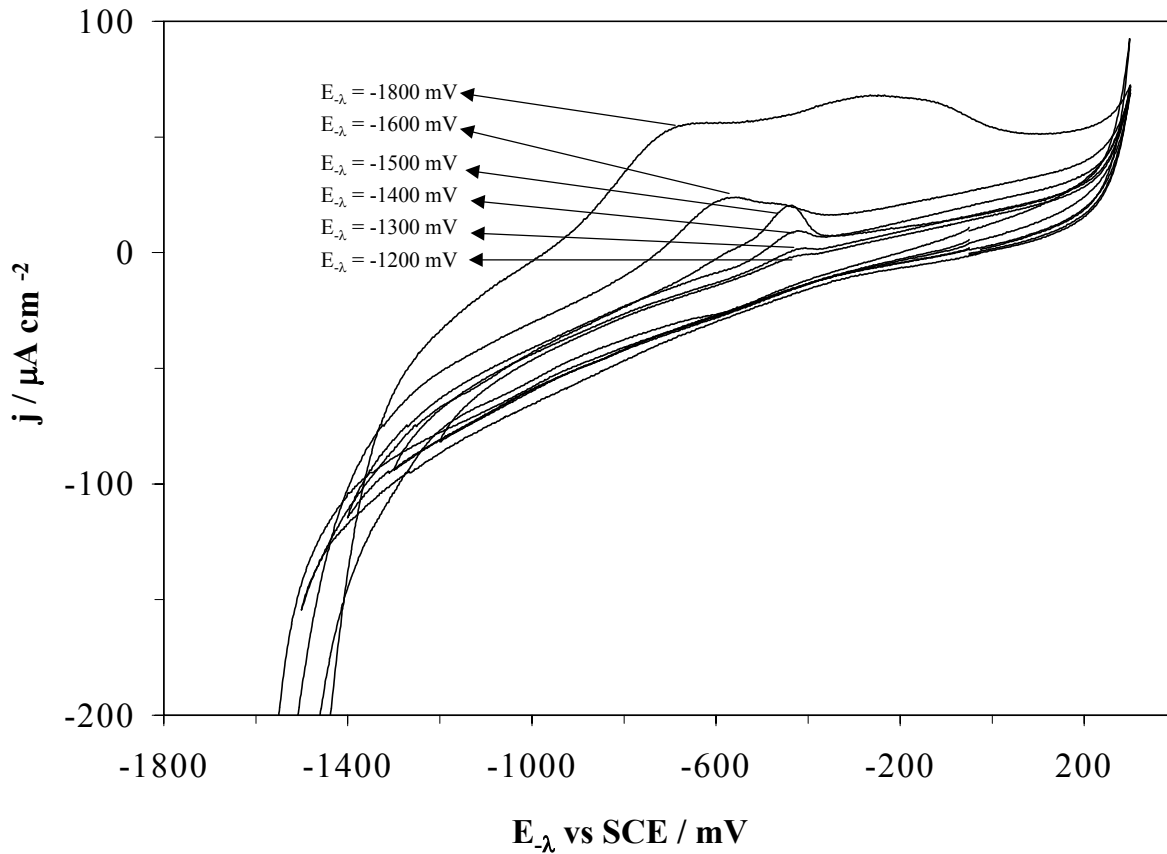


Figura 3.5.1. Vista parcial de voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo ( $E_{\lambda}$ ), indicados en la figura, obtenidos sobre un electrodo de VC ( $0.2\text{cm}^2$ ) a  $25\text{mVs}^{-1}$  para una solución lixiviante industrial:  $8 \times 10^{-3}\text{M}$  (500 ppm)  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-6}\text{M}$  (1 ppm)  $\text{Au}(\text{CN})_2^{-}$ ,  $3 \times 10^{-5}\text{M}$  (3 ppm)  $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-}$ ,  $0.015\text{M}$  (615 ppm) Ca,  $0.025\text{M}$  (571 ppm) Na y  $3 \times 10^{-4}\text{M}$  (17 ppm) Zn a pH 11.

Por otra parte, en la figura 3.5.1 se observa que los picos de oxidación de la solución lixiviante industrial son más anchos con respecto a la solución cianurada más concentrada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^{-}$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  y  $\text{CN}^{-}$  de la sección 3.3.3 y cambian de forma rápidamente conforme se incrementa el potencial de inversión, indicando lo complicado que sería desarrollar

la metodología para identificar dónde se lleva a cabo el codepósito de Ag-Au, sin que se deposite cobre a partir de la solución lixivante industrial. Lo descrito anteriormente justifica la necesidad de haber utilizado concentraciones más altas de cobre y cianuro para desarrollar esta metodología de estudio.

Con el fin de determinar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  libres de cobre de la solución lixivante industrial, se realiza el estudio cuantitativo de las curvas voltamperométricas a través de la carga asociada a los picos de oxidación  $Q_a$  (área bajo el pico de oxidación, evaluada en el intervalo de 90 a  $-960\text{mV}$ ) en función de  $E_{\lambda}$ . La figura 3.5.2 compara las curvas  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$  de una solución lixivante industrial (curva a) con respecto a la de la solución cianurada más concentrada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  y  $\text{CN}^-$  (curva b) obtenida y discutida en la sección 3.3.3.

En la figura 3.5.2 se observa que el comportamiento de las pendientes de las curvas  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$  de la solución cianurada preparada en la sección 3.3.3 y de la solución lixivante industrial son muy similares (figura 3.5.2 curvas b y a respectivamente). Por otra parte, se observa que para la solución lixivante industrial (figura 3.5.2 curva a) se tiene un desplazamiento del potencial hacia valores menos negativos con respecto a la solución cianurada preparada en la sección 3.3.3 (figura 3.5.2 curva b), lo cual concuerda con los estudios de especiación de ambas soluciones.

En la figura 3.5.2 curva a, se observa que para la solución lixivante industrial el codepósito atribuido a Ag-Au se lleva a cabo en el intervalo de potencial de  $-1200\text{mV}$  a  $-1400\text{mV}$  ( $m_a = -0.13 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ). La correlación lineal en este intervalo ( $m_a = -0.13 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ) no presenta la misma pendiente que la obtenida para la solución preparada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  de la sección 3.3.3 ( $m_b = -0.9 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ), debido a los procesos de nucleación de estos metales sobre el electrodo de VC y a que a menor sobrepotencial, se deposita menos oro y plata. Sin embargo, a  $E_{\lambda} \leq -1400 \text{ mV}$  los cambios de la pendiente obtenida de la curva  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$

de la solución lixivante industrial son similares a los cambios de las pendientes de la solución cianurada más concentrada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  y  $\text{CN}^-$  (figuras 3.5.2 curva a y 3.5.2 curva b respectivamente), indicando la presencia de los depósitos de Ag, Cu-Ag y Cu conforme el potencial de inversión se hace más negativo.

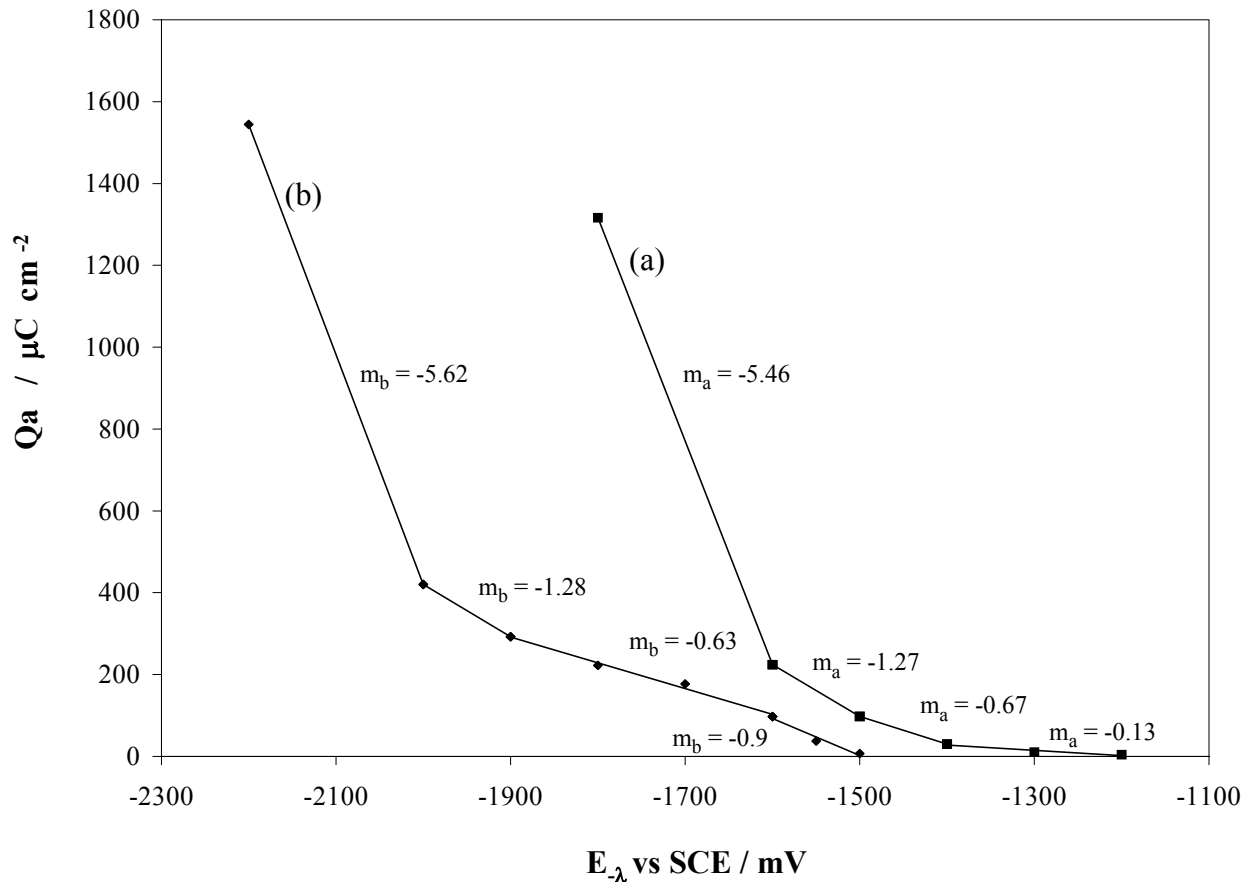


Figure 3.5.2 Variación de la carga asociada a los picos de disolución ( $Q_a$ ) en función del potencial de inversión negativo ( $E_{\lambda}$ ), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de VC ( $0.07 \text{ cm}^2$ ) a  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , a partir de una solución: a) lixivante industrial,  $8 \times 10^{-3} \text{ M}$  (500 ppm)  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ,  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$  (1 ppm)  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $3 \times 10^{-5} \text{ M}$  (3 ppm)  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $0.015 \text{ M}$  (615 ppm) Ca,  $0.025 \text{ M}$  (571 ppm) Na y  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  (17 ppm) Zn y b)  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$  y  $0.1 \text{ M}$   $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ .

Del estudio comparativo de las cargas ( $Q_a$ ) de la solución lixivante industrial con respecto a la solución cianurada más concentrada de los iones  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  y  $\text{CN}^-$  (sección 3.3.3), es posible determinar el potencial donde se lleva a cabo el codepósito de Ag-Au sin que se deposite el cobre. Sin embargo, al igual que en el estudio de la sección 3.3.3 no es

posible determinar el potencial donde se deposita el oro y la plata independientemente. De las curvas mostradas en la figura 3.5.2 parecería difícil determinar el número de regiones con diferentes pendientes, así como las pendientes mismas, ya que en algunos casos el intervalo de potencial donde aparecen es pequeño; sin embargo, el estudio de las soluciones de laboratorio de los diferentes iones de la solución cianurada permite sustentar lo propuesto en el análisis de las curvas de la figura 3.5.2.

### 3.6.- Conclusiones.

En la primera parte de este capítulo, se presentó el *estudio electroquímico sistemático* de soluciones, preparadas en el laboratorio, que simulan las condiciones de un baño de lixiviación con cianuros (bajos valores de metales preciosos, de 1 a 3 ppm, y alto contenido de cobre, 500 ppm), con el fin de establecer la estrategia experimental para obtener el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el codepósito de Au-Ag, sin que se deposite cobre. Estableciéndose que:

- ◆ El estudio de especiación química muestra que bajo las condiciones de concentración de estas soluciones, las especies predominantes en el medio son  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , determinándose que termodinámicamente la diferencia de potencial entre el depósito de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  es 138mV, lo que señala la imposibilidad termodinámica de depositar selectivamente oro y plata.
- ◆ Así mismo, el estudio de especiación química permitió determinar que en los sistemas aquí analizados, el cobre es el metal menos noble y el más noble es el oro. Esta información permitió identificar el metal menos noble dentro de los codepósitos formados durante el depósito simultáneo de los iones metálicos; haciendo posible discutir la formación de aleaciones metálicas durante el codepósito.

El electrodepósito de metales tiene asociado entre otros fenómenos, sobrepotenciales de electrocristalización y procesos relacionados a la formación de aleaciones, que no son posibles

predecir teóricamente. Por esta razón, fue necesario llevar a cabo un estudio electroquímico de reducción-oxidación de estos sistemas. De las diferentes técnicas disponibles para llevar a cabo este estudio, sólo se han discutido los resultados obtenidos con voltamperometría de barrido triangular, ya que se consideró que esta técnica proporciona resultados gráficos más fácilmente discutibles.

Los estudios voltamperométricos muestran que la densidad de corriente asociada a los procesos de reducción de los metales preciosos es tan pequeña, que se encuentra enmascarada por la densidad de corriente capacitiva de la interfase VC-solución cianurada, complicando el análisis de los resultados. En este trabajo se propone una estrategia para estudiar estos depósitos basada en el efecto que tiene éstos en la reducción de agua, o bien en el estudio del proceso de oxidación de los metales recién depositados. Con esta estrategia fue posible establecer los siguientes puntos:

- ◆ El cobre se deposita a un potencial más negativo del que se requiere para depositar oro y plata, concordando con el estudio de especiación de la solución cianurada de oro, plata y cobre.
- ◆ Se observa que la especie de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  contribuye en la modificación de las densidades de corrientes capacitivas del medio y ayuda a distinguir los procesos de reducción y de oxidación tanto de la plata como del oro, favoreciendo energéticamente el depósito de éstos.
- ◆ El estudio voltamperométrico permitió mostrar que a diferencia de lo que predice el estudio de especiación química, la reducción de  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  se lleva a cabo a potenciales menos negativos que el correspondiente al  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .
- ◆ El estudio voltamperométrico muestra que, la reducción simultáneamente de oro y plata, de una solución con alto contenido de cobre, se puede llevar a cabo en el intervalo de potenciales de -1500 a -1900 mV, sin que el cobre se deposite.
- ◆ El depósito previo de oro y plata o la aleación Au-Ag en la superficie de VC provocan que el depósito de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  se lleve a cabo a potenciales menos negativos que cuando éste se lleva a cabo sobre VC; esto se debe a que la formación de una aleación de cobre con los otros



metales. Al parecer este desplazamiento del depósito de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  depende de la cantidad y tipo de depósito previo.

En la segunda parte de este capítulo se aplica la metodología desarrollada del *estudio electroquímico sistemático* para identificar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el codepósito de Ag-Au sin que se deposite cobre, a partir de una solución lixivante industrial: concentración muy diluida de oro y plata (del orden de 1 a 3 ppm), alto contenido de cobre (del orden de 500 ppm) y una serie de impurezas metálicas provenientes de los procesos de lixiviación. De esta forma, se muestra el alcance y la utilidad de la metodología del *estudio electroquímico sistemático* desarrollada en este capítulo. Las conclusiones que se obtuvieron en esta parte son:

- ◆ El estudio de especiación muestra que bajo las condiciones de concentración de la solución de lixiviación industrial, los depósitos de oro, plata y cobre se realizan a potenciales menos negativos con respecto a la solución cianurada más concentrada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  y  $\text{CN}^-$  (sección 3.2), lo cual es atribuido principalmente a la menor concentración de cianuros (pCN más grande) en la solución lixivante industrial (ver anexo G) que provoca que las especies predominantes del ion metálico de plata se modifiquen,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .
- ◆ El estudio voltamperométrico de la solución lixivante industrial, muestra que el cobre se deposita a un potencial más negativos que el que se requiere para depositar oro y plata.
- ◆ El depósito simultáneo de oro y plata provenientes de un baño de lixiviación industrial con bajos valores de éstos y un alto contenido de cobre, se puede llevar a cabo en el intervalo de potencial de -1200 a -1500mV, sin que el cobre se deposite.

Los resultados obtenidos en este capítulo permiten establecer las condiciones energéticas en las que es posible depositar Au-Ag (“doré”) sin que se deposite el cobre en el electrodo de VC. Es necesario recordar que se utilizó como material de electrodo el VC ya que presenta un comportamiento similar al RVC (55), este último está fácilmente disponible en el mercado y se utiliza en este trabajo para el estudio de macroelectrólisis.

La discusión de los resultados obtenidos a través del estudio voltamperométrico dejan abiertas varias interrogantes a propósito del depósito de metales y aleaciones, a partir de soluciones diluidas de los iones correspondientes. Éstas deberán ser resultas en estudios sistemáticos más fundamentales, que consideren la aplicación de otras técnicas electroquímicas como: cronopotenciometría, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica; así como, la utilización de otros materiales de electrodos. Esto no fue realizado en este trabajo ya que el objetivo principal de este proyecto es el de llegar a la recuperación masiva del “Doré”.

## CAPÍTULO 4 RECURACIÓN SELECTIVA DE “DORÉ” (Au-Ag) EN UN REACTOR FM01-LC.

### 4.1.- Introducción.

Como se mencionó en los antecedentes y alcances de esta tesis, existen reactores o celdas de macroelectrólisis que presentan características importantes y atractivas para utilizarlas en la recuperación de metales preciosos en bajas concentraciones. El caso más conocido de procesos electroquímicos que pretenden la recuperación de metales en bajas concentraciones son los tratamientos electroquímicos de aguas residuales, conocidos como electrorecuperación de metales pesados. Los reactores utilizados en este tipo de procesos son generalmente celdas de flujo con electrodos tridimensionales (7-8, 50-51,75-78) que operan por lotes o por lotes con recirculación. Es por ello que la combinación de un electrodo tridimensional, en un reactor por lotes, podría resultar conveniente para recuperar Au(I) y Ag(I) que se encuentren en bajas concentraciones.

Por otra parte, en el capítulo 3 se abordó el depósito electroquímico (reacción catódica) de oro y plata en medios cianurados sobre un sustrato de VC; observándose que el potencial de reducción de cada metal, puede determinar la selectividad y pureza del producto final (depósito simultáneo de oro y plata), por lo que la presencia de un alto contenido de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  no interfiere en la reducción de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Por otra parte, se estudió la oxidación de cianuro, con el fin de incorporar a la reacción anódica como una parte integral del proceso de recuperación de metales preciosos. Se determinó que el proceso de oxidación que se está llevando a cabo es la oxidación de cianuros, favorecida por la presencia de cobre (ver anexo A). Con la información hasta aquí obtenida es posible plantear una celda de macroelectrólisis con compartimientos separados operada por lotes. *En el compartimiento catódico, se realizará la recuperación de metales preciosos con electrodos tridimensionales; y en el compartimiento anódico, la oxidación de soluciones cianuradas que contienen iones  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , esto con el fin de que el catolito y el anolito sólo difieran en el contenido de los metales preciosos de interés.* Sin embargo, debido a

las limitaciones de tiempo para la realización de este proyecto, sólo se caracterizó la celda de macroelectrólisis en la parte catódica, restando para un estudio posterior la caracterización del compartimiento anódico de la celda de macroelectrólisis. La reacción anódica realizada bajo estas condiciones y optimizada para el reactor FM01-LC podría considerarse como un método alternativo de tratamiento de soluciones cianuradas que no puedan ser reutilizadas en el proceso de lixiviación de minerales.

La caracterización de una celda de macroelectrólisis (relación de área electrodo/concentración de la especie electroactiva grandes; de tal manera que, la concentración de ésta en la solución disminuye) que permita garantizar la recuperación de metales preciosos, se realiza a través de los estudios de electrólisis en un reactor FM01-LC, a partir de una solución lixivante industrial, que contiene una alta concentración de cobre y bajos valores de oro y plata. La caracterización de esta unidad de procesos se lleva a cabo variando los siguientes parámetros:

- ◆ El potencial catódico impuesto sobre un electrodo de RVC. La finalidad de este estudio es la de determinar el porcentaje de recuperación de oro y plata en el reactor FM01-LC, tomando en cuenta los resultados del capítulo 3.
- ◆ El área del electrodo de trabajo. De esta manera se pretende determinar la influencia del área en el codepósito de oro y plata.
- ◆ La velocidad de flujo de la solución lixivante industrial. Este estudio pretende determinar el efecto que proporciona la variación de flujo en el depósito electroquímico de plata y oro. A partir de este estudio, más adelante, se determinan los coeficientes de transferencia de masa de los metales preciosos, el régimen de flujo y las correlaciones experimentales del reactor electroquímico a través de correlaciones adimensionales de los procesos de transporte convectivo de masa.
- ◆ La densidad de corriente constante en la celda con la solución lixivante industrial. De esta forma se pretende establecer la diferencia que existe en el depósito selectivo de oro y plata cuando se impone un potencial catódico o una densidad de corriente en el reactor FM01-LC.

Finalmente se realiza la evaluación de la eficiencia de la corriente ( $\phi^e$ ), el rendimiento espacio-tiempo ( $\rho_{ST}$ ) y el consumo de energía ( $E_s$ ) asociados al reactor FM01-LC, tomando como base la reacción catódica.

#### 4.2.-Estudio de Macroelectrólisis a potencial controlado.

En el capítulo 3 fue establecido que en el intervalo de potencial (-1200 a -1500 mV), el ion  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  no interfiere en el depósito electroquímico simultáneo de oro y plata sobre un electrodo de VC. Es importante mencionar que la superficie de VC es muy similar a la de RVC (55), por lo que se asume que las mismas condiciones interfaciales obtenidas en el estudio de la solución lixivante industrial, del capítulo 3, pueden ser alcanzadas en el RVC para el depósito de oro y plata. De esta manera se llevó a cabo el depósito electroquímico de las especies electroactivas de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  en un reactor por lotes (FM01-LC), utilizando una solución lixivante industrial (solución h). La electrólisis se efectuó a potencial controlado (entre -1250 a -1500 mV) sobre un electrodo de RVC de 60 ppp y a una velocidad de flujo lineal del electrolito de  $0.1935 \text{ ms}^{-1}$ . Debido a las concentraciones tan pequeñas de las especies electroactivas, el cambio de éstas, durante la electrólisis, no fue posible determinarlas a través de la densidad de corriente límite, como generalmente se hace en este tipo de electrodos (48,51). La variación de la concentración de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  durante la electrólisis de la solución, proveniente del compartimiento catódico del reactor electroquímico, se determinó por absorción atómica, la cual tiene un límite de detección adecuado para seguir las concentraciones por separado de las especies químicas de interés (ver anexo D).

La figura 4.2.1 muestra la variación de la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (líneas continuas delgadas, a, b, c y d),  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (líneas continuas gruesas, a', b', c' y d') y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  (líneas punteadas, a'' b'', c'' y d'') con respecto a la concentración inicial,  $C(t)/C(0)$ , en función del tiempo de electrólisis, cuando se imponen los potenciales de -1250 mV (figura 4.2.1 curvas a, a' y a''), -1300 mV (figura 4.2.1 curvas b, b' y b''), -1400 mV (figura 4.2.1 curvas c, c' y c'')

y -1500 mV (figura 4.2.1 curvas d, d' y d'') sobre el electrodo de RVC de 60 ppp (área 752cm<sup>2</sup>). La velocidad de flujo lineal del católito es 0.1935 ms<sup>-1</sup>.

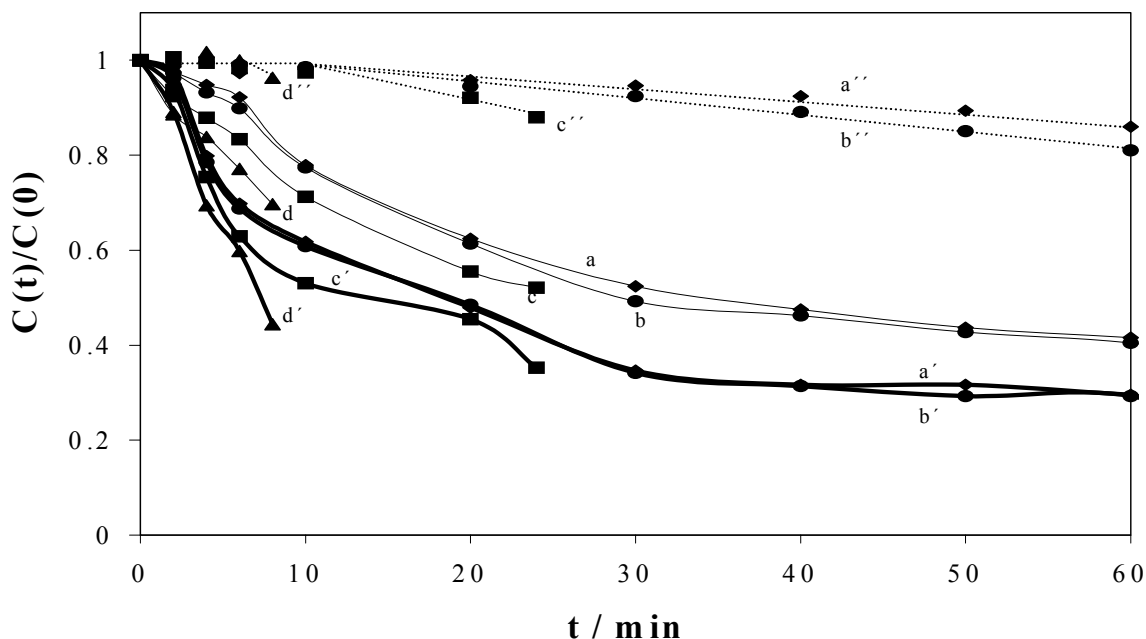


Figura 4.2.1 Variación de las concentraciones normalizadas (con respecto a la concentración inicial:500ppm de Cu, 3.2ppm de Ag, 1ppm de Au) de las especies químicas de plata, oro y cobre presentes en la solución de lixiviación industrial, en función del tiempo de electrólisis. Perfil de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (líneas continuas delgadas), perfil de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (líneas continuas gruesas) y perfil de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (líneas punteadas), a potenciales de electrólisis impuestos de -1250 mV vs SCE (curvas a, a' y a''), -1300 mV vs SCE (curvas b, b' y b''), -1400 mV vs SCE (curvas c, c' y c'') y -1500 mV vs SCE (curvas d, d' y d'') sobre un electrodo de RVC de 60 ppp (área 752cm<sup>2</sup>) y una velocidad del católito de 0.1935 ms<sup>-1</sup>.

En la figura 4.2.1 se observa que la variación de la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  disminuye con respecto al tiempo de electrólisis, para los cuatro potenciales impuestos sobre el electrodo de RVC. La variación de la concentración normalizada tanto para el  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  como para la  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  con el tiempo de electrólisis es muy similar cuando se imponen los potenciales de -1250 y -1300mV (figuras 4.2.1 curvas a, b, a' y b'), lo cual se atribuye a los procesos de nucleación del oro y la plata predichos en el estudio de la solución lixivante industrial del capítulo 3; mientras que en los potenciales de -1400 y -1500mV, la disminución de la concentración normalizada tanto del  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  como para la  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  con el tiempo de electrólisis es más importante conforme el potencial se hace más negativo (figura 4.2.1 curvas c, d, c' y d'). Así mismo, es necesario notar que la disminución de la concentración normalizada de

$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  es más importante que la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  cuando se impone el mismo sobrepotencial de depósito al electrodo de RVC ( $E_{\text{impuesto}} - E'''$ ). Este comportamiento es contrario a lo obtenido en el estudio de especiación de esta solución (sección 3.4); indicando que el sobrepotencial de cristalización juega un papel muy importante en estos medios, como ha sido discutido en el estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas preparadas en el laboratorio de la sección 3.3.3. En donde también se obtiene la misma relación Ag/Au, es decir se deposita más plata que oro para un potencial determinado. Por otra parte, la variación de la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  se mantiene constante durante los primeros 10 minutos para los potenciales impuestos menores de -1500 mV (figura 4.2.1 curvas a'', b'' y c'') y sólo para los primeros 6 minutos, cuando el potencial impuesto es de -1500 mV (figura 4.2.1 curva d''); después de estos tiempos se observa una disminución de la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , con respecto al tiempo de electrólisis. De estos resultados es posible establecer que a tiempos de electrólisis menores a 6 minutos, la predicción realizada a través del estudio voltamperométrico sobre el electrodo de VC se cumple para el reactor con el electrodo de RVC, es decir que es posible reducir  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , sin que el  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  se deposite. Este hecho, junto con lo anteriormente discutido valida la aproximación propuesta inicialmente, sobre la similitud entre las superficies de VC y RVC, indicando que a pesar de tener una superficie activa mayor en el RVC, las condiciones energéticas de ambos materiales son muy similares. Conforme el tiempo de electrólisis aumenta, la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  disminuye, provocando una disminución del potencial de depósito (ley de Nernst); este hecho, junto con el desplazamiento hacia valores menos negativos del depósito de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  sobre la aleación Au-Ag, formada en los tiempos iniciales de electrólisis, provoca que el depósito de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  a potenciales menos negativos que el necesario para depositar éste sobre una superficie de VC (-2000mV) ó bien sobre una superficie cubierta por una pequeña cantidad de aleación Au-Ag (-1500mV).

La tabla 4.2.1 muestra la variación del porcentaje de recuperación de oro y plata conforme el potencial se hace más negativo, para un tiempo de electrólisis hasta donde la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  no cambia.

En la tabla 4.2.1 se observa que en el intervalo de potencial de -1250 a -1400 mV, el porcentaje de recuperación de oro y plata se incrementa conforme el potencial se hace más negativo; mientras que en el potencial de -1500 mV, el porcentaje de recuperación de estos metales y el tiempo de electrólisis para el codepósito selectivo, disminuyen con respecto a los valores obtenidos en el potencial de -1400 mV. La disminución del porcentaje de recuperación de oro y plata es atribuida a que en el potencial de -1500 mV, comienza el depósito de cobre sobre pequeñas cantidades del codepósito de Au-Ag, tal como lo predice el estudio de la solución lixivante industrial del capítulo 3. Por otra parte, se observa que el porcentaje de recuperación de plata, en todos los potenciales impuestos, es mayor que el porcentaje de recuperación de oro. Este comportamiento puede ser atribuido a que el proceso de electrocristalización de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  es mucho más importante que el de la  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , provocando que el potencial en el que se inicia experimentalmente el depósito de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  sea menos negativo que el del  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

Tabla 4.2.1. Porcentaje de recuperación de oro y plata a partir de una solución lixivante industrial para diferentes potenciales de reducción. Se utiliza un electrodo de RVC de 60ppp (área  $752\text{cm}^2$ ) y una velocidad de flujo lineal del católito de  $0.1935\text{ ms}^{-1}$ . El tiempo de electrólisis es el máximo en donde la concentración de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  no cambia.

<b>Potencial mV vs SCE</b>	<b>Tiempo de Electrólisis Minutos</b>	<b>% de recuperación de oro de la solución</b>	<b>% de recuperación de platade la solución</b>
-1250	10	22	38
-1300	10	23	39
-1400	10	29	47
-1500	6	23	40

Es importante notar que en el intervalo de potencial de -1250 mV a -1400 mV, la relación promedio que hay entre el porcentaje de recuperación de la plata con respecto al del oro, es de 1.7 y es similar (1.74) a la que se tiene en el potencial de -1500 mV. Este hecho, indica que a partir de esta relación de plata/oro depositada, tanto la superficie de RVC como las concentraciones en la solución de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  han sido modificadas de tal forma que el  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$

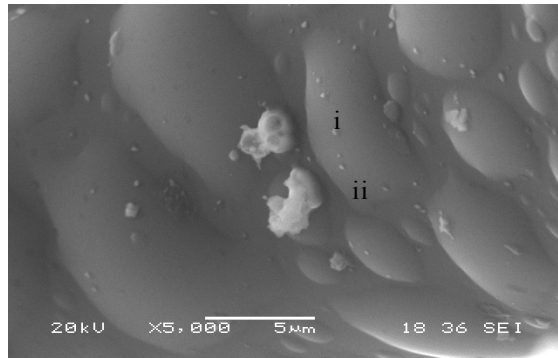


comienza a depositarse (ver más adelante) y por ello, el depósito selectivo de oro y plata depende del tiempo de electrólisis.

Con el fin de verificar que el codepósito de oro y plata queda adherido sobre el electrodo de RVC, se realizó un estudio de SEM y posteriormente un estudio de EDS, sobre las superficies de los electrodos.

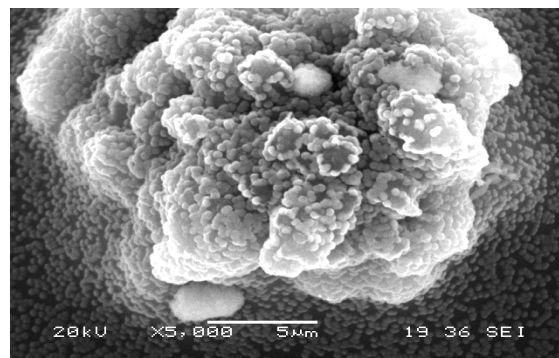
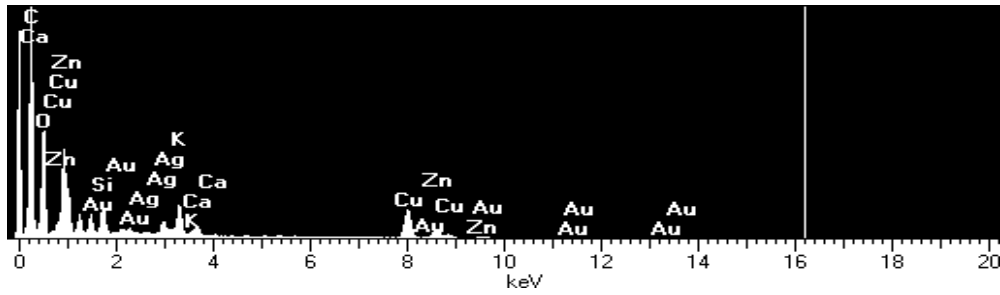
La figura 4.2.2 muestran las imágenes de RVC y la dispersión de rayos X después de la electrólisis de la solución que contiene los tres iones metálicos. Se muestran las imágenes cuando el depósito se hizo en diferentes condiciones: potencial impuesto de -1400 durante 24 minutos (figura 4.2.2a) y potencial impuesto de -1500 mV durante 8 minutos(4.2.2b). Las imágenes de la superficie de RVC se realizaron usando electrones secundarios a 20kV con una ampliación de 5000X. Es importante mencionar que debido a las pequeñas cantidades de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  que se depositan con respecto al área activa de RVC fue muy difícil identificar las zonas del electrodo en donde aparecen los codepósitos Au-Ag.

En la figura 4.2.2a, se observa gran parte de la superficie de RVC limpia y dos núcleos metálicos grandes sobre esta superficie (figura 4.2.2i y ii), los cuales pueden atribuirse a los depósitos de oro, plata y cobre. Por otra parte, en la figura 4.2.2b sólo se observa la formación de núcleos metálicos en la superficie de RVC, los cuales pueden atribuirse también a los depósitos de oro, plata y cobre. El análisis de EDS sobre la superficie de RVC, para los potenciales aplicado de -1400 mV y -1500mV, mostraron las señales de oro, plata y cobre metálicos, verificando de esta forma la adherencia de codepósito de Au-Ag después de la electrólisis de la solución lixivante industrial. La presencia de cobre metálico depositado en RVC, es debida a que las imágenes fueron obtenidas sobre la superficie de RVC, a tiempos de electrólisis mayores a los requeridos para tener una relación promedio de recuperación de plata/oro de 1.7. Con el fin de observar el depósito selectivo de oro y plata se obtuvieron imágenes de la superficie de RVC después de tiempos de electrólisis tales que la concentración de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  en la solución no disminuye, desafortunadamente en estas condiciones de electrólisis, la cantidad de oro y plata depositados es más pequeña que el límite de detección del EDS utilizado, por lo que no fue posible obtener estos análisis.



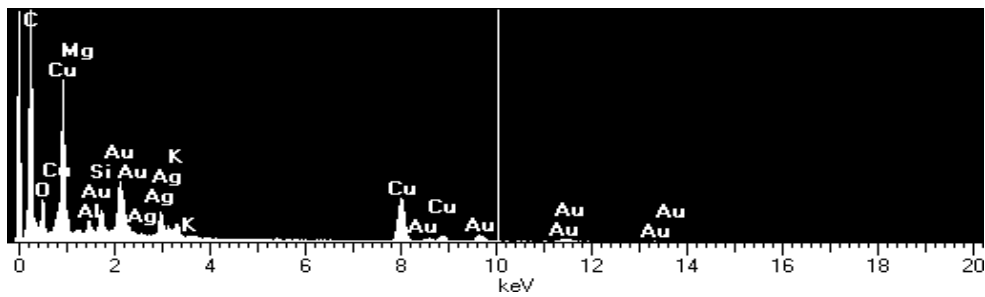
(a)

Escala completa 115 cps



(b)

Escala completa 101 cps



La figura 4.2.2 Muestran las imágenes de RVC y la DRX obtenidos después de la electrólisis de la solución que contiene los tres iones metálicos, cuando se impuso: a) -1400 mV vs SCE durante 24 minutos y b) -1500 mV vs SCE durante 8 minutos. Las imágenes de la superficie de RVC se realizaron usando electrones secundarios a 20kV con una ampliación de 5000X.

#### 4.3.-Estudio de Macroelectrólisis a potencial controlado variando el área del electrodo de Carbón Vítreo Reticulado.

Una de las variables importantes a conocer, para poder caracterizar y garantizar un proceso electroquímico, es el área del electrodo, principalmente si este proceso involucra iones metálicos con bajas concentraciones. Por lo cual, es de suma importancia estudiar la influencia del área del electrodo utilizado como cátodo, en el depósito electroquímico de oro y plata.

La figura 4.3.1 muestra el cambio de la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (líneas continuas delgadas, a, b y c),  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (líneas continuas gruesas, a', b' y c') y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (líneas punteadas, a'', b'' y c'') con respecto a la concentración inicial,  $C(t)/C(0)$ , en función del tiempo de electrólisis. En esta electrólisis se impone un potencial de -1400mV, sobre un electrodo de RVC de 30 ppp (área  $409 \text{ cm}^2$ , figura 4.3.1 curvas a, a' y a''), 60 ppp (área  $752 \text{ cm}^2$ , figura 4.3.1 curvas b, b' y b'') y 80ppp (área  $1124 \text{ cm}^2$ , figura 4.3.1 curvas c, c' y c''), con una velocidad de flujo lineal del electrolito de  $0.1935 \text{ ms}^{-1}$ .

En la figura 4.3.1 se observa que la variación de la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  disminuye con respecto al tiempo de electrólisis (figura 4.3.1 curvas a, b y c, para el oro y figura 4.3.1 curvas a', b' y c', para la plata) y para un mismo tiempo de electrólisis, la disminución de la concentración normalizada de estos metales aumenta conforme el área electroactiva se incrementa (electrodos de RVC de 30, 60 y 80ppp con una área de 409, 752 y  $1124 \text{ cm}^2$  respectivamente). La variación de la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{I})$ , en las electrólisis realizadas sobre los electrodos de RVC de 60 y 80 ppp (área 752 y  $1124 \text{ cm}^2$  respectivamente) se mantiene constante durante los primeros 10 minutos (figura 4.3.1 curvas b'' y c'') y después de este tiempo se observa una disminución de éste con respecto al tiempo de electrólisis. Por otra parte, en la electrólisis realizada sobre un electrodo de RVC de 30ppp (área  $409 \text{ cm}^2$ ), la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  se mantiene constante durante los primeros 14 minutos (figura 4.3.1 curva a''), para después disminuir con el tiempo de electrólisis. Este comportamiento en la concentración normalizada del cobre es atribuido a la modificación de la

superficie del electrodo de RVC, por el depósito de oro y plata. El codepósito de Au-Ag en el RVC y la disminución de la concentración de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  en la solución hace que la reducción de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  se lleve a cabo a potenciales menos negativos que el requerido para reducirlo en una superficie sólo de RVC.

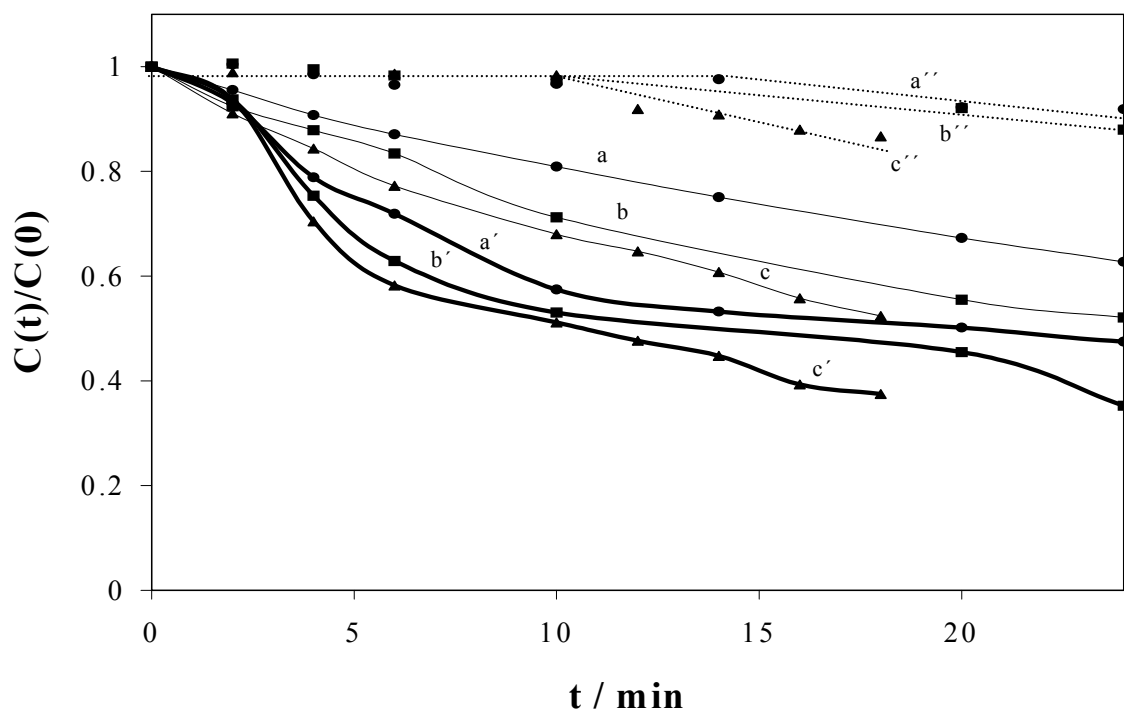


Figura 4.3.1 Variación de las concentraciones normalizadas (con respecto a la concentración inicial:500ppm de Cu, 3.2ppm de Ag, 1ppm de Au) de las especies químicas de plata, oro y cobre presentes en la solución de lixiviación industrial, en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone un potencial de -1400 mV vs SCE. Perfil de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (líneas continuas delgadas), perfil de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (líneas continuas gruesas) y perfil de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (líneas punteadas), a diferentes áreas de electrodos de RVC: 30ppp (área  $409\text{cm}^2$ , curvas a, a' y a''), 60ppp (área  $752\text{cm}^2$ , curvas b, b' y b'') y 80ppp (área  $1124\text{cm}^2$ , curvas c, c' y c''). Se utiliza una velocidad de flujo lineal del católito de  $0.1935\text{ms}^{-1}$ .

En la tabla 4.3.1 se muestra la variación del porcentaje de recuperación de oro y plata conforme el área del electrodo aumenta, al imponer un potencial de -1400 mV, para un tiempo de electrólisis donde la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  no cambia.

Tabla 4.3.1 Porcentaje de recuperación de oro y plata a partir de una solución lixiviante industrial para las diferentes áreas de electrodo de RVC utilizadas en las macroelectrólisis a potencial constante de -1400 mV vs SCE para un tiempo de electrólisis hasta donde la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  no cambia. Se utiliza una velocidad de flujo lineal del católito de  $0.1935 \text{ ms}^{-1}$ .

<b>Electrodo de RVC ppp</b>	<b>Área <math>\text{cm}^2</math></b>	<b>Tiempo de Electrólisis Minutos</b>	<b>% de recuperación de oro de la solución</b>	<b>% de recuperación de plata de la solución</b>
30	409	14	25	47
60	752	10	29	47
80	1124	10	32	49

En la tabla 4.3.1 se observa que el porcentaje de recuperación de oro como el porcentaje de recuperación de plata se incrementa conforme se incrementa el área del electrodo, este incremento es ligeramente mayor para el oro que para la plata. Sin embargo, es posible observar que el cobre empieza a depositarse cuando la relación Ag/Au es de 1.7, sin importar el área del electrodo de RVC, esta relación es la misma que la obtenida cuando se modifica el potencial (ver sección 4.2.1). Este hecho indica que el parámetro que determina el depósito selectivo de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  es la cantidad del codepósito Au-Ag, ya que éste es el que modifica el potencial de depósito de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  sobre la aleación.

Considerando que las concentraciones de las especies electroactivas de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , en la solución lixiviante industrial, son tan pequeñas (1 y 3 ppm respectivamente), la disminución de la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , puede también ser atribuida al efecto de la turbulencia que se genera en los electrodos tridimensionales con diferentes porosidades, además del efecto de una mayor área electroactiva.

Las curvas  $j$  vs  $t$  obtenidas durante las electrólisis de la solución lixiviante industrial en el reactor FM01-LC, presentan incrementos en la densidad de corriente ( $j$ ) al aumentar el potencial impuesto o el área electroactiva (las curvas  $j$  vs  $t$  no son presentadas en la tesis). Dado que la concentraciones de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  son muy pequeñas (1ppm y 3ppm respectivamente) las modificaciones de la densidad de corriente no pueden asociarse directamente a cambios de la

velocidad de reducción del oro ó plata, además esas densidades de corrientes tiene una contribución importante de la densidad de corriente capacitiva, así como de las reacciones parásitas. Es por ello que, en el estudio de la variación de la velocidad de flujo, se utiliza un área de contacto más pequeña, en un electrodo de 60ppp de  $407\text{cm}^2$  (similar al área del electrodo de 30ppp utiliza anteriormente de  $409\text{cm}^2$ ) y un tiempo de electrólisis de 10 minutos donde la concentración normalizada de cobre es constante (ver a bajo). El área más pequeña del electrodo de 60 ppp permitirá determinar el efecto que tiene la turbulencia que se genera en el electrodo de RVC, en la recuperación de oro y plata..

#### **4.4.- Estudio de Macroelectrólisis a potencial controlado variando la velocidad de flujo de la solución lixivante industrial del catolito.**

Una vez que se ha establecido la influencia del potencial y el área del electrodo en la recuperación de las especies electroactivas de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , es importante la evaluación de la contribución de la velocidad de flujo de la solución lixivante industrial. Este estudio es necesario ya que altas velocidades de flujo, favorecen altas densidades de corriente, pero también provocan fenómenos de turbulencia, lo cual podría dar lugar a una disminución en la cantidad del depósito de metales por problemas de adherencia.

La figura 4.4.1 muestra el cambio de la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (líneas continuas delgadas, a, b, c, d y e),  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (líneas continuas gruesas, a', b', c', d' y e') y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (líneas punteadas, a'') con respecto a la concentración inicial,  $C(t)/C(0)$ , en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone un potencial de  $-1400\text{mV}$  sobre un electrodo de RVC de 60ppp (área  $407\text{cm}^2$ ) y se realiza la variación de la velocidad lineal de flujo de la solución lixivante industrial en el intervalo de  $0.12\text{ms}^{-1}$  a  $0.54\text{ms}^{-1}$ . Se analizan solamente tiempos de electrólisis en donde la concentración de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  no se modifica en la solución.

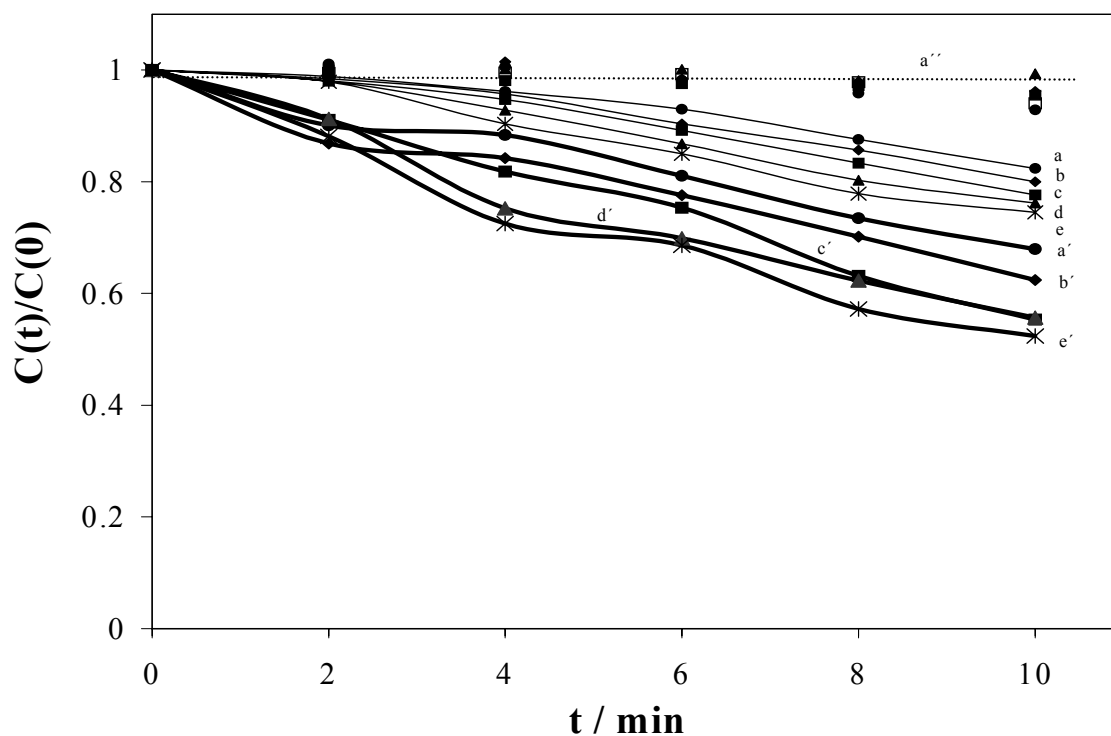


Figura 4.4.1 Variación de las concentraciones normalizadas (con respecto a la concentración inicial: 500 ppm de Cu, 3.2 ppm de Ag, 1 ppm de Au) de las especies químicas de plata, oro y cobre presentes en la solución de lixiviación industrial, en función del tiempo de electrólisis. Cuando se impone un potencial de -1400 mV vs SCE sobre un electrodo de RVC de 60 ppm (área de 407 cm<sup>2</sup>). Perfil de Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (líneas continuas delgadas), perfil de Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (líneas continuas gruesas) y perfil de Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup> (líneas punteadas), a diferentes velocidades lineales de flujo: 0.12 ms<sup>-1</sup> (curvas a, a' y a''), 0.27 ms<sup>-1</sup> (curvas b, b' y a''), 0.36 ms<sup>-1</sup> (curvas c, c' y a''), 0.48 ms<sup>-1</sup> (curvas d, d' y a'') y 0.54 ms<sup>-1</sup> (curvas e, e' y a'').

En la figura 4.4.1 se observa que la concentración normalizada de Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> para un mismo tiempo de electrólisis disminuye conforme la velocidad de flujo lineal se incrementa (figura 4.4.1 curvas a, b, c, d y e), mientras que la concentración normalizada de Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup> se mantiene prácticamente constante durante el tiempo de electrólisis considerado en esta parte del estudio (t=10 minutos, figura 4.4.1 curva a''). La concentración normalizada de Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, a partir de 4 minutos de electrólisis, presenta el mismo comportamiento que del oro, disminuye para un mismo tiempo de electrólisis, al incrementarse la velocidad de flujo lineal (figura 4.4.1 curvas a', b', c', d' y e'). Por otra parte, en la figura se observa que para las velocidades lineales de flujo de 0.12 ms<sup>-1</sup> y 0.27 ms<sup>-1</sup>, la disminución de la concentración normalizada de Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> prácticamente no cambia en el intervalo de tiempo de electrólisis de 2 a 4 minutos (figura 4.4.1

curvas a' y b'), presentando de esta forma zonas estancadas, las cuales tienden a desaparecer al incrementarse la velocidad lineal de flujo.

En la tabla 4.4.1 se muestra la variación del porcentaje de recuperación de oro y plata conforme la velocidad lineal de flujo aumenta, al imponer un potencial de -1400 mV sobre un electrodo de RVC de 60ppp con un área de 407cm<sup>2</sup>, durante un tiempo de electrólisis de 10 minutos.

Tabla 4.4.1 Porcentaje de recuperación de oro y plata a diferentes velocidades de flujo, a partir de una solución lixivante industrial donde se impone un potencial de -1400 mV vs SCE sobre un electrodo de RVC de 60 ppp con un área de 407 cm<sup>2</sup>, para un tiempo de electrólisis de 10 minutos, donde la concentración normalizada de Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup> no cambia.

<b>Velocidad lineal de flujo v (m/s)</b>	<b>% de recuperación de oro de la solución</b>	<b>% de recuperación de plata de la solución</b>	<b>Relación Ag/Au</b>
0.12	18	32	1.8
0.27	20	38	1.9
0.36	22	45	2
0.48	24	44	1.8
0.54	26	48	1.9

En la tabla 4.4.1 se observa que el porcentaje de recuperación del oro y de la plata, se incrementa conforme la velocidad lineal de flujo aumenta. El incremento en la recuperación de plata, al incrementarse la velocidad lineal de flujo, indica que las condiciones hidrodinámicas de la solución lixivante industrial influyen de manera más importante, en la recuperación de este metal, que el área electroactiva (de la sección 4.3). Es importante hacer notar que la relación Ag/Au depositada a la que se llega antes de que se inicie el depósito de Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup>, es similar a la obtenida cuando se varían otras condiciones experimentales como el potencial ó el área del electrodo de RVC; así mismo, parecería que esta relación es ligeramente más grande a velocidades lineales de flujo mayores.



Con el fin de corroborar lo descrito en el párrafo anterior se comparan los porcentajes de recuperación de oro y plata para un mismo tiempo de electrólisis (10 minutos), cuando se utilizan dos electrodos de RVC de 30 ppp y 60 ppp con áreas muy similares ( $409\text{cm}^2$  y  $407\text{cm}^2$  respectivamente) y el mismo flujo volumétrico de  $1.5\text{ lmin}^{-1}$ , pero diferentes velocidades lineales de flujo:  $0.1935\text{ms}^{-1}$ , para el RVC de 30ppp y  $0.36\text{ms}^{-1}$ , para el RVC de 60 ppp.

Al comparar los porcentajes de recuperación de oro y plata, en los electrodos de 30 (de la sección 4.3) y 60 ppp, se observa en el electrodo de 60 ppp un incremento de tres unidades para el oro (se recupera un 22%), mientras que para la plata se tiene un incremento dos unidades (se recupera un 45%). Lo descrito anteriormente indica que el aumento que se presenta en el porcentaje de recuperación de oro y plata es atribuido a las condiciones hidrodinámicas de la solución lixivante industrial (velocidad lineal de flujo  $v$ ) y a la turbulencia generada en el electrodo de RVC, al tener diferentes porosidades.

Los estudios realizados a la solución lixivante industrial (con bajos valores de oro y plata y un alto contenido de cobre) han establecido que el incremento en el potencial, el área y el flujo, aumentan el porcentaje de recuperación selectiva de oro y plata. Sin embargo, es necesario conocer las condiciones de transporte de masa que se llevan a cabo en el reactor FM01-LC, cuando se utilizan electrodos tridimensionales de carbón vítreo reticulado, ya que un alto valor del coeficiente de transferencia de masa es particularmente importante cuando la concentración de los reactivos es pequeña.

En la siguiente sección se realizará la caracterización de este reactor electroquímico a partir de los valores de  $K_m$  de oro y de la plata, los cuales son obtenidos a través de los resultados presentados en esta sección.

#### 4.5.- Caracterización del reactor electroquímico FM01-LC para el proceso de recuperación de “doré”.

A través de los análisis presentados en las secciones anteriores, el proceso de recuperación de oro y plata en un reactor FM01-LC ha mostrado ser factible. Sin embargo, es importante determinar las ventajas que esta celda ofrece para lograr altos porcentajes de recuperación. Es bien sabido que los reactores FM01-LC ofrecen ventajas importantes en cuanto al mejoramiento del transporte de materia desde el seno de una disolución hasta la interfase de reacción. Es por esto, que se determinan los coeficientes de transporte de masa asociados al área específica ( $KmA_e$ ) que ofrece cada electrodo, a diferentes condiciones de flujo. Sólo se consideraron tiempos de electrólisis en los cuales la concentración de  $Cu(CN)_4^{-3}$  no se modifica.

En la figura 4.5.1 se muestran en escala logarítmica el decaimiento de la concentración del  $Au(CN)_2^-$ ,  $Ag(CN)_2^-$  y  $Cu(CN)_4^{-3}$  en función del tiempo de electrólisis para diferentes velocidades lineales de flujo, de la solución lixivante industrial, al imponer un potencial de -1400 mV, sobre un electrodo de RVC de 60 ppp (área de 407 cm<sup>2</sup>). Se observa que efectivamente el logaritmo de la concentración normalizada de  $Cu(CN)_4^{-3}$  en el intervalo del tiempo de electrólisis considerado, se mantiene constante (figura 4.5.1 curva a’).

En la figura 4.5.1. se observa un comportamiento lineal en el logaritmo del decaimiento de la concentración normalizada del  $Au(CN)_2^-$  y  $Ag(CN)_2^-$ , en todo el intervalo del tiempo de electrólisis y para todas las velocidades lineales de flujo de la solución lixivante industrial (figura 4.5.1 curvas a, b, c, d y e para el oro y curvas a’, b’, c’, d’ y e’ para la plata), en donde se efectúa el codepósito selectivo de "doré". Este comportamiento concuerda con el modelo matemático del reactor por lotes y confirma, que la reducción de oro y plata, pueden estar controladas por el transporte de masa.

Es importante mencionar que el arreglo experimental del reactor y del contenedor del electrolito difieren estrictamente hablando de lo que se conoce como reactor por lotes. El arreglo

experimental aquí considerado podría ser identificado como un reactor continuo con recirculación, en donde la ecuación matemática que relaciona la variación de la concentración con el flujo, es muy particular. Sin embargo, el hecho de que tanto la solución permanece en recirculación y cambia con respecto al tiempo, como que el volumen de la celda es mucho menor que el volumen del contenedor, hace que experimentalmente, se comporte como un reactor por lotes. Bajo estas consideraciones, la ecuación del reactor por lotes (desarrollada en el anexo B) es:

$$\ln(C(t)/C(0)) = -Km A_e V_e t / V_T \quad B5$$

Donde  $C(t)$  es el cambio de concentración con respecto al tiempo,  $C(0)$  la concentración inicial,  $Km$  es coeficiente de transferencia de masa,  $A_e$  es el área específica del electrodo,  $V_e$  es el volumen ocupado por el electrodo y  $V_T$  el volumen del electrolito.

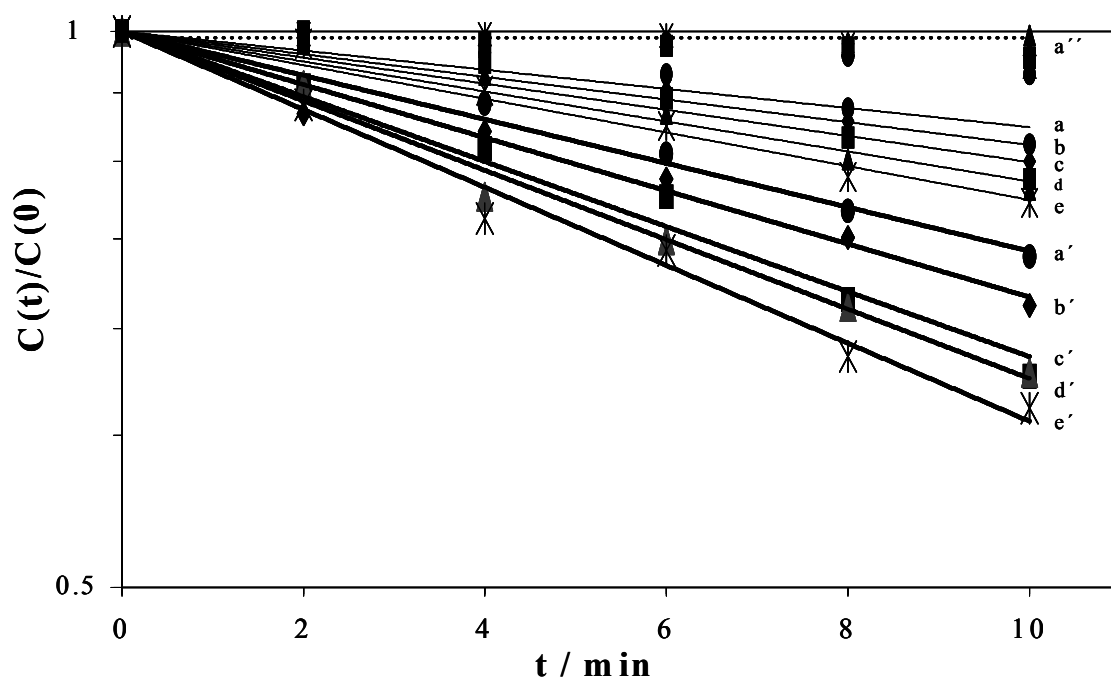


Figura 4.5.1 Logaritmo del decaimiento de la concentración normalizada de  $Au(CN)_2^-$ ,  $Ag(CN)_2^-$  y  $Cu(CN)_4^{3-}$  presente en la solución de lixiviación industrial, en función del tiempo de electrólisis. Cuando se impone un potencial de  $-1400\text{mV}$  vs SCE sobre un de electrodo de RVC de 60ppp (área de  $407\text{ cm}^2$ ) a diferentes velocidades lineales de flujo de  $0.12\text{ ms}^{-1}$  (curvas a, a' y a''),  $0.27\text{ ms}^{-1}$  (curvas b, b' y a''),  $0.36\text{ ms}^{-1}$  (curvas c, c' y a''),  $0.48\text{ ms}^{-1}$  (curvas d, d' y a'') y  $0.54\text{ ms}^{-1}$  (curvas e, e' y a''). Perfil de  $Ag(CN)_2^-$  (líneas continuas gruesas), Perfil de  $Au(CN)_2^-$  (líneas continuas delgadas) y Perfil de  $Cu(CN)_4^{3-}$  (líneas punteadas).

A partir del valor de la pendiente de cada línea y con la ecuación B5 se puede determinar el valor del producto  $KmA_e$ , los cuales son mostrados en la tabla 4.5.1.

En la tabla 4.5.1 se observa que el coeficiente de transferencia de masa asociado al área ( $KmA_e$ ), tanto para el oro como para la plata, aumenta con la velocidad lineal de flujo, por lo que el depósito de estos metales se ve favorecido con el aumento de la velocidad del electrolito en este intervalo de tiempo.

Tabla 4.5.1 Coeficientes de transporte de masa asociado al área del electrodo de RVC de 60ppp (área de 407 cm<sup>2</sup>) de las especies electroactivas de Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> y Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> provenientes de una solución de lixiviación industrial. El Km es evaluado utilizando una Ae de 37.4016 cm<sup>-1</sup>, la cual fue determinada a través de la información del RVC que proporciona el proveedor (Electrosynthesis, Co.).

<b>Velocidad lineal de flujo v (m/s)</b>	<b>Para el Au KmAe (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Para el Au Km (ms<sup>-1</sup>)</b>	<b>Para la Ag KmAe (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Para la Ag Km (ms<sup>-1</sup>)</b>
0.12	1.51	4.03 10 <sup>-4</sup>	3.47	9.28 10 <sup>-4</sup>
0.27	1.79	4.7810 <sup>-4</sup>	4.19	1.12 10 <sup>-3</sup>
0.36	2.06	5.51 10 <sup>-4</sup>	5.13	1.37 10 <sup>-3</sup>
0.48	2.37	6.34 10 <sup>-4</sup>	5.48	1.46 10 <sup>-3</sup>
0.54	2.65	7.8 10 <sup>-4</sup>	6.15	1.64 10 <sup>-3</sup>

La magnitud de los Km para el oro y la plata (de 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-3</sup> ms<sup>-1</sup>) obtenidos en este trabajo, son del mismo orden de magnitud a los obtenidos para el ferricianuro en un reactor FM01-LC, que utiliza electrodos tridimensionales de níquel (7-8, 50); los Km de los electrodos planos de níquel, de estos trabajos son por lo menos de un orden de magnitud menor (de 10<sup>-6</sup> a 10<sup>-5</sup> ms<sup>-1</sup>). La similitud en los Km, cuando se utilizan electrodos tridimensionales, indica que este tipo de electrodos en el reactor electroquímico FM01-LC, es la forma más adecuada de obtener coeficientes altos de transferencia de masa de las especies electroactivas, a sobrepotenciales en donde se establecen los máximos gradientes de concentración, entre el electrodo y la solución.

La relación que existe entre el producto  $KmA_e$  y la velocidad lineal de flujo  $v$  se obtiene a través de la ecuación.

$$KmA_e = a' v^b \quad B18$$

Donde  $b$  y  $a'$  son coeficientes de ajuste para los datos experimentales.

En la figura 4.5.2 se muestra el comportamiento del logaritmo del producto  $KmA_e$  y el logaritmo de la velocidad lineal de flujo  $v$ , en un electrodo de RVC de 60ppp (área  $407\text{cm}^2$ ), para las especies electroactivas de oro y de la plata (figuras 5.5.1.2a y 5.5.1.2b)

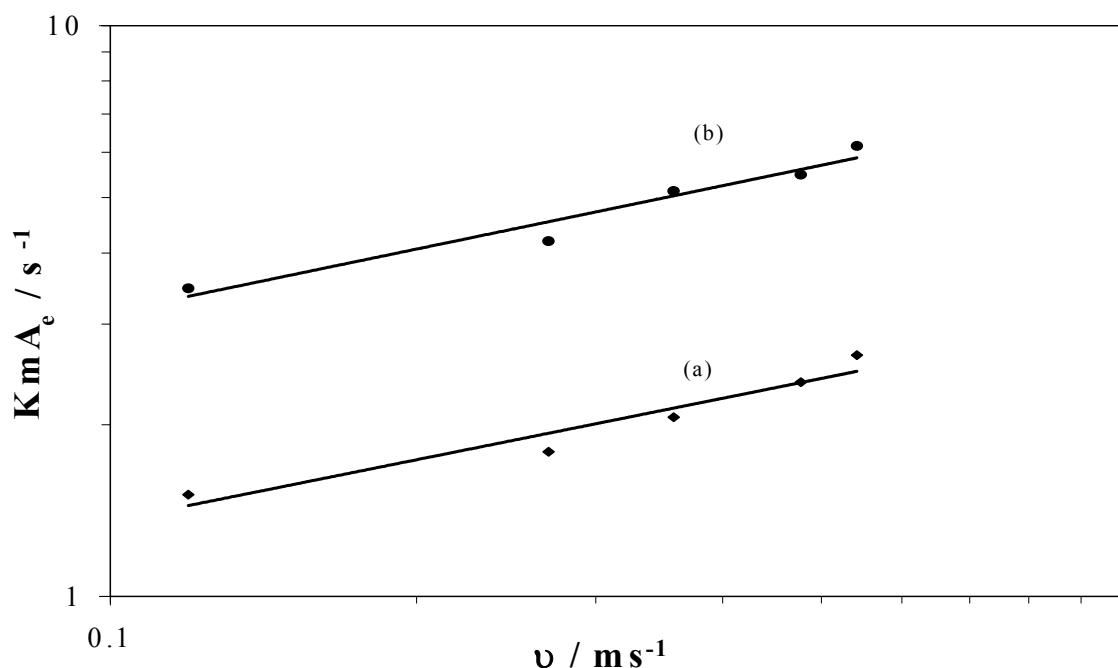


Figura 4.5.2 Variación logarítmica del producto  $KmA_e$  como una función del logaritmo de la velocidad lineal de flujo  $v$ , cuando se impone un potencial de  $-1400\text{ mV vs SCE}$  sobre un electrodo de RVC de 60 ppp (área de  $407\text{ cm}^2$ ), durante 10 minutos para los metales de oro (curva a) y plata (curva b).

En la figura 4.5.2 se observa que en una escala logarítmica, el coeficiente de transferencia de masa asociado al área, para el  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  presentan un aumento lineal con el aumento de la velocidad lineal de flujo  $v$ , (como se predijo anteriormente); también se observa

que el coeficiente de transferencia de masa asociado a la plata, es más grande que el del oro (figura 4.5.2 curvas b y a respectivamente).

La correlación experimental de relación de  $KmA_e$  con la velocidad lineal de flujo del oro y de la plata se determina con ayuda de las pendientes de la figura 4.5.2 y de la ecuación B18 (anexo B) y son mostrados en la tabla 4.5.2.

Tabla 4.5.2 Correlación experimental del producto  $KmA_e$  con respecto a la velocidad lineal de flujo  $v$  para del oro y de la plata de una solución lixivante industrial en una configuración de electrodo de RVC de: 60ppp,  $A_{canal} = 0.72\text{cm}^2$ ,  $d_e = 0.379\text{cm}$ ,  $A=407\text{cm}^2$  en un reactor electroquímico FM01-LC.

Metal	Correlación Experimental	Configuración	Coefficiente de correlación
Au	$KmA_e = 3.088 v^{0.36}$	$A_{canal} = 0.72\text{cm}^2$ , $d_e = 0.379\text{cm}$ , $A=407\text{cm}^2$	0.9336
Ag	$KmA_e = 7.35 v^{0.37}$	$A_{canal} = 0.72\text{cm}^2$ , $d_e = 0.379\text{cm}$ , $A=407\text{cm}^2$	0.9507

Estos resultados indican que el régimen hidrodinámico influye de la misma manera en ambos coeficientes de transporte ( $b_{Au}=0.36$  y  $b_{Ag}=0.37$ ). Por otra parte, se observa que a pesar de tener la misma dimensión del electrodo de RVC de 60 ppp (área de  $407\text{cm}^2$ ), se tienen dos coeficientes  $a'$  diferentes. Esto indica que en proporción, el depósito plata es aproximadamente 2.4 más importante que el depósito de oro y por ello la magnitud del coeficiente de transferencia de masa  $Km$  depende de la composición del codepósito que se está formando.

#### 4.5.1.-Determinación de las correlaciones experimentales con números ShSc-Re para el proceso de recuperación de “doré”, en el reactor FM01-LC.

Con el fin de adimensionalizar el fenómeno de transporte de masa difusión-convección respecto al régimen hidrodinámico, se utilizan las curvas logarítmicas de números adimensionales  $ShSc^{-0.33}$  vs Re. Estas gráficas representan únicamente los efectos del transporte

de masa e incluyen los efectos del coeficiente de difusión y de la viscosidad de la solución. Las correlaciones con números adimensionales derivadas de estas gráficas dan una evaluación directa del producto obtenido, ya que correlacionan las variables adimensionales con los parámetros de área de electrodo, viscosidad de la solución, difusión de especies electroactivas, velocidad de flujo y dimensión del electrodo.

Los valores de  $K_m$  obtenidos a partir de  $K_m A_e$ , a diferentes velocidades de flujo (tabla 4.5.1), son utilizados para calcular los números adimensionales Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc), cuyas ecuaciones se describen en el anexo B.

$$Sh = K_m d_e / D \quad B11$$

$$Re = v d_e / \nu \quad B12$$

$$Sc = \nu / D \quad B15$$

Donde  $K_m$  es el coeficiente de transferencia de masa,  $d_e$  es la longitud característica de la celda,  $D$  el coeficiente de difusión,  $v$  es la velocidad lineal de flujo y  $\nu$  la viscosidad cinemática.

La propuesta de correlación es la más simple:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad B16$$

Donde  $a$  es una constante de proporcionalidad,  $b$  caracteriza el régimen del flujo y  $c$  se asume que tiene un valor de 0.33, debido a las características del electrolito aquí considerado.

La tabla 4.5.3 muestra tanto, los valores de las propiedades físicas de la solución utilizados para obtener las correspondientes correlaciones, así como los números de Schmidt (Sc) y la longitud característica ( $d_e$ ) del canal, evaluados en este trabajo. Los coeficientes de difusión del oro y de la plata son tomados de la bibliografía (56-57) y la longitud característica de la celda  $d_e$  fue calculada con la ecuación B14 del anexo B.

$$d_e = 2BS/(B+S) \quad B14$$

Donde S es el ancho del electrodo y B es el grueso del electrodo.

Tabla 4.5.3 Propiedades físicas de la solución lixiviante con cianuros, utilizadas para evaluar los números adimensionales.

Propiedades físicas	Valor	Referencia
Viscosidad Cinemática	$0.01\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	(56-57)
Coefficiente de difusión de Au ( $D_{\text{Au}}$ )	$1.6\text{e-}5\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	(57)
Coefficiente de difusión de Ag ( $D_{\text{Ag}}$ )	$1.61\text{e-}5\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	(56)
Número de Schmidt de Au (Sc)	625	Este trabajo
Número de Schmidt de Ag (Sc)	621	Este trabajo
Longitud característica ( $d_e$ )	0.379cm	Este trabajo
Porosidad $\epsilon$	0.97	(8)

En la figura 4.5.3 se muestra el comportamiento del logaritmo del producto  $\text{ShSc}^{-0.33}$  y el logaritmo de Re sobre un electrodo de RVC de 60ppp (área de  $407\text{ cm}^2$ ) para el oro y la plata (figura 4.5.3 curvas a y b).

En la figura 4.5.3 se observa que la relación  $\text{ShSc}^{-0.33}$ , tanto para el oro y como para la plata, presentan un aumento lineal con el aumento del Re (Figura 4.5.3 curvas a y b). También se observan dos pendientes una en  $\text{Re} < 1000$ , donde se tiene el régimen laminar o de transición (líneas punteadas de las curvas a y b); y otra, en  $\text{Re} > 1000$ , donde se presenta un régimen de flujo turbulento, plenamente establecido (líneas continuas de las curvas a y b). Por otra parte, se observa que las pendientes de la relación  $\text{ShSc}^{-0.33}$  vs Re de la plata son casi paralelas a las del oro (figura 4.5.3 curvas b y a respectivamente). Este comportamiento indica que el codepósito de Au-Ag tiene el mismo régimen de flujo, a pesar de que la relación funcional  $\text{ShSc}^{-0.33}$  vs Re fue determinada de manera separada. Debido a las limitaciones operacionales del reactor, no fue posible obtener mayor número de puntos tanto en la zona de régimen laminar o de transición como del régimen turbulento, es por ello que sólo se analizan los puntos correspondientes al flujo turbulento. Con ayuda de la pendiente de las curvas a y b de la figura 4.5.3 y la ecuación B16 se



puede conocer las correlaciones experimentales de los números adimensionales del régimen de flujo turbulento en el reactor FM01-LC, para el oro y la plata, las cuales son mostradas en la tabla 4.5.4.

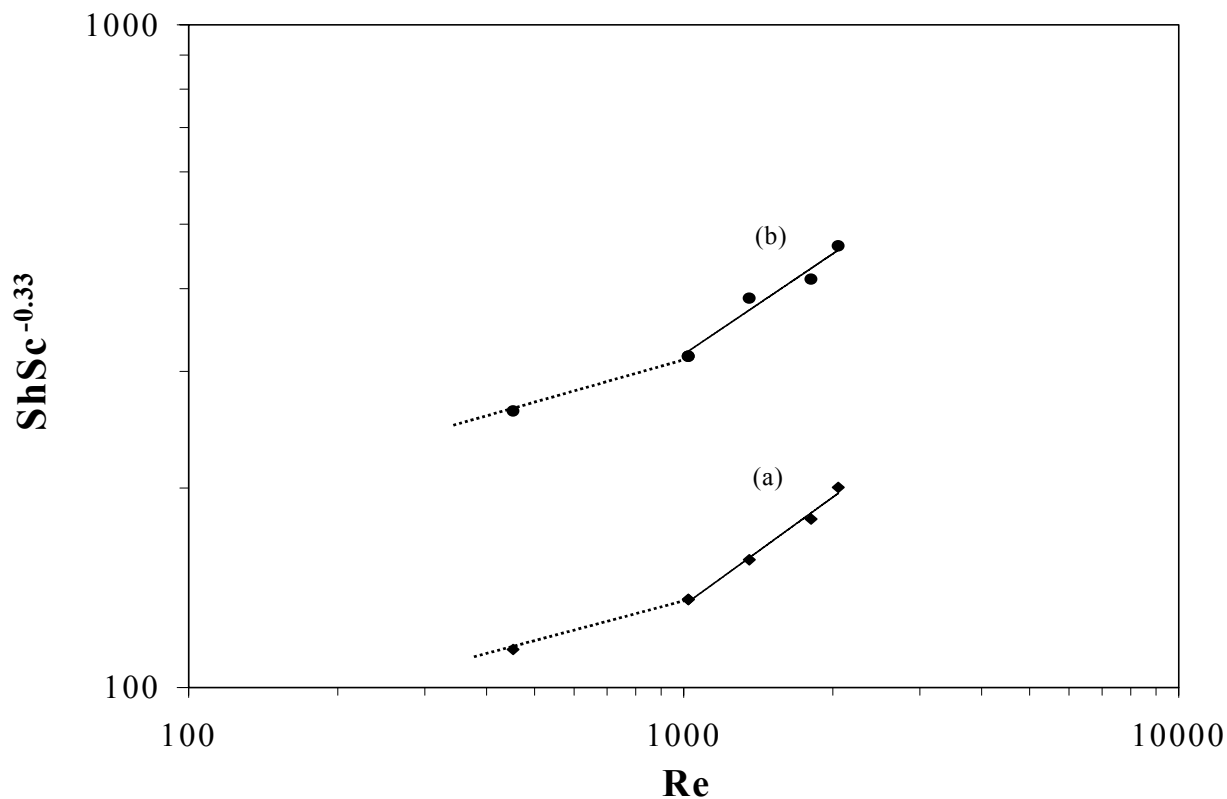


Figura 4.5.3 Variación logarítmica del producto  $ShSc^{-0.33}$  y  $Re$  cuando se impone un potencial de  $-1400$  mV vs SCE sobre un electrodo de RVC de 60 ppp (área de  $407$  cm<sup>2</sup>) durante 10 minutos para los metales de oro (curva a) y plata (curva b). Obtenida en el reactor FM01-LC para una solución lixivante industrial.

Tabla 4.5.4 Correlación experimental  $Sh=aRe^bSc^{0.33}$  del oro y de la plata para una solución lixivante industrial con una configuración de electrodo de RVC de: 60ppp,  $A_{canal} = 0.72$ cm<sup>2</sup>,  $d_e = 0.379$ cm,  $A=407$  cm<sup>2</sup> en un reactor electroquímico FM01-LC.

Metal	Correlación Experimental	Configuración	Coefficiente de correlación
Au	$Sh = 3.2Re^{0.54}Sc^{0.33}$	$A_{canal} = 0.72$ cm <sup>2</sup> , $d_e = 0.379$ cm, $A = 407$ cm <sup>2</sup>	0.98
Ag	$Sh = 9.8Re^{0.50}Sc^{0.33}$	$A_{canal} = 0.72$ cm <sup>2</sup> , $d_e = 0.379$ cm, $A = 407$ cm <sup>2</sup>	0.95

En la tabla 4.5.4 se observa que el coeficiente de correlación **a** para la plata, resultó ser 2.2 mayor que para el oro, esto puede ser atribuido a que durante el proceso de depósito simultáneo de Au-Ag, la cantidad depositada de plata es mayor que la del oro.

Se han podido establecer que el régimen hidrodinámico define dos regiones diferentes para el proceso de recuperación de oro y plata y que el tipo de procesos catódicos para ambos metales, sólo difiere por una constante de proporcionalidad **a**, misma que puede estar relacionada con la composición del codepósito. Debido a las bajas concentraciones de los iones de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  en la solución lixivante industrial, así como la formación de la aleación Au-Ag-Cu no fue posible evaluar la variación simultánea de las concentraciones de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  durante el codepósito (por ejemplo curvas de densidad de corriente límite); por esta razón no se puede establecer una relación de números adimensionales que represente explícitamente al codepósito Au-Ag. Ante este hecho una alternativa, resultó ser la determinación de las correlaciones adimensionales de la tabla 4.5.4. A pesar de que éstas fueron evaluadas para el oro y la plata de manera separada, implícitamente tienen el efecto del codepósito, el cual debe estar relacionado con los coeficientes de correlación experimentales **a** de la tabla 4.5.4. La similitud de los coeficientes de correlación **b** para ambas correlaciones adimensionales sustenta la validez de esta hipótesis.

Las correlaciones de números adimensionales obtenidas en este trabajo pueden ser utilizadas para realizar el escalamiento industrial del proceso de recuperación selectiva de oro y plata.

#### **4.6.- Estudio de Macroelectrólisis a corriente controlada.**

A nivel industrial, es más fácil imponer una densidad de corriente que un potencial, es por ello que se realiza un estudio de electrólisis a densidad de corriente controlada, con el fin de establecer la diferencia que existe en la recuperación de oro y plata, con respecto a cuando se impone un potencial. En este caso, el experimento fue llevado a cabo a una velocidad lineal de

flujo de  $0.48 \text{ ms}^{-1}$ ; a partir de la curva  $j$  vs  $t$  obtenida con esta velocidad lineal de flujo, pero a potencial constante, fue seleccionada la densidad de corriente adecuada ( $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$ ).

La figura 4.6.1 muestra la variación de la concentración normalizada de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (figura 4.6.1 curva a),  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (figura 4.6.1 curva b) y  $\text{Cu}(\text{I})$  (figura 4.6.1 curva c) con respecto a la concentración inicial,  $C(t)/C(0)$ , en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una densidad de corriente de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  sobre el electrodo de RVC de 60 ppp ( $407 \text{ cm}^2$ ), a una velocidad lineal de flujo de  $0.48 \text{ ms}^{-1}$ .

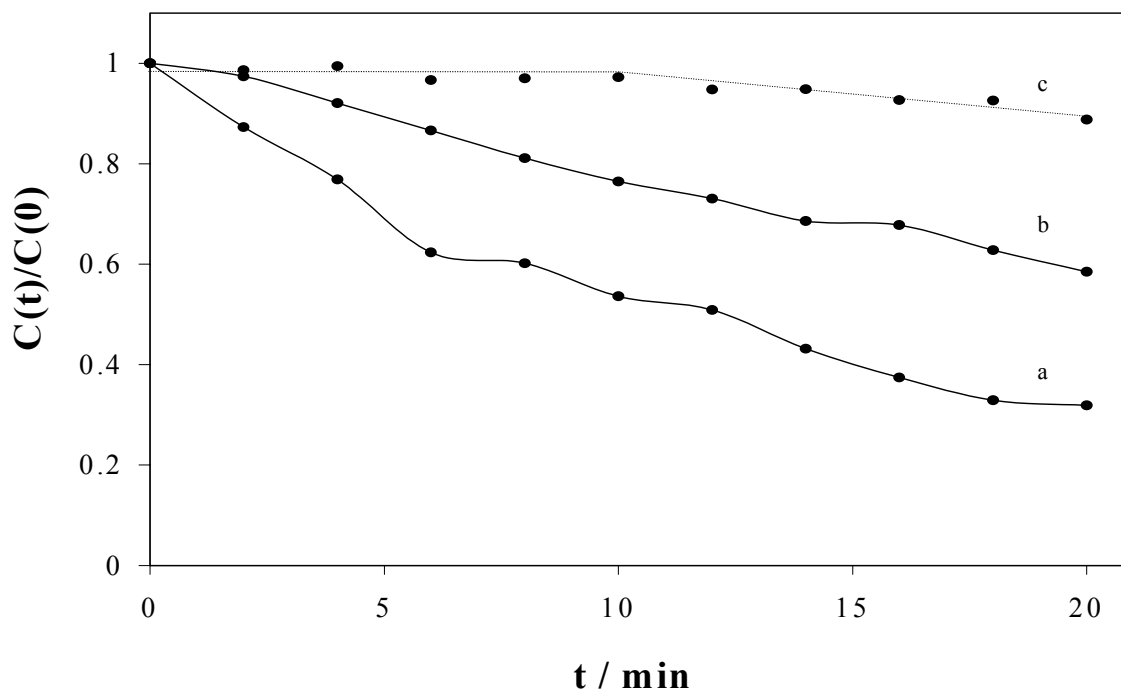


Figura 4.6.1 Variación de las concentraciones normalizadas de las especies químicas de plata, oro y cobre presentes en la solución de lixiviación industrial (500ppm de Cu, 3.2ppm de Ag, 1ppm de Au), en función del tiempo de electrólisis. Perfil de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (curva a), perfil de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (curva b) y perfil de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (curva c), cuando se impone una densidad de corriente controlada de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  sobre un electrodo de RVC de 60 ppp (área 407) y una velocidad del electrolito de  $0.48 \text{ ms}^{-1}$ .

En la figura 4.6.1 se observa que la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  disminuye conforme se incrementa el tiempo de electrólisis (figura 4.6.1 curvas a y b), mientras que la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  no cambia en los primeros 10 minutos de electrólisis, para después disminuir con el tiempo de electrólisis (figura 5.6.1 curva c). El

comportamiento que se observa en la disminución de concentración normalizada de los tres metales, al imponer una densidad de corriente constante (de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$ ), es similar al presentado cuando se realiza la recuperación electroquímica de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , a potencial controlado (de  $-1400 \text{ mV}$ ).

En la tabla 4.6.1 se muestra el porcentaje de recuperación de oro y plata cuando se impone una densidad de corriente controlada de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  sobre un electrodo de RVC de 60 ppp (área de  $407\text{cm}^2$ ), a una velocidad lineal de flujo de  $0.48\text{ms}^{-1}$ .

Tabla 4.6.1 Porcentaje de recuperación de oro y plata a partir de una solución lixiviante industrial al imponer una densidad de corriente constante de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$ . Se utiliza un electrodo de RVC de 60ppp (área  $407\text{cm}^2$ ) y una velocidad de flujo lineal del cátólito de  $0.48 \text{ ms}^{-1}$ .

<b>Corriente j (<math>\text{mAcm}^{-2}</math>)</b>	<b>Velocidad lineal de flujo v (m/s)</b>	<b>Tiempo de Electrólisis Minutos</b>	<b>% de recuperación de oro de la solución</b>	<b>% de recuperación de plata de la solución</b>
-0.39	0.48	10	24	46
-0.39	0.48	20	42	68

En la tabla 4.6.1 se observa que el porcentaje de recuperación de oro y plata, para un tiempo de 10 minutos de electrólisis, donde la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  no cambia, es muy similar a la que se obtuvo cuando se impuso un potencial de  $-1400 \text{ mV}$  (24% para el oro y 44% para la plata), bajo las mismas condiciones de área ( $407 \text{ cm}^2$ ) y de velocidad lineal de flujo ( $0.48\text{ms}^{-1}$ ). Por otra parte, se observa que a los 20 minutos de electrólisis, se tiene una mayor recuperación de los metales preciosos pero a este tiempo, se tiene también un 5% de cobre depositado sobre el electrodo de RVC de 60 ppp.

Los  $\text{KmA}_e$  y los números adimensionales para el oro y la plata, cuando se impone una densidad de corriente, son calculados de la misma forma que se calcularon en la sección de caracterización del reactor FM01-LC. Los valores obtenidos son comparados para observar la

diferencia que existe en el depósito selectivo de oro y plata, cuando se impone un potencial o una densidad de corriente, en el reactor FM01-LC.

En la figura 4.6.2 se muestran, en escala logarítmica, el decaimiento de la concentración del  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (figura 4.6.2 curvas a, b y c) en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone una densidad corriente de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$ , sobre el electrodo de RVC de 60 ppp, a una velocidad lineal de flujo de  $0.48 \text{ ms}^{-1}$ .

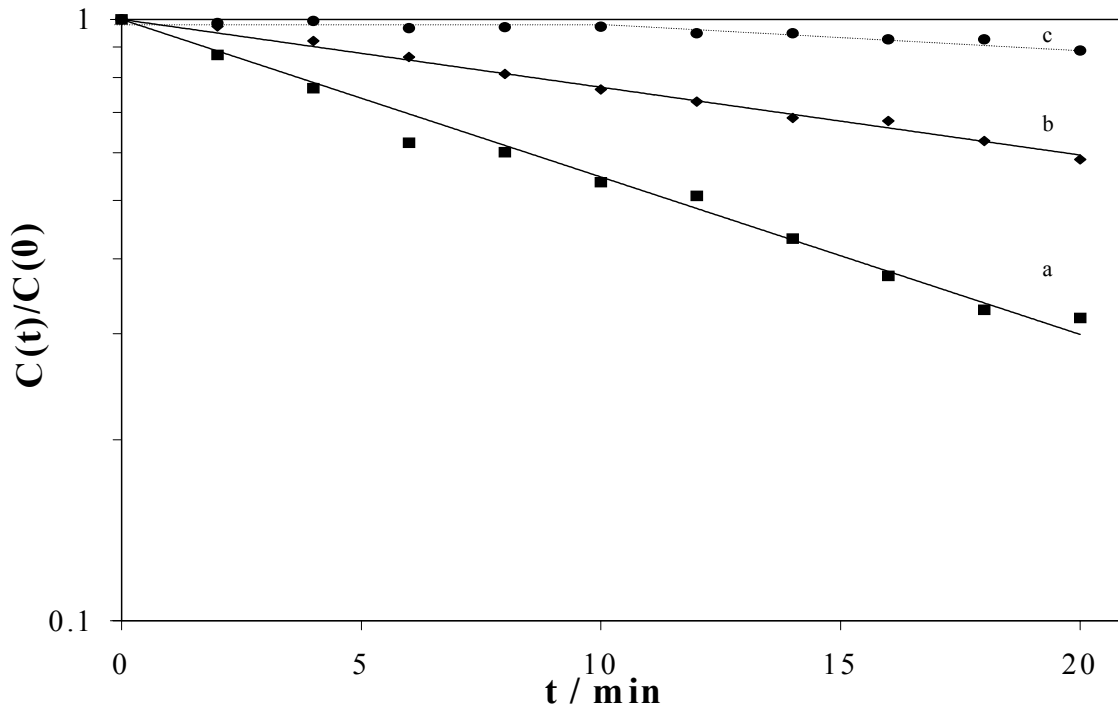


Figura 4.6.2 Logaritmo del decaimiento de la concentración normalizada de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (curva a),  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (curva b) y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (curva c) presente en la solución de lixiviación industrial, en función del tiempo de electrólisis. Cuando se impone una densidad de corriente de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  sobre un electrodo de RVC de 60ppp (área de  $407 \text{ cm}^2$ ), a una velocidad lineal de flujo de  $0.48 \text{ ms}^{-1}$ .

En la figura 4.6.2 se observa que el comportamiento en la disminución de la reducción de oro y plata se ajusta al modelo matemático del reactor por lotes y caracterizado anteriormente (figura 4.6.2 curvas a y b). Por otra parte, se observa que la reducción del oro y plata, cuando se impone una densidad de corriente, sigue controlada por el transporte de masa. Con ayuda de las

pendientes de esta figura, se calculan los coeficientes de transferencia de masa relacionados con el área,  $KmA_e$ , para el oro y la plata.

En la tabla 4.6.2 se muestran la comparación de los valores de  $KmA_e$  y de Sh para el oro y la plata, cuando se impone una densidad de corriente de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  y un potencial de  $-1400 \text{ mV}$ ; con las mismas condiciones de área ( $407 \text{ cm}^2$ ) y de velocidad lineal de flujo ( $0.48 \text{ ms}^{-1}$ ).

Tabla 4.6.2 Comparación de los valores de  $KmA_e$  y de Sh para el oro y la plata cuando se impone una densidad de corriente de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  o un potencial de  $-1400 \text{ mV vs SCE}$ , teniendo las mismas condiciones de área de electrodo de RVC de 60 ppp ( $407 \text{ cm}^2$ ) y de velocidad lineal de flujo ( $0.48 \text{ ms}^{-1}$ ). En un tiempo de 10 minutos.

<b>Electrólisis</b>	<b>Velocidad lineal de flujo <math>v \text{ (m/s)}</math></b>	<b>Para el Au <math>KmA_e \text{ (s}^{-1}\text{)}</math></b>	<b>Para la Ag <math>KmA_e \text{ (s}^{-1}\text{)}</math></b>	<b>Para el Au <b>Sh</b></b>	<b>Para la Ag <b>Sh</b></b>
-1400mV vs SCE	0.48	2.37	5.48	1503	3450
$-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$	0.48	2.39	5.55	1514	3490

En la tabla 4.6.2 se observa que los coeficientes de transporte de masa relacionados con el área  $KmA_e$  y el número adimensional Sh para el oro y la plata, cuando se impone una densidad de corriente de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$ , son muy similares a los que se obtienen con la imposición de un potencial de  $-1400 \text{ mV}$ . La similitud de los valores de  $KmA_e$  y Sh indica que a la densidad de corriente impuesta, se tiene un potencial tal ( $-1470 \text{ mV}$ , evaluado durante la electrólisis galvanostática) que la reacción que se está llevando a cabo es la misma, este hecho es validado al constatar que este potencial, se encuentra dentro del intervalo de potencial predicho en el capítulo 3, donde sólo se tiene el depósito selectivo de oro y plata. Por otra parte, la similitud en los valores de los Sh para el oro y la plata, indica que la contribución del transporte de masa convectivo y difusivo de la recuperación electroquímica de estos metales, es similar cuando se impone una densidad de corriente constante de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  o un potencial de  $-1400 \text{ mV}$ .

Los resultados obtenidos en esta parte del trabajo permiten proponer que la recuperación selectiva de oro y plata se realice a través de la imposición de una densidad de corriente controlada para un tiempo de 10 minutos de electrólisis, eliminado con ello el costo de la inversión de un sistema de control de potencial. Es importante mencionar que después de los 10 minutos de electrólisis; las condiciones energéticas en la interfase (concentración de los iones en solución y cantidad de doré) se modifican de tal manera que el  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  empieza a depositarse.

#### **4.7.- Evaluación de los parámetros: eficiencia de la corriente ( $\phi^e$ ), rendimiento espacio-tiempo ( $\rho_{\text{ST}}$ ) y consumo de energía ( $E_s$ ) asociados al reactor FM01-LC.**

Es importante mencionar, que el mejor funcionamiento operacional de un reactor electroquímico es aquél en el que se tiene un bajo consumo de energía, un alto rendimiento espacio-tiempo y una buena eficiencia de corriente. Es por ello que en esta parte del trabajo, se discute la evaluación de:

- ◆ La eficiencia de corriente  $\phi^e$ , cuando se cambia el área del electrodo de RVC, la velocidad lineal de flujo  $v$  y cuando se impone una densidad de corriente constante de  $-0.39\text{mAcm}^{-2}$ .
- ◆ El consumo de energía ( $E_s$ ) y rendimiento espacio-tiempo ( $\rho_{\text{ST}}$ ), a través de los datos obtenidos al imponer una corriente constante de  $-0.39\text{mAcm}^{-2}$ , en diferentes tiempos de electrólisis.

##### **4.7.1.- Eficiencia de corriente $\phi^e$ .**

Los valores de la eficiencia de corriente  $\phi^e$ , a partir de los resultados de los estudios de áreas, de la variación de la velocidad lineal de flujo  $v$  y de la electrólisis a densidad de corriente controlada son mostrados en las tablas 4.7.1.1, 4.7.1.2 y 4.7.1.3 y son calculados a través de la ecuación B22.

$$\phi^e = q_{\text{nec}}/q_{\text{T}} \quad \text{B22}$$

Donde  $q_{nec}$  es la carga requerida para llevar a cabo el proceso de reducción u oxidación y  $q_T$  es carga total real consumida en el proceso electroquímico realizado.

La tabla 4.7.1.1 muestra la eficiencia de corriente  $\phi^e$  y el porcentaje de recuperación de oro y plata, al realizar la variación del área del electrodo cuando se impone un potencial de -1400 mV a una la velocidad lineal de flujo de  $0.1935\text{ms}^{-1}$ , en el reactor FM01-LC, para un tiempo de electrólisis de 10 minutos (donde la concentración normalizada de cobre no cambia).

Tabla 4.7.1.1 Eficiencia de corriente  $\phi^e$  y % de recuperación del oro y de la plata al imponer un potencial de -1400 mV vs SCE sobre un electrodo de RVC y variando el área del electrodo en el reactor FM01-LC, para un tiempo de electrólisis de 10 minutos donde la concentración normalizada de cobre no cambia.

<b>Electrodo de RVC ppp</b>	<b>Área <math>\text{cm}^2</math></b>	<b>Flujo volumétrico Q (<math>\text{lmin}^{-1}</math>)</b>	<b>Velocidad lineal de flujo <math>v</math> (<math>\text{ms}^{-1}</math>)</b>	<b>% de recuperación de Au de la solución</b>	<b>% de recuperación de Ag de la solución</b>	<b><math>\phi^e</math> para el Au %</b>	<b><math>\phi^e</math> para la Ag %</b>
30	409	1.5	0.1935	19.1	44.9	0.168	2.5
60	752	1.5	0.1935	28.75	46.97	0.137	1.5
80	1124	1.5	0.1935	32	48.83	0.098	1.02

En la tabla 4.7.1.1 se observa que, a una velocidad lineal de flujo constante, un aumento en el área del electrodo aumenta el porcentaje de recuperación de oro y plata y disminuye gradualmente la eficiencia de corriente  $\phi^e$  de estos metales, en más de un 60%, cada vez que se incrementa la superficie del electrodo de RVC. También, se observa que la eficiencia de corriente  $\phi^e$  del oro y de la plata que se obtiene es muy baja. Este comportamiento puede atribuirse principalmente a la reducción el agua, de tal forma que una gran parte de la densidad de corriente que pasa por la celda es utilizada en esta reacción secundaria.

Es importante recordar que la reducción de agua se lleva a cabo cinéticamente de forma diferente entre la superficie de RVC libre de depósito y la superficie con la aleación Au-Ag.



Debido a la cantidad tan pequeña de núcleos de doré presentes en toda la superficie de RVC, la contribución de la densidad de la corriente asociada a la reducción de agua sobre el RVC libre es más importante, en la corriente total que pasa por la celda. Esto explica las bajas eficiencias de corriente  $\phi^e$  obtenidas para el depósito por separado de Au y Ag, así como la disminución de éstas conforme el área de RVC aumenta.

Ante este hecho, se hace necesario evaluar la eficiencia de corriente  $\phi^e$  del oro y de la plata, a partir de los estudios de la velocidad lineal de flujo  $v$  y cuando se impone una densidad de corriente constante de  $-0.39\text{mAcm}^{-2}$ , con la finalidad de establecer si una modificación de estas condiciones operacionales ( $v$  ó  $j$ , en el reactor FM01-LC), permiten obtener una mayor eficiencia de corriente  $\phi^e$ , en la recuperación de oro y plata.

La tabla 4.7.1.2 muestra la eficiencia de corriente  $\phi^e$  y el porcentaje de recuperación de oro y de plata, al realizar la variación de la velocidad lineal de flujo cuando se impone un potencial de  $-1400\text{ mV}$ , sobre un electrodo de 60 ppp de área de  $407\text{ cm}^2$  en el reactor FM01-LC, para un tiempo de electrólisis de 10 minutos (donde la concentración normalizada de cobre no cambia).

Tabla 4.7.1.2 Eficiencia de corriente  $\phi^e$  y % de recuperación del oro y de la plata, al imponer un potencial de  $-1400\text{ mV}$  vs SCE sobre un electrodo de RVC de 60ppp (área de  $407\text{cm}^2$ ). Se realiza la variación de la velocidad lineal de flujo, en el reactor FM01-LC, para un tiempo de electrólisis de 10 minutos donde la concentración normalizada de cobre no cambia.

<b>Electrodo de RVC ppp</b>	<b>Área <math>\text{cm}^2</math></b>	<b>Flujo volumétrico Q (<math>\text{lmin}^{-1}</math>)</b>	<b>Velocidad lineal de flujo <math>v</math> (<math>\text{ms}^{-1}</math>)</b>	<b>% de recuperación de Au de la solución</b>	<b>% de recuperación de Ag de la solución</b>	<b><math>\phi^e</math> para el Au %</b>	<b><math>\phi^e</math> para la Ag %</b>
60	407	0.5	0.12	17.6	32.1	0.211	2.37
60	407	1.13	0.27	20	37.6	0.186	2.14
60	407	1.5	0.36	22.4	44.7	0.192	2.56
60	407	2	0.48	23.8	44.3	0.172	2.17
60	407	2.27	0.54	25.5	47.6	0.199	2.99

En la tabla 4.7.1.2 se observa que a partir de un área constante de  $407\text{cm}^2$ , un aumento en la velocidad lineal de flujo aumenta el porcentaje de recuperación de oro y plata; mientras que la eficiencia de corriente  $\phi^e$  para el oro y la plata no presenta una tendencia definida. Esto se debe a que en todos los experimentos de la tabla 4.7.1.2 el área del RVC es la misma y a pesar de que la cantidad de núcleos de doré aumenta con la velocidad lineal de flujo, la reducción del agua en la superficie de RVC tiene prácticamente la misma contribución en la densidad de corriente que pasa por la celda. Así mismo, las bajas eficiencias de corriente  $\phi^e$  obtenidas para la recuperación de oro y plata podrían asociarse a problemas de adherencia del codepósito Au-Ag en el RVC; sin embargo, esta hipótesis se descarta al observar el aumento del porcentaje de recuperación tanto del oro como la plata conforme la velocidad lineal de flujo aumenta.

La tabla 4.7.1.3 muestra la eficiencia de corriente  $\phi^e$  y el porcentaje de recuperación de oro y de plata, cuando se impone una densidad de corriente de  $-0.39\text{mAcm}^{-2}$  sobre un electrodo de 60 ppp de área de  $407\text{cm}^2$  en el reactor FM01-LC, a una velocidad lineal de flujo de  $0.48\text{ms}^{-1}$ , para un tiempo de electrólisis de 10 minutos (donde la concentración normalizada de cobre no cambia) y un tiempo de electrólisis de 20 minutos.

Tabla 4.7.1.3 Eficiencia de corriente  $\phi^e$  y % de recuperación del oro y de la plata, al imponer una densidad de corriente de  $-0.39\text{mAcm}^{-2}$  sobre un electrodo de RVC en el reactor FM01-LC, para un tiempo de electrólisis de 10 minutos donde la concentración normalizada de cobre no cambia y a un tiempo de 20 minutos.

<b>Electrodo de RVC ppp</b>	<b>Área <math>\text{cm}^2</math></b>	<b>Tiempo de electrólisis minutos</b>	<b>Velocidad lineal de flujo <math>v</math> (m/s)</b>	<b>% de recuperación de Au de la solución</b>	<b>% de recuperación de Ag de la solución</b>	<b><math>\phi^e</math> para el Au %</b>	<b><math>\phi^e</math> para la Ag %</b>
60	407	10	0.48	23.5	46.4	0.164	2.28
60	407	20	0.48	41.5	68.1	0.143	1.66

En la tabla 4.7.1.3 se observa que conforme aumenta el tiempo de electrólisis, el porcentaje de recuperación de oro y plata aumenta un 76% y un 47% y la eficiencia de corriente  $\phi^e$

disminuye. La disminución en la eficiencia de corriente  $\phi^e$  del oro y la plata, es atribuida a que a los 20 minutos de electrólisis, se está llevando a cabo el depósito de cobre sobre el electrodo de RVC y la reducción del agua como reacciones secundarias.

La evaluación de la eficiencia de corriente  $\phi^e$  muestra que a pesar de tener incrementos en el porcentaje de recuperación selectiva del oro y la plata,  $\phi^e$  no aumenta más de 0.199% para el oro y de 2.99% para la plata. Es importante mencionar que el valor de la eficiencia de corriente  $\phi^e$  (0.199%) para la electrólisis de 1 ppm de oro, obtenida en este trabajo es similar al reportado por A. Stavart et al (6) para una solución cianurada con 2ppm de oro (0.35%). Este comportamiento confirma el hecho de que la reducción el agua utiliza una gran parte de la densidad de corriente que pasa por la celda.

Ante esta situación, la recuperación de oro y plata imponiendo una densidad de corriente constante sobre el electrodo de RVC durante 10 minutos de electrólisis, resulta ser la más conveniente, ya que se fija la velocidad de transformación de los metales preciosos. Es por ello que la evaluación de consumo de energía  $E_s$  y rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$  para el proceso de recuperación de metales preciosos, se realiza a través de los datos obtenidos cuando se impuso una densidad de corriente constante de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$ , sobre un RVC de 60ppp (área  $407 \text{ cm}^2$ ).

#### 4.7.2.- Consumo de energía ( $E_s$ ) y rendimiento espacio-tiempo ( $\rho_{ST}$ ).

Con ayuda de las ecuaciones B31 y B45 (descritas en el anexo B), se obtienen el consumo de energía ( $E_s$ ) y rendimiento espacio-tiempo ( $\rho_{ST}$ ) de la recuperación de oro y plata y son mostrados en la tabla 4.7.2.1.

$$E_s = - nFE_{cel}/\phi^e \quad \text{B31}$$

$$\rho_{ST} = KmA_eM(C(0)-C(t))/(2.3\log(C(0)/C(t))) \quad \text{B45}$$

Donde  $n$  es el número de electrones,  $F$  la constante de faraday,  $E_{\text{celd}}$  el potencial de celda,  $\phi^e$  la eficiencia de corriente,  $K_m$  el coeficiente de transporte de masa,  $A_e$  el área específica,  $C(0)$  la concentración inicial y  $C(t)$  la concentración con respecto al tiempo.

En la tabla 4.7.2.1 se muestra el consumo de energía  $E_s$  y el rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{\text{ST}}$  para el oro y la plata obtenidos en el reactor FM01-LC, cuando se impone una densidad de corriente constante de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  sobre un electrodo de RVC de 60ppp.

Tabla 4.7.2.1 Consumo de energía  $E_s$  y rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{\text{ST}}$  para el oro y la plata obtenidos en el reactor FM01-LC cuando se impone una densidad de corriente constante de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  sobre un RVC de 60ppp (área  $407 \text{ cm}^2$ ), para un tiempo de electrólisis de 10 minutos donde la concentración inicial del cobre no cambia y a 20 minutos donde se tiene un 5% de cobre depositado en la superficie de RVC.

<b>Tiempo de electrólisis Minutos</b>	<b><math>E_s</math> para el Au (kWh/mol)</b>	<b><math>E_s</math> para el Ag (kWh/mol)</b>	<b><math>\rho_{\text{ST}}</math> para el Au (mol/hm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho_{\text{ST}}</math> para la Ag (mol/hm<sup>3</sup>)</b>
10	54	3.9	46.9	694.8
20	61	5.25	41.4	556.5

En la tabla 4.7.2.1 se observa que el consumo de energía  $E_s$  para el oro y la plata se incrementa conforme se incrementa el tiempo de electrólisis, mientras que el rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{\text{ST}}$  de estos metales disminuye. El aumento en el consumo de energía  $E_s$  es atribuido a la disminución de la eficiencia de corriente  $\phi^e$ , que se presenta en el oro y la plata, mientras que la disminución en el rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{\text{ST}}$ , se debe a que se tiene una mayor conversión de los metales preciosos. La diferencia observada entre los valores de  $E_s$  y  $\rho_{\text{ST}}$  del oro y la plata, se debe a que el coeficiente de transferencia  $K_m$  y la eficiencia de corriente  $\phi^e$  del oro, son de un orden magnitud menor que los de la plata (ver tablas 4.5.1. y 4.7.1.3).

Por otra parte, se observa que a pesar de que la recuperación de oro y plata se lleva a cabo al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones operacionales, la relación del consumo de energía  $E_s$  y el rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{\text{ST}}$  de estos metales es diferente. Para el oro, se

tienen valores mayores de  $E_s$  con valores menores de  $\rho_{ST}$  y para la plata, se tienen valores menores de  $E_s$  con valores mayores de  $\rho_{ST}$ . Este comportamiento indica que la reacción específica que se lleva a cabo, juega un papel importante en la magnitud de los valores del consumo de energía  $E_s$  y del rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$ .

Ante lo expuesto en el párrafo anterior, sólo la recuperación de plata cumple con dos de los parámetros que definen el buen funcionamiento del reactor electroquímico FM01-LC, un bajo consumo de energía  $E_s$  y un alto rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$ ; haciendo falta sólo tener una eficiencia alta de corriente  $\phi^\circ$  de la plata, para tener una buena recuperación de este metal.

Es importante mencionar que en la literatura no se presentan reactores electroquímicos que traten concentraciones tan diluidas de oro y plata, por lo que no hay datos de comparación del consumo energía  $E_s$  y del rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$  del oro y la plata que permitan evaluar el funcionamiento operacional del reactor FM01-LC, propuesto en este trabajo.

Es importante resaltar que el consumo de energía  $E_s$  evaluado en esta sección depende del potencial de la celda, el cual tiene asociados sobrepotenciales entre los que se pueden mencionar: el potencial del cátodo, potencial del ánodo y el potencial de la membrana. Hasta aquí se ha discutido sólo lo referente al compartimiento catódico de esta celda; con el fin de optimizar el consumo de energía  $E_s$ , de la celda aquí propuesta, será necesario considerar los potenciales asociados con la membrana que separa el compartimiento anódico del catódico y los fenómenos que ocurren en el compartimiento anódico.

Los valores de eficiencia de la corriente ( $\phi^\circ$ ), consumo de energía  $E_s$  y del rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$  obtenidos en este trabajo, sentarán las bases para realizar futuras comparaciones de diferentes configuraciones de reactores electroquímicos, que traten soluciones lixiviantes industriales con cianuros con bajos valores de metales preciosos (del orden de 1ppm a 3 ppm), y permitan establecer qué reactor es el más adecuado, para llevar a cabo el proceso de recuperación de oro y plata.

#### 4.8.-Conclusiones.

En este capítulo se describe la caracterización del reactor FM01-LC que utiliza un electrodo de RVC con el fin de establecer las condiciones para recuperar metales preciosos a partir de una solución lixiviante industrial que contiene una alta concentración de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  y bajos valores de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Partiendo de la hipótesis de que las condiciones energéticas interfaciales de la superficie de VC y RVC son muy similares, se seleccionaron las condiciones iniciales (potencial impuesto) para llevar a cabo el depósito de oro y plata sobre el electrodo de RVC. Desafortunadamente, debido a las concentraciones tan pequeñas de las especies electroactivas, el cambio de éstas durante la electrólisis, no fue posible determinarlo a través de la densidad de corriente límite, como generalmente se hace en este tipo de electrodos (48,51). La variación de la concentración de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  durante la electrólisis de la solución, proveniente del compartimiento catódico del reactor electroquímico, se determinó por absorción atómica. De los resultados obtenidos se establece que a tiempos de electrólisis menores a 6 minutos, la predicción realizada a través del estudio voltamperométrico sobre el electrodo de VC (capítulo 3) se cumple para el reactor con electrodo de RVC, es decir que es posible reducir  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  sin que el  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  se deposite. Conforme el tiempo de electrólisis aumenta, la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  disminuye (ley de Nernst); éste hecho junto con el desplazamiento hacia valores menos negativos del depósito de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , sobre la aleación Au-Ag formada en los tiempos iniciales de electrólisis, provoca que el depósito de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  se lleve a cabo a potenciales menos negativos que los necesarios para depositarlo en superficies de VC (-2000mV) ó bien con superficies de VC, con pequeñas cantidades de la aleación Au-Ag (-1500mV).

- ◆ El depósito electroquímico de oro y plata, sobre la superficie del electrodo de RVC, modifica las propiedades superficiales del mismo, de tal manera que el depósito de Cu(I), en el intervalo de potencial de -1250 a -1500 mV depende del tiempo de electrólisis. En este intervalo de potencial, el depósito simultáneo de oro y plata sin que el cobre se deposite sobre el electrodo, es posible sólo a tiempos menores de 10 minutos de electrólisis, en donde la

relación promedio del % de plata/oro es menor a 1.7, en condiciones donde esta relación es mayor, inicia el depósito de cobre.

- ◆ El análisis de EDS sobre la superficie de RVC, para los potenciales aplicados de -1400 mV y -1500mV, mostraron las señales de oro, plata y cobre metálicos, verificando de esta forma el codepósito de oro y plata después de la electrólisis de la solución lixivante industrial. La presencia de cobre metálico depositado en RVC es debida a que el tiempo de electrólisis supera la condición de la relación plata/oro de 1.7.
- ◆ La comparación de los porcentajes de recuperación de oro y plata, cuando se utilizan dos electrodos de RVC de 30 ppp y 60 ppp con áreas muy similares (409 cm<sup>2</sup> y 407 cm<sup>2</sup> respectivamente) determinó que el aumento que se presenta en el porcentaje de recuperación de oro y plata es atribuido a las condiciones hidrodinámicas de la solución lixivante industrial (velocidad lineal de flujo  $v$ ).
- ◆ A pesar de tener la misma dimensión del electrodo de RVC de 60 ppp, se tienen dos coeficientes  $a'$  diferentes. Esto indica que en proporción el depósito plata es aproximadamente 2.4 más importante que el depósito de oro, y por ello la magnitud del coeficiente de transferencia de masa  $K_m$  depende de la composición del codepósito que se está formando.
- ◆ La utilización de electrodos tridimensionales de RVC, en el reactor electroquímico FM01-LC, resultó ser la forma más adecuada de obtener altos coeficientes de transferencia de masa de las especies electroactivas, favoreciendo el proceso electroquímico que se lleva a cabo.
- ◆ Debido a las bajas concentraciones de los iones de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  en la solución lixivante industrial, así como la formación de la aleación Au-Ag-Cu no fue posible evaluar la variación simultánea de las concentraciones de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  durante el codepósito (por ejemplo curvas de densidad de corriente límite); por esta razón no se puede establecer una relación de números adimensionales que represente al codepósito Au-Ag. Ante este hecho una alternativa, resultó ser la determinación de las correlaciones adimensionales, de manera separada, del oro y la plata que implícitamente tienen el efecto del codepósito y el cual debe estar relacionado con los coeficientes de correlación experimentales  $a$ , de la tabla

4.5.4. La similitud de los coeficientes de correlación **b** para ambas correlaciones adimensionales sustenta la validez de esta hipótesis.

- ◆ Las correlaciones de números adimensionales obtenidas en este trabajo pueden ser utilizadas para realizar el escalamiento industrial del proceso de recuperación selectiva de oro y plata.
- ◆ Los coeficientes de transporte de masa relacionados con el área  $KmA_e$  y el número adimensional  $Sh$  para el oro y la plata, cuando se impone una densidad de corriente de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$ , son muy similares a los que se obtienen con la imposición de un potencial de  $-1400 \text{ mV}$ , por lo que la recuperación selectiva de oro y plata puede llevarse a cabo a través de la imposición de una densidad de corriente controlada, eliminando de esta forma la inversión de un sistema de control de potencial.
- ◆ La evaluación de la eficiencia de corriente  $\phi^e$  muestra que a pesar de tener incrementos en el porcentaje de recuperación selectiva del oro y la plata,  $\phi^e$  no aumenta más de  $0.199\%$  para el oro y de  $2.99\%$  para la plata, debido a que una gran parte de la densidad de corriente que pasa por la celda la consume la reducción del agua, que es una reacción secundaria de este proceso.
- ◆ Se tienen diferentes relaciones de consumo de energía  $E_s$  y el rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$  para el oro y la plata: a) valores mayores de  $E_s$  y valores menores de  $\rho_{ST}$  en el oro, b) valores menores de  $E_s$  y valores mayores de  $\rho_{ST}$  en la plata. Este comportamiento indica el papel importante que juega la reacción específica que se lleva a cabo en la magnitud de los valores del consumo de energía  $E_s$  y del rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$ .
- ◆ En la literatura no se presentan reactores electroquímicos que traten concentraciones tan diluidas de oro y plata, por lo que no hay datos de comparación del consumo de energía  $E_s$  y del rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$  del oro y la plata, que permitan evaluar el funcionamiento operacional del reactor FM01-LC, propuesto en este trabajo.
- ◆ Los valores de eficiencia de la corriente ( $\phi^e$ ), consumo de energía  $E_s$  y del rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$  obtenidos en este trabajo sentarán las bases para realizar futuras comparaciones de diferentes configuraciones de reactores electroquímicos, que traten soluciones lixiviantes industriales con cianuros con bajos valores de metales preciosos (del orden de  $1 \text{ ppm}$  a  $3 \text{ ppm}$ ). Es importante resaltar que el consumo de energía  $E_s$  evaluado en



esta sección depende del potencial de la celda, el cual tiene asociado sobrepotenciales entre los que se pueden mencionar: el potencial del cátodo, potencial del ánodo y el potencial de la membrana. Hasta aquí se ha discutido sólo lo referente al compartimiento del catódico de esta celda. Con el fin de optimizar el consumo de energía  $E_s$  de la celda aquí propuesta será necesario considerar los potenciales asociados con la membrana que separa el compartimiento anódico del catódico y los fenómenos que ocurren en el compartimiento anódico.

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.

La explotación de minerales metálicos en México es una de las actividades que se ha llevado a cabo desde la época pre-colonial, es por ello que la mayoría de los depósitos minerales ricos en oro y plata han sido agotados. Actualmente, la industria hidrometalúrgica del país se enfrenta a la recuperación de metales preciosos a partir de yacimientos con muy bajos contenidos de oro y plata y altos contenidos de cobre (en el caso particular de este proyecto, de 1 a 3 ppm de oro y plata con 500 ppm de cobre). La recuperación de oro y plata a partir de la solución lixivante de estos minerales representa un aumento en el costo de inversión para la industria hidrometalúrgica, debido a que involucra un número mayor de etapas de proceso (resinas de intercambio iónico, adsorción por carbón activado, etc.) antes de llevar a cabo la cementación. En este trabajo se explora la posibilidad de utilizar un reactor electroquímico para poder recuperar oro y plata de este tipo de disoluciones, con el fin de disminuir el número de etapas de proceso.

Debido a que la concentración de oro y plata en la solución lixivante industrial es muy pequeña (del orden de 0.5 y  $3 \times 10^{-5}$  M respectivamente) se decidió iniciar el *estudio sistemático* de especiación química y voltamperométrico, con soluciones cuya concentración de éstos es mayor. Esta solución se utilizó para establecer una estrategia experimental que permita identificar los intervalos de potencial experimentales, en donde es posible reducir oro y plata sin que el cobre sea depositado en el electrodo de VC, a partir de una disolución de lixiviación industrial. La información obtenida en estos estudios fundamentales, se aplicó a un reactor electroquímico FM01-LC para: por una parte, verificar la recuperación selectiva de oro y plata en soluciones lixiviantes industriales; y por otra, establecer a través de correlaciones adimensionales y la evaluación de los parámetros de eficiencia de corriente  $\phi^e$ , consumo de energía  $E_s$  y rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$ , las condiciones operacionales de dicho reactor. Sin embargo, debido a las limitaciones de tiempo para la realización de este proyecto, sólo se caracterizó la celda de macroelectrólisis en la parte catódica, restando para un estudio posterior la caracterización del compartimiento anódico de la celda de macroelectrólisis.

El estudio de especiación química muestra que bajo las condiciones de concentración de estas soluciones, las especies predominantes en el medio son  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , determinándose que termodinámicamente la diferencia de potencial entre el depósito de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$  es 64mV, lo que señala la imposibilidad termodinámica de depositar selectivamente oro y plata. Así mismo, el estudio de especiación química permitió determinar que en los sistemas aquí analizados, el cobre es el metal menos noble y el más noble es el oro. Esta información permitió identificar el metal menos noble dentro de los codepósitos formados durante el depósito simultáneo de los iones metálicos; haciendo posible discutir la formación de aleaciones metálicas en el codepósito.

Los estudios voltamperométricos muestran que la densidad de corriente asociada a los procesos de reducción de los metales preciosos es tan pequeña, que se encuentra enmascarada por la densidad de corriente capacitiva de la interfase VC-solución cianurada, complicando el análisis de los resultados. En este trabajo se propone una estrategia para estudiar estos depósitos basada en el efecto que tienen éstos en la reducción de agua, o bien en el estudio del proceso de oxidación de los metales recién depositados. El estudio voltamperométrico de la solución lixivante industrial, muestra que el cobre se deposita a un potencial más negativos que el que se requiere para depositar oro y plata. El depósito simultáneo de oro y plata, provenientes de un baño de lixiviación industrial, con bajos valores de éstos y un alto contenido de cobre, se puede llevar a cabo en el intervalo de potencial de -1200 a -1500mV, sin que el cobre se deposite.

La caracterización de una celda de macroelectrólisis que permita garantizar la recuperación de metales preciosos, se realiza a través de los estudios de electrólisis en un reactor FM01-LC con un electrodo de RVC, a partir de una solución lixivante industrial, que contiene una alta concentración de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  y bajos valores de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Partiendo de la hipótesis de que las condiciones energéticas interfaciales de la superficie de VC y RVC son muy similares, se seleccionaron las condiciones iniciales (potencial impuesto) para llevar a cabo el depósito de oro y plata sobre el electrodo de RVC. La caracterización del reactor FM01-LC a través de números adimensionales para obtener doré debería considerar la variación simultánea de concentración del oro y de la plata, a partir de la densidad de corriente límite, como generalmente se hace en este

tipo de electrodos. Desafortunadamente, debido a las concentraciones tan pequeñas de las especies electroactivas de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  en la solución lixivante industrial, así como la formación de una aleación Au-Ag-Cu impidieron llevar a cabo esta determinación. En este trabajo se ha propuesto como alternativa, seguir por separado las variaciones de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  durante el codepósito Au-Ag.

Se establece que a tiempos de electrólisis menores a 6 minutos, la predicción realizada a través del estudio voltamperométrico sobre el electrodo de VC (capítulo 3) se cumple para el reactor con electrodo de RVC, es decir que es posible reducir  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  sin que el  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  se deposite. Conforme el tiempo de electrólisis aumenta, la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  disminuye (ley de Nernst); este hecho junto con el desplazamiento hacia valores menos negativos del depósito de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  sobre la aleación Au-Ag, formada en los tiempos iniciales de electrólisis, provoca que el depósito de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , se lleve a cabo a potenciales menos negativos que los necesarios para depositarlo en superficies de VC (-2000mV) ó bien con superficies de VC con pequeñas cantidades de la aleación Au-Ag (-1500mV).

Los estudios realizados a la solución lixivante industrial en el reactor FM01-LC mostraron que el incremento en el potencial, el área del electrodo de RVC y la velocidad lineal de flujo ( $v$ ), mejoran el porcentaje de recuperación selectiva de oro y plata. Por otro lado, se observó una dependencia del depósito simultáneo de oro y plata sin que el cobre se deposite sobre el electrodo de RVC, con respecto al tiempo de electrólisis. En el intervalo de potenciales de -1250 a -1500 mV vs SCE es posible depositar oro y plata, sin el codepósito de cobre, sólo a tiempos menores de 10 minutos de electrólisis; donde se tiene una relación promedio del porcentaje de plata/oro menor a 1.7.

Mediante el estudio de velocidad lineal de flujo se determinó que a pesar de tener la misma dimensión del electrodo de RVC de 60 ppm, se tienen dos coeficientes  $a'$  (de la relación  $\text{Km}a_e$  vs  $v$ ) diferentes para el depósito de oro y plata. Siendo el coeficiente  $a'$ , que interviene en el depósito de plata, aproximadamente 2.4 más importante que el correspondiente para el depósito de oro. Por esta razón, la magnitud del coeficiente de transferencia de masa ( $\text{Km}$ ) del oro y la

plata, establecidas en este trabajo, depende de la composición del codepósito que se está formando. Se determinaron las correlaciones adimensionales para el oro y la plata de manera separada, las cuales implícitamente tienen el efecto del codepósito Au-Ag, y debe estar relacionadas con los coeficientes de correlación experimentales  $a$  de la relación  $ShSc^{-0.33}$  vs  $Re$ . Las correlaciones de números adimensionales obtenidas a partir de estos resultados, pueden ser utilizadas para realizar el escalamiento industrial del proceso de recuperación selectiva de oro y plata.

Se realizó un estudio de la solución lixiviante industrial, en el reactor FM01-LC, imponiendo una densidad de corriente de  $-0.39 \text{ mAcm}^{-2}$  al electrodo de RVC, mostrando que es posible realizar la recuperación selectiva de oro y plata a través de la imposición de una densidad de corriente controlada durante 10 minutos de electrólisis, eliminado así la inversión de un sistema de control de potencial. Es importante mencionar que después de los 10 minutos de electrólisis, las condiciones energéticas en la interfase (concentración de los iones en solución y cantidad de doré) se modifican de tal manera que el  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  empieza a depositarse.

Las variaciones del área del electrodo y la velocidad de flujo, junto con la imposición de una densidad de corriente, mostraron que a pesar de tener incrementos en el porcentaje de recuperación selectiva de oro y plata, la eficiencia de corriente ( $\phi^e$ ) no aumenta más de 0.199% para el oro y de 2.99% para la plata, debido a que una gran parte de la densidad de corriente que pasa por la celda la consume la reducción del agua, la cual es una reacción secundaria de este proceso.

Los valores de eficiencia de la corriente ( $\phi^e$ ), consumo energía  $E_s$  y del rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$  obtenidos en este trabajo sentarán las bases para realizar futuras comparaciones de diferentes configuraciones de reactores electroquímicos, que traten soluciones lixiviantes industriales con cianuros con bajos valores de metales preciosos (del orden de 1ppm a 3 ppm). Es importante resaltar que el consumo de energía  $E_s$  evaluado en esta sección depende del potencial de la celda, el cual tiene asociados sobrepotenciales entre los que se pueden mencionar: el potencial del cátodo, potencial del ánodo y el potencial de la membrana. Hasta aquí

se ha discutido, sólo lo referente al compartimiento del catódico de esta celda. Con el fin de optimizar el consumo de energía  $E_s$  de la celda aquí propuesta, será necesario considerar los potenciales asociados con la membrana que separa el compartimiento anódico del catódico y los fenómenos que ocurren en el compartimiento anódico.

### ***- Futuras líneas de investigación***

Este trabajo abre una línea de investigación que podrá en un futuro cercano responder a las necesidades de la industria hidrometalúrgica, proponiendo tecnologías adecuadas a las condiciones imperantes en el momento. Para ello se proponen algunos puntos en los cuales, las futuras investigaciones podrían incidir.

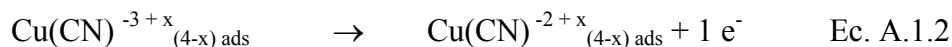
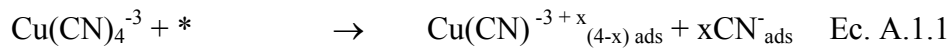
- ◆ La recuperación de oro y plata con una cantidad pequeña de cobre, el cual se retiraría posteriormente del electrodo por disolución anódica. Esto aumenta en un 50 % la recuperación de estos metales, respecto a lo que se recuperaría sin la presencia de cobre en el electrodo de RVC.
- ◆ El depósito de cobre en el reactor FM01-LC, sobre un RVC a partir de la solución libre de oro y plata, el cual tiene una mayor eficiencia de corriente por la concentración de cobre que se tiene en la solución (450ppm). La solución cianurada resultante de este proceso queda libre de iones metálicos por lo que se puede reutilizar en el proceso de lixiviación de minerales.
- ◆ En el compartimiento anódico, se puede llevar a cabo la oxidación del cianuro de soluciones con bajo rendimiento para la industria hidrometalúrgica, simultáneamente a los dos procesos anteriores aprovechando la energía de celda. Esto requiere un estudio sistemático que permita encontrar las condiciones óptimas.
- ◆ El oro y la plata depositados en el electrodo de RVC pueden ser lixiviados con la solución libre de iones metálicos, de tal manera que se obtenga una solución concentrada de estos metales a partir de la cual se realice nuevamente el proceso electroquímico de depósito de oro y plata y finalmente la fundición de estos metales para obtenerlos en su estado más puro.

La reacción anódica como complemento de la celda electrólisis será analizada para encontrar el material que favorezca la reacción, disminuya el consumo de energía y sea estable en este medio, garantizando así la eliminación de altos consumos de energía, material y costos de mano de obra por mantenimiento periódico resultantes del deterioro y la corrosión del electrodo.

### A.1.- Antecedentes.

En la literatura se ha informado que el cobre tiene un efecto catalítico en el proceso de oxidación del cianuro (31,38-39,42-43). Uno de los casos más estudiados es donde se utilizan ánodos recubiertos con una pequeña película de cobre (31,35-39). En estos trabajos, la reacción de oxidación del ion cianuro se lleva a cabo mediante un mecanismo homogéneo, la oxidación de  $\text{CN}^-$  se debe a un efecto catalítico que involucra la interconversión cíclica de Cu(II) y Cu(I). Sin embargo, el óxido de cobre (CuO) previamente preparado sobre el electrodo, mostró ser inestable en concentraciones moderadas de cianuro (mayores a 1 mM). El óxido de cobre del electrodo se lixivia antes de oxidar por completo al ion cianuro, provocando que el proceso catalítico de oxidación de cianuro se encuentre limitado a la cantidad de éste.

En otro caso, en un estudio que utilizó electrodos de disco rotatorio de Pt (42), Hofseth y Chapman mostraron que en una solución que contiene 0.2M de  $\text{CN}^-$  y  $1 \times 10^{-3}$ M Cu(I), un mecanismo heterogéneo es el más apropiado para describir la oxidación de cianuros, de acuerdo a las ecuaciones A.1.1-A.1.4. Tomando en cuenta este mecanismo, se propone que la oxidación catalítica de cianuro, en un baño típico de lixiviación se lleva a cabo de la siguiente forma:





Donde el asterisco (\*) indica los sitios activos de la superficie del electrodo, el subíndice **ads** significa especies adsorbidas,  $v$  el coeficiente de adsorción estequiométrico sobre la superficie del electrodo después de la oxidación del cobre.  $\text{P}$  los productos de la oxidación de  $\text{CN}^-$ , que podrían ser cianógeno  $(\text{CN})_2$  y/o cianato  $(\text{CNO}^-)$ .

Es importante considerar que las condiciones experimentales en los estudios de Hofseth y Chapman (42), son similares al problema presentado en las soluciones de lixiviación de la industria hidrometalúrgica (concentración de  $\text{CN}^-$  de 700 ppm). Las especies de cobre están presentes inicialmente en solución y no hay una capa de óxido de cobre previamente formada. La oxidación de cianuro catalizada electroquímicamente en presencia del ion  $\text{Cu}(\text{I})$ , en la industria hidrometalúrgica, podría ser aún más atractiva, si se lleva a cabo como la reacción complementaria del proceso de reducción de oro y plata.

El mecanismo electroquímico-químico (EC) catalítico heterogéneo (Ec. A.1.1- Ec.A.1.4) para la oxidación de cianuros, involucra especies adsorbidas, por lo que es de suma importancia evaluar la influencia del sustrato sobre la oxidación de cianuros, así como los productos (P) resultantes de esta reacción. De tal forma que se pueda establecer un criterio de selección del material más conveniente para realizar la oxidación catalizada de cianuros y determinar si este proceso puede ser utilizado como una parte integral del proceso de electrorefinación y electrorecuperación de metales preciosos.

El estudio de la oxidación del cianuro catalizada por iones cobre y los productos resultantes de este proceso, se llevó a cabo de la siguiente manera:

Como primera etapa, se realiza un estudio de especiación química de las especies solubles e insolubles del cobre, considerando la composición de una solución cianurada similar a la utilizada para lixiviar minerales con altos contenidos de cobre (0.1 M  $\text{Cu}(\text{I})$  y 0.5 M  $\text{KCN}$  a



pH = 10). El propósito de este estudio es el de establecer la naturaleza de las especies electroactivas de Cu(I) y Cu(II) presentes en un baño de cianuro.

Posteriormente, con el fin de identificar la influencia del sustrato en la oxidación catalizada del cianuro, se realizan una serie de estudios voltamperométricos sobre tres diferentes materiales: VC, acero inoxidable A304 y titanio (Ti). Estos estudios consideran las siguientes etapas:

- ◆ El estudio voltamperométrico de la caracterización superficial de los tres materiales, a partir de soluciones electrolíticas con la presencia y en ausencia de cianuro; para determinar una posible pasivación o una película de óxido sobre la superficie del electrodo en este medio, antes de la oxidación electroquímica de cianuro
- ◆ El estudio voltamperométrico de la oxidación del cianuro en presencia de ion Cu(I).
- ◆ El estudio voltamperométrico de la oxidación del cianuro en presencia de ion Cu(I), variando las condiciones hidrodinámicas de la solución electrolítica.
- ◆ Estudio voltamperométrico de la oxidación de cianuros, con y sin tensoactivo, para conocer la contribución de las especies adsorbidas en este proceso de oxidación.

Finalmente, los productos formados por la oxidación catalizada de cianuros, se identificaron por mediciones voltamperométricas sobre los tres diferentes sustratos, usando soluciones preparadas de  $(CN)_2$  y  $CNO^-$ .

## **A.2.-Parte experimental**

En la realización de este trabajo se utiliza una celda de vidrio Pyrex de 100 ml de capacidad, un sistema de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) y entrada de nitrógeno. El electrodo auxiliar fue una barra de grafito (Alfa AESAR 99.99% pura), el electrodo de referencia que se utilizó fue un electrodo saturado de calomel (SCE). Los electrodos de trabajo estudiados

fueron: VC, Acero Inoxidable (A-304) y titanio (Ti). Las áreas geométricas de los electrodos fueron  $0.20 \text{ cm}^2$  para VC,  $0.03 \text{ cm}^2$  para A-304 (C 0.08%, Si 1%, Mn 2%, Cr 19% y Ni 9 % en peso) y  $0.12 \text{ cm}^2$  para el Ti (98.8% de pureza). La superficies de los electrodos fueron pulidas a espejo con polvo de alúmina (tamaño de partícula  $0.3 \mu$ ); después se enjuagan con agua desionizada, y se someten a una vibración ultrasónica con el fin de remover las trazas de alúmina y grasas, y nuevamente se enjuagan con agua desionizada.

Las soluciones utilizadas para el estudio voltamperométrico de este trabajo fueron:

- |  |  |
|--|--|
| i. Solución de KOH   | 0.5M KOH                                   |
| ii. Solución de KOH con tensoactivo  | 0.5M KOH y Tritón 100X (900ppm)            |
| iii. Solución de $\text{CN}^-$   | 0.5M KCN                                   |
| iv. Solución de $\text{CN}^-$ con tensoactivo  | 0.5M KCN y Tritón 100X (900ppm)            |
| v. Solución cianurada de Cu(I)   | 0.1M CuCN y 0.5M KCN                       |
| vi. Solución cianurada de Cu(I) con tensoactivo  | 0.1M CuCN, 0.5M KCN y Tritón 100X (900ppm) |
| vii. Solución de cianógeno $(\text{CN})_2$ : $[\text{CuSO}_4]=0.1\text{M}$ y $[\text{KCN}]=0.2\text{M}$ .                                      |  |
| viii. Solución de cianato $(\text{CNO}^-)$ : $[\text{CuCN}]=0.1\text{M}$ , $[\text{KCN}]=0.5\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.6\text{M}$ . |  |

Todas las soluciones fueron preparadas a partir de agua desionizada de  $18\text{M}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  y se utilizaron reactivos de grado analítico. El agente tensoactivo usado en este trabajo fue Tritón 100X (marca Merck), el cual es el típico compuesto usado en estudios electroquímicos. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a  $\text{pH}=10$  (ajustados con NaOH) y a  $25^\circ\text{C}$ . Las soluciones fueron desoxigenadas con nitrógeno, durante 20 min, antes de realizar experimentos, posteriormente el flujo de  $\text{N}_2$  se mantuvo sobre la solución. La solución de cianógeno fue preparada con la mezcla de las soluciones  $0.1\text{M CuSO}_4$  y  $0.2\text{M KCN}$ , de acuerdo a un procedimiento bien conocido **(79)** y La solución de cianato fue preparada con la combinando  $0.1\text{M}$  de CuCN,  $0.5\text{M KCN}$  y  $0.6\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  **(80)**.

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

### **A.3.- Resultados y discusión.**

#### **A.3.1.-Especiación química en la solución.**

A partir de las propiedades termodinámicas del sistema Cu(II)/Cu(I)/H<sub>2</sub>O (39,43), la relación de CN/Cu=5 y la metodología propuesta por A. Rojas y colaboradores (64-65) (Anexo E) es posible asegurar que el Cu(CN)<sub>4</sub><sup>3-</sup> es la especie predominante en la solución. Así mismo, es posible considerar que el Cu(II) formado en la interfase puede ser predominantemente el Cu(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> y que el cianuro libre en esta solución de trabajo es de 0.1M. La concentración de cianuro libre es importante porque disminuye considerablemente la formación de óxido CuO que se forma en concentraciones bajas de cianuro (38).

#### **A.3.2.- Influencia del sustrato en la oxidación de CN<sup>-</sup>.**

En esta parte del trabajo se realiza un estudio electroquímico sistemático sobre tres diferentes materiales: VC, A304 y Ti, mediante la técnica de voltamperometría. El estudio se lleva a cabo variando: las condiciones de concentración de cianuro y cobre presentes en la solución electrolítica, las condiciones hidrodinámicas de una solución cianurada de cobre y las condiciones superficiales del electrodo utilizado en el proceso de oxidación del cianuro en presencia del ion cobre (mediante un tensoactivo). El propósito de este estudio es el de determinar la influencia que tiene el material utilizado como electrodo, en el proceso de oxidación de cianuros catalizado por iones cobre.

#### **A.3.3.- Estudio voltamperométrico de la caracterización superficial de los tres materiales en estudio.**

La figura A.3.1 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones a pH=10, en presencia y la ausencia de cianuro sobre VC y A304 (figura A.3.1a y b respectivamente). Por otra

parte, la figura A.3.1 muestra la comparación voltamperométrica de las mismas soluciones sobre Ti, para el primer barrido de potencial y para los subsiguientes barridos de potencial (figura A.3.1a y b respectivamente).

En la figura A.3.1a se aprecia que en la solución que contiene la presencia de cianuro, se tiene un gran incremento en la densidad de corriente con respecto a la solución sin cianuros (ii y i respectivamente), en el intervalo de potencial de 300 mV a 1200 mV. Este incremento en la densidad de corriente es atribuido a la oxidación de cianuros sobre el electrodo de VC, debido a que las condiciones alcalinas de la solución cianurada no oxidan la superficie de este material.

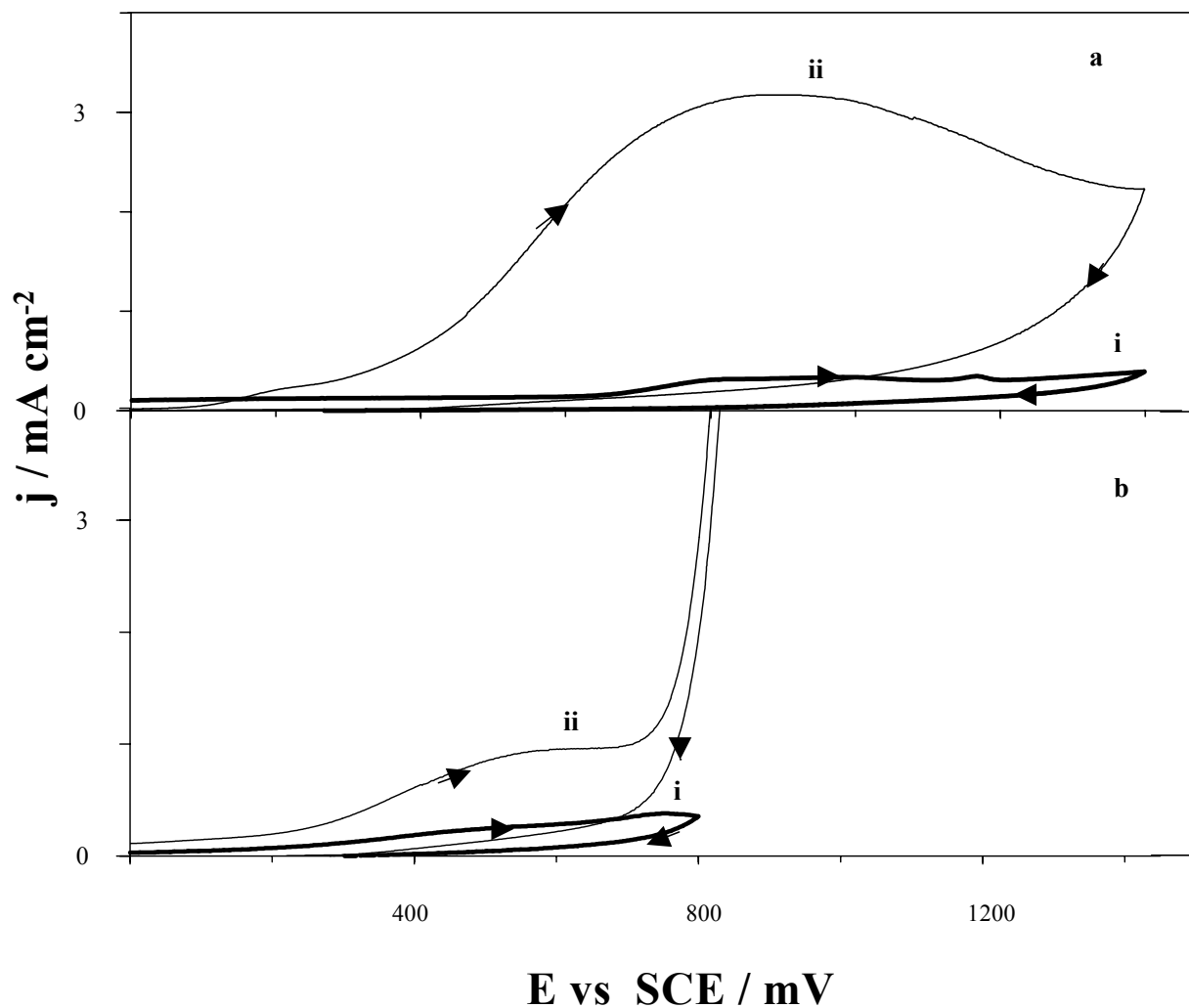


Figura A.3.1. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para la solución 0.5 M de KOH y la solución 0.5M de KCN a pH=10 sobre una superficie de: a) VC y b) A304. Los voltamperogramas se obtuvieron i) sin CN<sup>-</sup> y ii) en presencia de CN<sup>-</sup>. La velocidad de barrido usada fue de 20mV/s.

La figura A.3.1b muestra para el sustrato Acero Inoxidable también se tiene un incremento en la densidad de corriente de la solución que contiene la presencia de cianuro con respecto a la solución sin cianuros (ii y i respectivamente), en el intervalo de potencial de 400 mV a 700 mV. Sin embargo, este proceso de oxidación no puede ser sólo atribuido a la oxidación de cianuro solamente, debido a que el sustrato de A304, también puede corroerse en contacto con las soluciones de cianuro (34).

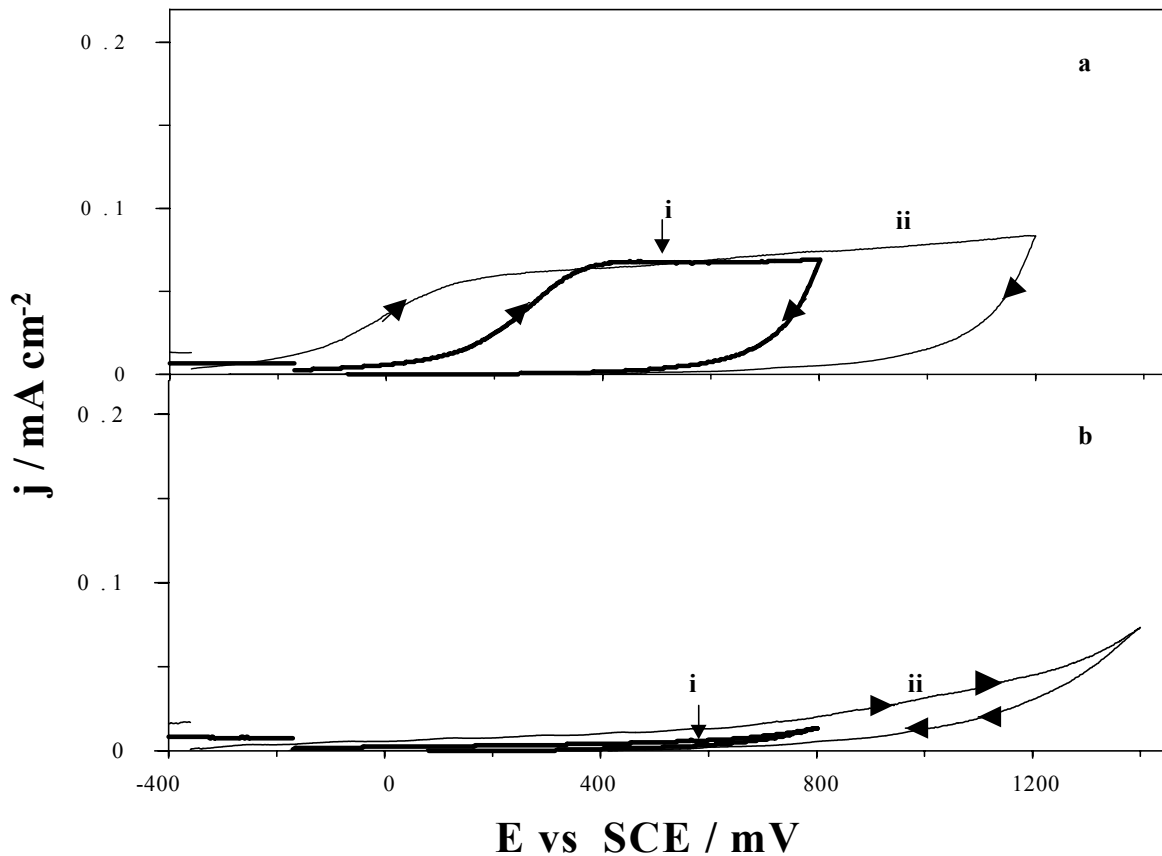


Figura A.3.2. voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para la solución 0.5 M de KOH y la solución 0.5M de KCN a pH=10 sobre un electrodo de Ti a) primer barrido de potencial y b) subsecuentes barridos de potencial. Los voltamperogramas se obtuvieron i) sin CN<sup>-</sup> y ii) en presencia de CN<sup>-</sup>. La velocidad de barrido usada fue de 20mV/s.

En la figura A.3.2, se observa que para el sustrato de Ti se presentan dos comportamientos diferentes en las curvas voltamperométricas de las soluciones, en ausencia y en presencia de cianuro, uno para el primer barrido de potencial y el otro en los subsecuentes barridos de potencial. En la figura A.3.2a, se observa un importante proceso de oxidación para las soluciones en ausencia y en presencia de cianuro. Sin embargo, el potencial de oxidación en la solución de

KOH es más positivo que el de la solución cianurada ( $\Delta E=300$  mV). Esto significa que el cianuro "sólo ayuda" al proceso de oxidación en el primer barrido de potencial. En los subsecuentes barridos, se observa que la superficie de titanio es pasivada, comparar las figuras A.3.2a y b. Estos resultados experimentales establecen que el sustrato de titanio se oxida inicialmente por el primer barrido de potencial, bajo las condiciones alcalinas de la solución (pH=10)

Por otra parte, en la figura A.3.2b se observa sólo un pequeño incremento en la densidad de corriente de la solución que contiene la presencia de cianuro con respecto a la solución sin cianuros (ii y i respectivamente), a partir del potencial de 200 mV, el cual es atribuido a la oxidación de cianuros sobre el electrodo de Ti. El incremento tan pequeño de la densidad de corriente del proceso de oxidación de cianuros, sobre el electrodo de Ti, con respecto a los otros dos sustratos es debido a la pasivación de esta superficie.

#### **A.3.4.- Estudio voltamperométrico de la oxidación del cianuro catalizada por la presencia de ion Cu(I).**

La figura A.3.3 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones cianuradas en presencia y la ausencia de Cu(I) sobre VC (figura A.3.3a), A304 (figura A.3.3b) y Ti (figura A.3.3c).

En la figura A.3.3 se observa que la presencia de la especie electroactiva cianurada de Cu(I) en la solución cianurada, incrementa las densidades de corriente del proceso de oxidación con respecto a la solución que contiene sólo cianuro (curvas iii y curvas ii respectivamente). El incremento en la densidad de corriente puede estar asociado al proceso de la oxidación de Cu(I) a Cu(II) y/o al proceso EC catalítico de oxidación de cianuro. Las magnitudes tan grandes de las densidades de corriente observadas en los sustratos de VC y A304 en el intervalo de potencial donde se da la oxidación de cianuros, indican que el proceso que se lleva a cabo es el EC catalítico de oxidación de cianuro, debido a la interconversión cíclica de Cu(I) a Cu(II) (ver más adelante). Las curvas voltamperométricas A.3.3iii sobre los sustratos de VC y A304 muestran un valor de densidad de corriente máximo en un potencial pico,  $E_{p_{ox}}= 720$  mV y  $E_{p_{ox}}= 550$  mV, respectivamente. La disminución en la corriente observada en el potencial pico ( $E_{p_{ox}}$ ), sobre VC y A304 pueden estar asociados a las especies electroactivas adsorbidas o a la limitación de la

transferencia de masa de las especies electroactivas. Mientras tanto en Ti, el máximo no se alcanza debido a la pasivación discutida en el párrafo previo.

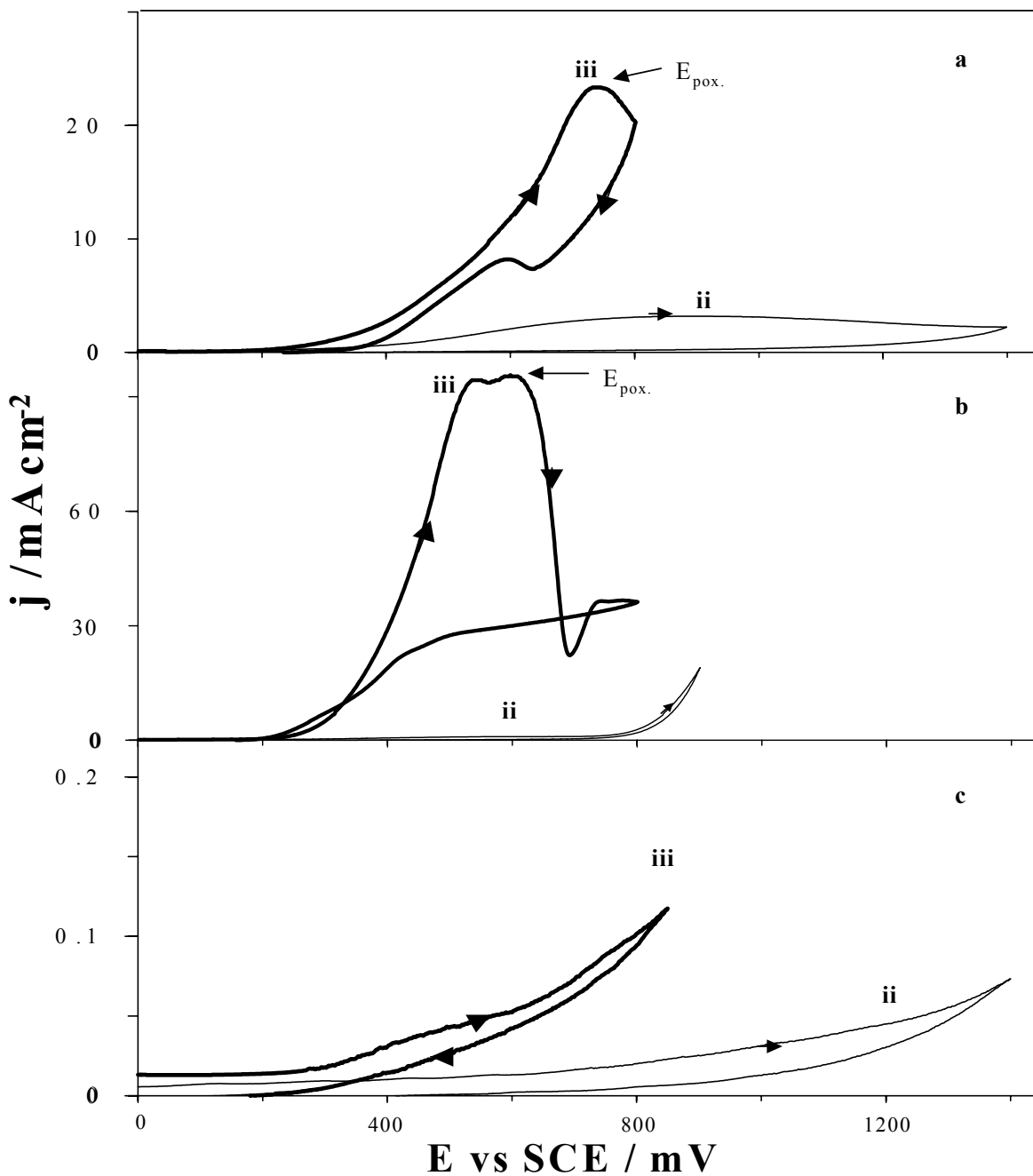


Figura A.3.3 Voltamperogramas cíclicos obtenido de una solución acuosa que contiene 0.5M de KCN a pH=10 sobre los diferentes electrodos a) VC, b) A304 y c) Ti. Los voltamperogramas se obtuvieron ii) sin y iii) en presencia de  $0.1M$  de  $Cu(CN)_4^{3-}$ . La velocidad de barrido usada fue de  $20mV/s$ .

La diferencia en las escalas de las densidades de corriente observadas en los tres electrodos (figura A.3.3iii) para una solución cianurada de cobre, indican que el tipo de sustrato juega un papel importante en el proceso de oxidación catalítico del cianuro. La densidad de corriente de la oxidación catalítica del cianuro es más alta sobre A-304 que sobre VC, mientras que la velocidad de oxidación catalítica sobre Ti es considerablemente más baja que en el VC. Es importante comentar que se desarrolló en el laboratorio un experimento donde se sumergieron dos electrodos de A304, uno en una solución con  $\text{CN}^-$  y el otro en una solución de  $\text{CN}^-$  con  $\text{Cu(I)}$ . Estos experimentos confirman que el proceso de oxidación de la figura A.3.3b no es la corrosión del electrodo de A304.

Lo descrito anteriormente muestra la importancia de realizar un estudio de caracterización del proceso de oxidación catalítico del  $\text{CN}^-$  sobre el VC, A-304 y Ti, que permita conocer la contribución que tiene la naturaleza del material, en el proceso EC catalítico de oxidación de cianuro. Para esto se lleva a cabo un estudio voltamperométrico variando el potencial en donde se invierte el barrido en dirección positiva ( $E_\lambda$ ), en una solución cianurada de cobre sin agitación y con agitación sobre los tres sustratos (VC, A304 y Ti).

### **A.3.5.- Estudio voltamperométrico de la oxidación del cianuro catalizada por la presencia de ion $\text{Cu(I)}$ variando las condiciones hidrodinámicas de la solución electrolítica.**

Las figuras A.3.4 y A.3.5 muestran la comparación voltamperométrica de la solución cianurada de cobre, sin agitación (i) y con agitación (ii) al modificar el potencial de inversión ( $E_\lambda$ ) sobre VC (figuras A.3.4a y A.3.5a), A304 (figuras A.3.4b y A.3.5b) y Ti (figuras A.3.4c y A.3.5c).

En la figura A.3.4 se observa que cuando el potencial de inversión  $E_\lambda$  es menos positivo a  $E_{\text{pox}}$  sobre los electrodos de VC y A304, la densidad de corriente de la oxidación de  $\text{CN}^-$  en el barrido directo es mayor cuando se tiene la solución sin agitar (i), con respecto a la solución agitada (ii) (figuras A.3.4a y b). Este comportamiento podría indicar que la oxidación de cianuro está controlada por la cinética del mecanismo EC catalítico (Ecs. A.1.1-A.1.4). En el electrodo de



Ti, la densidad de corriente es mayor cuando se agita la solución (ii), para  $E_{\lambda}$  menores de 550 mV (figura A.3.4c).

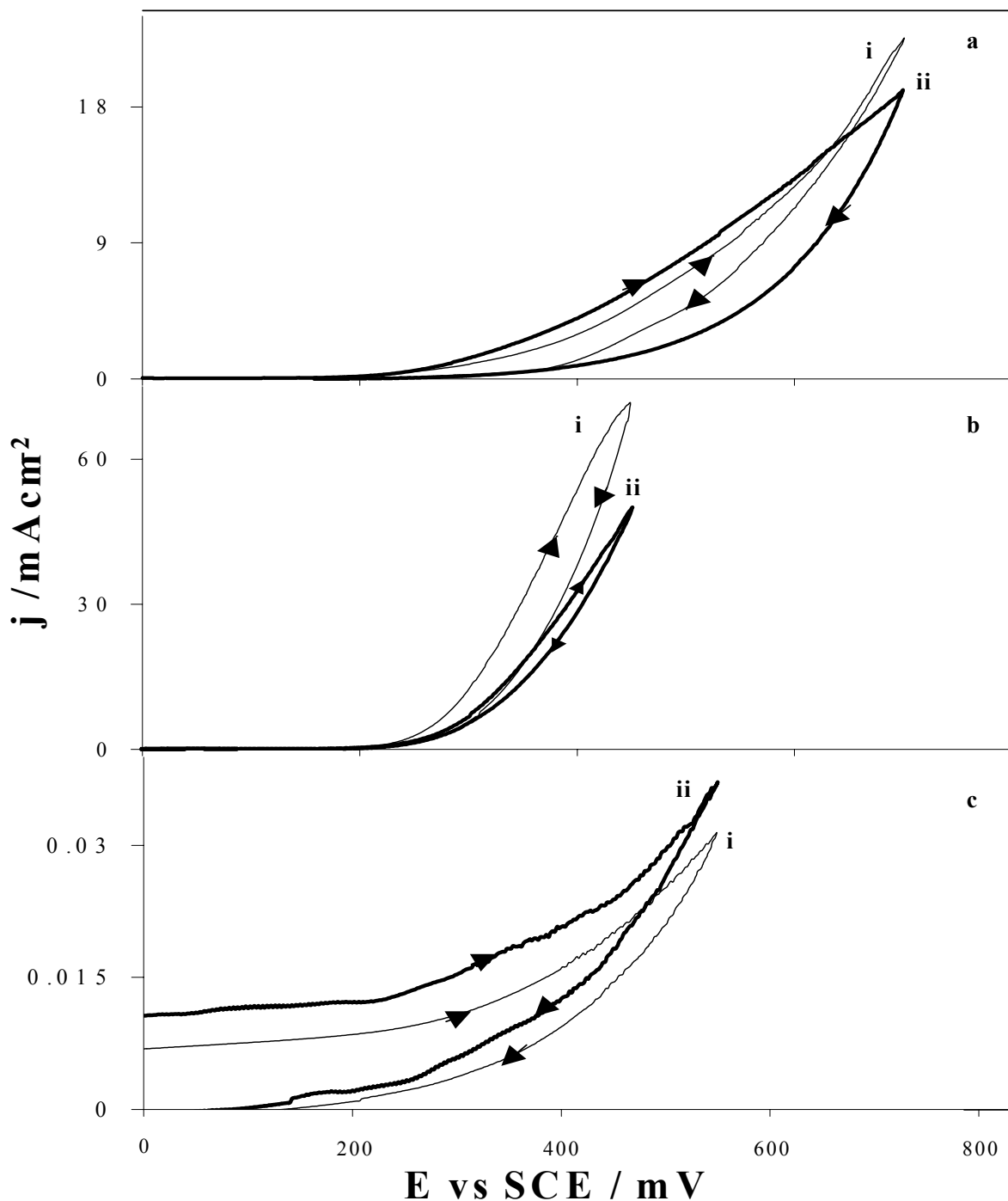


Figura A.3.4. Voltamperogramas cíclicos obtenidos de una solución acuosa 0.5M de KCN y 0.1M de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  a pH=10 cuando los potenciales de inversión ( $E_{\lambda}$ ) son menos positivos a  $E_{p_{\text{ox}}}$  sobre los diferentes electrodos a) VC, b) A304 y c) Ti. Los voltamperogramas se obtuvieron i) con la solución sin agitar y ii) en solución agitada. La velocidad de barrido usada fue de 20mV/s.

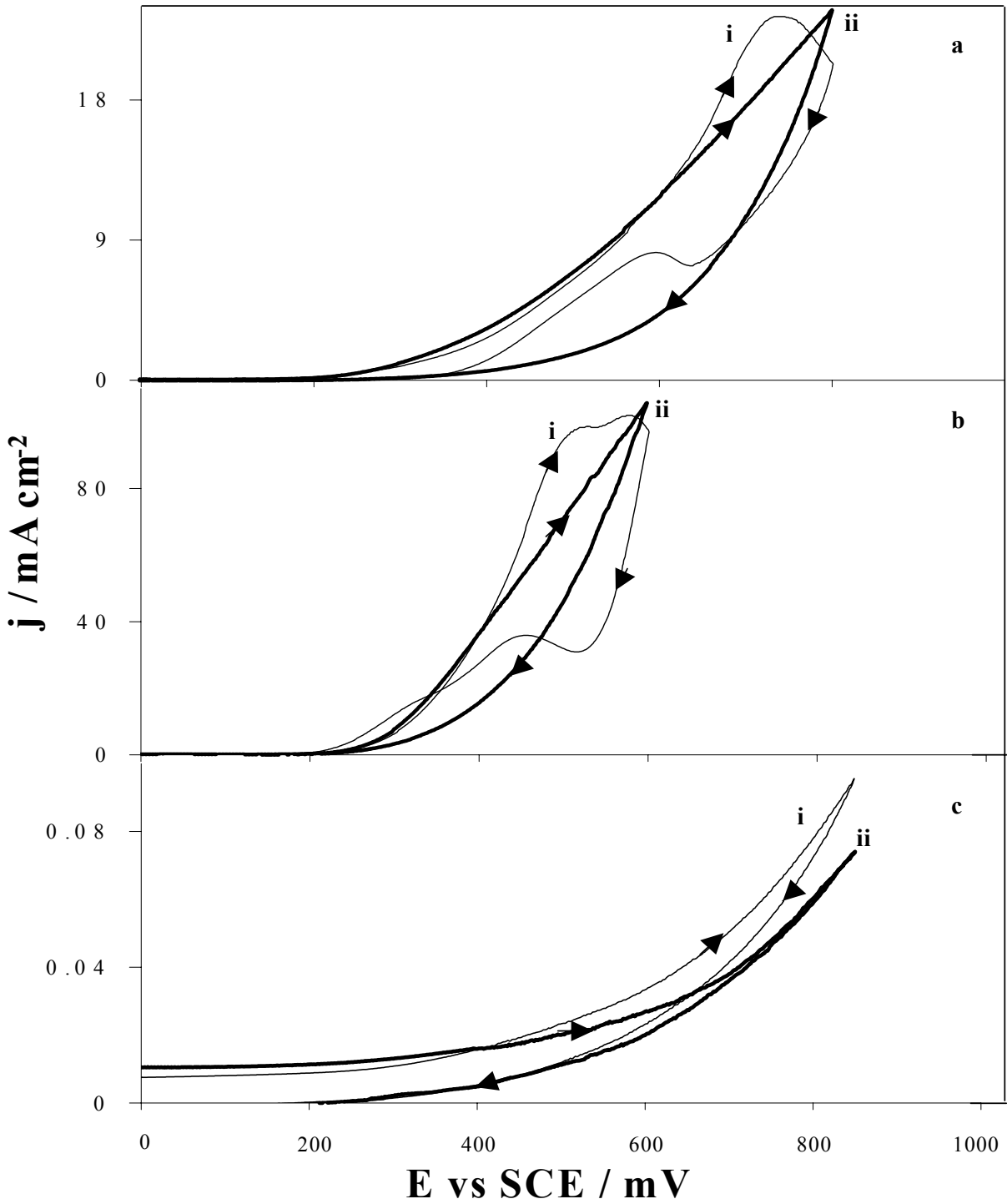


Figura A.3.5 Voltamperogramas cíclicos obtenidos de una solución acuosa 0.5M de KCN y 0.1M de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  a pH=10 cuando los potenciales de inversión ( $E_\lambda$ ) son más positivos a  $E_{p_{ox}}$  sobre los diferentes electrodos a) VC, b) A304 y c) Ti. Los voltamperogramas se obtuvieron i) con la solución sin agitar y ii) en solución agitada. La velocidad de barrido usada fue de 20mV/s.

La figura A.3.5 muestra que para  $E_{\lambda}$  más positivo a  $E_{p_{ox}}$ , sobre los electrodos de VC y A304, la densidad de corriente es mayor al agitar la solución (ii) (figuras A.3.5a y b), teniendo siempre el proceso EC catalítico de la oxidación del cianuro. Por otra parte en Ti, la densidad de corriente es mayor cuando la solución no se agita (i) para  $E_{\lambda}$  mayores de 800 mV (figura A.3.5c), lo cual significa que el proceso catalítico de la oxidación de  $CN^{-}$  en este material requiere de mayor energía que en los otros sustratos, por lo que no es posible observar algún proceso electroquímico controlado por una etapa de difusión sobre este sustrato, en el intervalo de potencial estudiado.

Los resultados indican que la oxidación EC catalítica de cianuros sobre todos los sustratos ciertamente está limitada por las especies adsorbidas del mecanismo de reacción [Ecs. A.1.1-A.1.4]:  $CN_{ads}$ ,  $Cu(I)_{ads}$  ó  $Cu(II)_{ads}$ . Tomando en cuenta las reacciones Ecs.A.1.1-A.1.4 del mecanismo de oxidación del cianuro y considerando que la concentración de  $CN^{-}$ , es más alta que la concentración de  $Cu(I)$ , se supone que para potenciales menos positivos, la especie que limita el proceso de EC Catalítico de la oxidación de cianuros es  $CN_{ads}$ ; mientras que a potenciales más positivos las especies que limitan el proceso son las especies  $Cu(I)_{ads}$  y  $Cu(II)_{ads}$  (ver más adelante).

Considerando que el mecanismo heterogéneo de la oxidación EC catalítico del cianuro es debido a las diferentes especies adsorbidas en el sustrato, se realiza una serie de estudios voltamperométricos de la oxidación catalítica de cianuro en presencia de un tensoactivo típico usado en polarografía, Tritón 100X. El tensoactivo modifica las especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo, facilitando así la identificación de las especies responsables del proceso de oxidación del cianuro sobre los tres diferentes sustratos.

### **A.3.6.- Estudio voltamperométrico de la oxidación de cianuros con y sin tensoactivo**

En esta parte del trabajo, primeramente se determina si el tensoactivo, Tritón 100X presenta propiedades electroactivas, para lo cual se lleva a cabo un estudio voltamperométrico en una solución alcalina libre de cianuro, con y sin tensoactivo. Posteriormente se determina la acción del tensoactivo sobre las especies adsorbidas de cianuro y cobre, para lo cual se lleva a cabo el

estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas en ausencia y presencia de cobre, con y sin tensoactivo. Los estudios voltamperométricos son realizados sobre los electrodos de VC, A304 y Ti

#### **A.3.6.1.- Evaluación de las propiedades electroactivas del tensoactivo Tritón 100X.**

La figura A.3.6 muestra la comparación voltamperométrica de la solución electrolítica de KOH, con y sin tensoactivo sobre VC (figura A.3.6a), A304 (figura A.3.6b) y Ti (figura A.3.6c).

La figura A.3.6 muestra seis curvas correspondientes a VC, A-304 y Ti (figuras A.3.6a, b y c) con densidades de corriente en el mismo intervalo para las soluciones con y sin tensoactivo (curvas i y ii respectivamente). Se nota de lo anterior que el tritón 100X no presenta prácticamente ninguna propiedad electroactiva sobre los materiales utilizados como electrodos, en el intervalo de potencial en estudio.

#### **A.3.6.2.- La contribución del tensoactivo sobre las especies adsorbidas de cianuro.**

La figura A.3.7 muestra la comparación voltamperométrica de la solución cianurada, libre de cobre, con y sin tensoactivo sobre VC (figura A.3.7a), A304 (figura A.3.7b) y Ti (figura A.3.7c).

En las figuras A.3.7a y A.3.7b se observa que la presencia del tensoactivo en la solución cianurada, disminuye considerablemente la densidad de corriente del proceso de oxidación de cianuros, en las superficies de VC y A304 (curvas i), indicando que el tensoactivo interactúa con la especie adsorbida de cianuro (cambiado la concentración de éstas) sobre estos dos materiales. Por otra parte, se observa que la disminución en la densidad de corriente es más importante en VC (figura A.3.7a) que en Acero Inoxidable A304 (figura 4.3.7b), lo cual podría deberse a que en VC se tiene una mayor cantidad  $CN_{ads}$ .

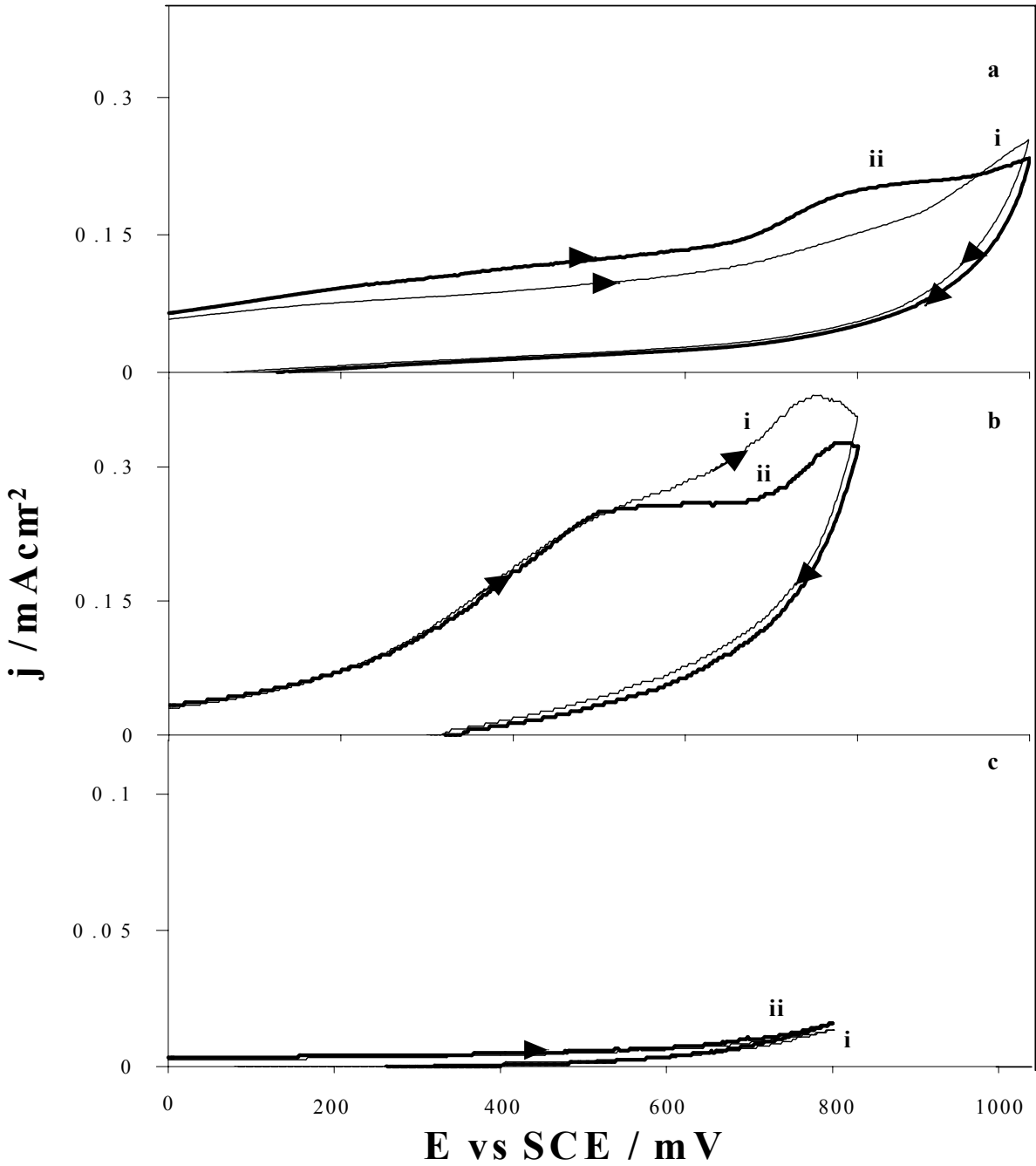


Figura A.3.6. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución que contiene 0.5M KOH a pH=10 sobre los diferentes electrodos a) VC, b) A304 y c) Ti. Los voltamperogramas se obtuvieron i) en presencia del tensioactivo Tritón 100X (900 ppm) y ii) libre la solución del tensioactivo. La velocidad de barrido usada fue de 20mV/s.

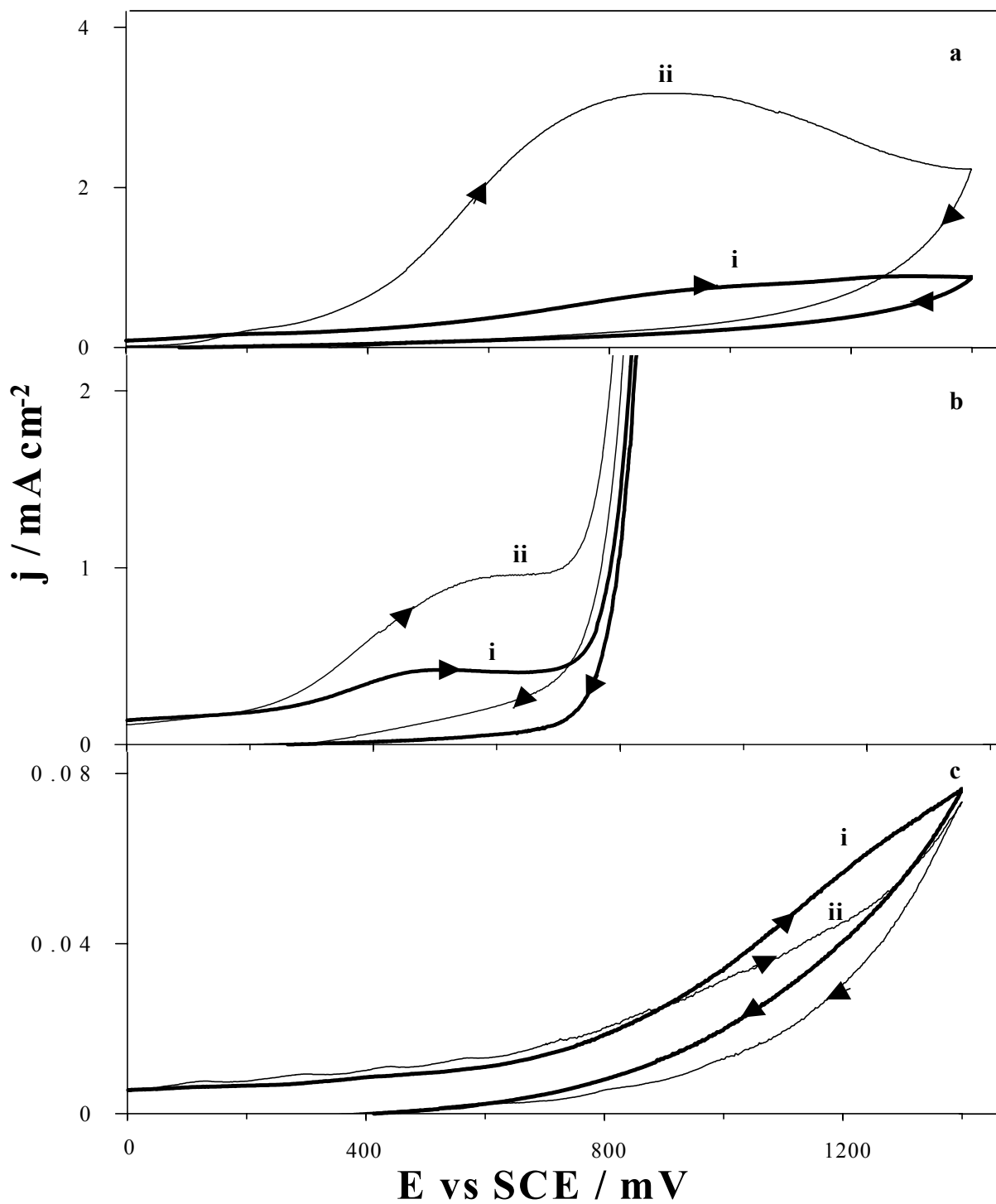


Figura A.3.7. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución que contiene 0.5M KCN a pH=10 sobre los diferentes electrodos a) VC, b) A304 y c) Ti. Los voltamperogramas se obtuvieron i) en presencia del tensoactivo Tritón 100X (900 ppm) y ii) libre la solución del tensoactivo. La velocidad de barrido usada fue de 20mV/s.

En la figura A.3.7c no se observa alguna diferencia importante entre las densidades de corriente de la oxidación de cianuro, sobre el electrodo de Ti (curvas i y ii). En este caso podría argumentarse nuevamente que la superficie es pasivada por el medio alcalino, durante el barrido de potencial y que el tensoactivo no afecta el proceso de pasivación o que el  $\text{CN}^-$  no está adsorbido en el Ti.

### **A.3.6.3.- La contribución del tensoactivo sobre las especies adsorbidas de cobre, en la solución cianurada de cobre.**

Es importante recordar que sobre los tres materiales en estudio, la magnitud de la densidad de corriente del proceso de oxidación del cianuro en la solución que contiene la presencia del ion cobre, es mucho mayor que la densidad de corriente cuando sólo se tiene cianuro en la solución. Este comportamiento en la densidad de corriente de la oxidación de cianuros ha sido atribuido a la interconversión cíclica de las especies adsorbidas de Cu(I) a Cu(II) del proceso EC catalítico de oxidación de cianuro (Ecs. A.1.1-A.1.4).

Ante lo expuesto en el párrafo anterior, se asume que la presencia del tensoactivo actuará principalmente sobre las especies adsorbidas de cobre, modificando el proceso de oxidación de Cu(I) que se lleva a cabo sobre los electrodos de VC, A304 y Ti.

En la figura A.3.8 se muestra la comparación voltamperométrica de la solución cianurada de cobre, con y sin tensoactivo, sobre un electrodo de VC. La presencia del tensoactivo favorece el mecanismo EC catalítico de la oxidación de cianuros Ecs. A4.1-A4.4 (figura A.3.8i), debido a la disminución de la especie adsorbida de cianuro, ocasionando que la densidad de corriente a un mismo potencial sea mayor que cuando no se tiene tensoactivo (figura A.3.8ii). Sin embargo, cuando se llega al potencial  $E_{p_{ox}}$ , es decir donde la velocidad de oxidación catalítica es más importante, la densidad de corriente asociada es mayor para la solución sin tensoactivo (figuras A.3.8ii). Así, a potenciales más positivos, la cantidad de especies adsorbidas (Cu(I) y Cu(II)) sobre la superficie del electrodo disminuye debido a la interacción del tensoactivo, produciendo una disminución en la corriente asociada.

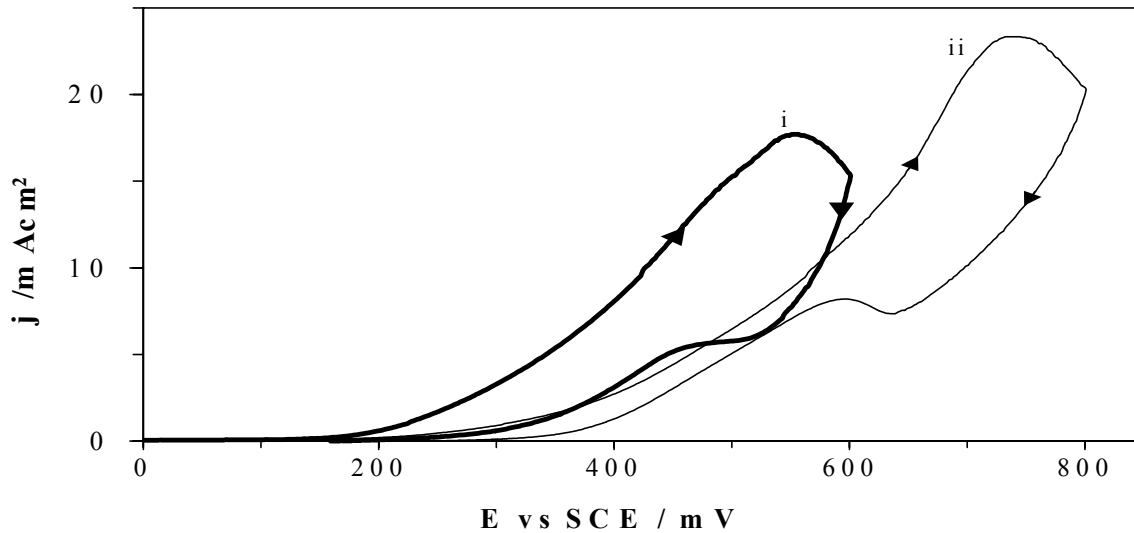


Figura A.3.8. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre el electrodo de VC de una solución que contiene 0.1M de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  y 0.5M KCN a pH=10. Los voltamperogramas se obtuvieron i) en presencia del tensoactivo Tritón 100X (900 ppm) y ii) libre la solución del tensoactivo. El potencial de inversión fue variado como sigue: para la curva i en  $E= 600 \text{ mV vs SCE}$  y para la curva ii en  $E= 800 \text{ mV vs SCE}$ . La velocidad de barrido usada fue de 20mV/s.

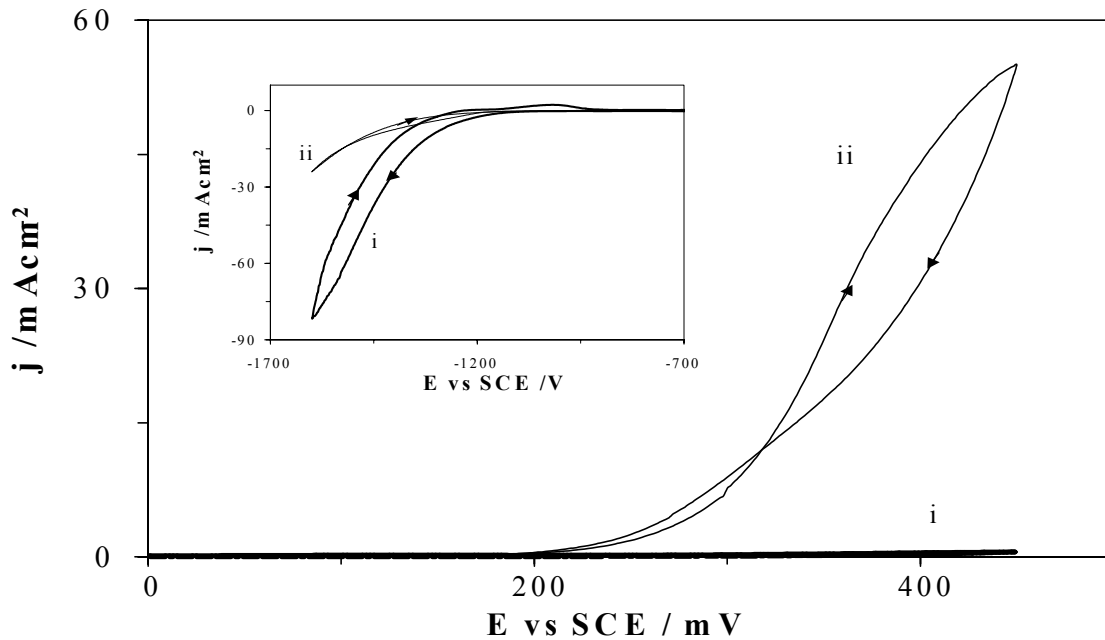
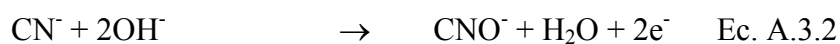
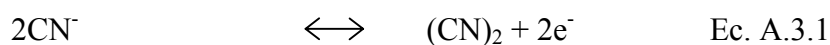


Figura A.3.9 Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de A304 de una solución acuosa que contiene 0.1M  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  y 0.5M KCN a pH=10. Los voltamperogramas fueron obtenidos i) en presencia del tensoactivo Tritón 100X (900 ppm) y ii) libre la solución del tensoactivo. El potencial de inversión de las curvas i y ii fue en  $E= 450 \text{ mV vs SCE}$ . En el recuadro se muestra la parte catódica de los voltamperogramas. La velocidad de barrido usada fue de 20mV/s.

La figura A.3.9 muestra la comparación voltamperométrica de la solución cianurada de cobre, con y sin tensoactivo sobre un electrodo de A304.



En contraste con el electrodo de VC, la presencia del tensoactivo en el electrodo de A304 hace energéticamente más difícil el mecanismo EC catalítico de la oxidación de cianuros, Ecs. A.1.1-A.1.4 (figura A.3.9i). El valor de la densidad de corriente de oxidación de cianuro es muy similar al obtenido en la respuesta voltamperométrica de la solución libre de Cu(I) (ver figura A.3.7bi). Cuando el barrido de potencial varía hacia valores de potencial negativos, el tensoactivo tiene un efecto muy importante en la reducción del agua (ver ampliación de figura A.3.9i). Este comportamiento sobre la reducción del agua, es similar al observado en el capítulo 3, entre una solución cianurada de cobre y otra que contiene sólo cianuro, lo cual indica que la oxidación de cianuros disminuye debido a la interacción del tensoactivo con las especies adsorbidas de cobre sobre el electrodo de A304. Así, en la superficie de Acero Inoxidable, la adsorción del complejo de Cu(I) es más importante que la de la especie de  $\text{CN}^-$  solo, evitando que la oxidación de cianuro a través del mecanismo heterogéneo (Ecs.A.1.1-A.1.4) y favoreciendo uno de los mecanismos homogéneos descritos en las ecuaciones A.3.1 y A.3.2



Bajo esta suposición, se podría establecer que la especie adsorbida que limita la oxidación cianurada catalizada es diferente en VC que en A304. Las especies adsorbidas sobre A304 son ya sea  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$  ó  $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$ ; mientras que sobre VC la especie es, probablemente,  $\text{CN}_{\text{ads}}$ . Sin embargo, hasta ahora los resultados no son suficientemente claros y se discutirán más adelante.

La figura A.3.10 muestra la comparación voltamperométrica de la solución cianurada de cobre, con y sin tensoactivo sobre un electrodo de Ti.

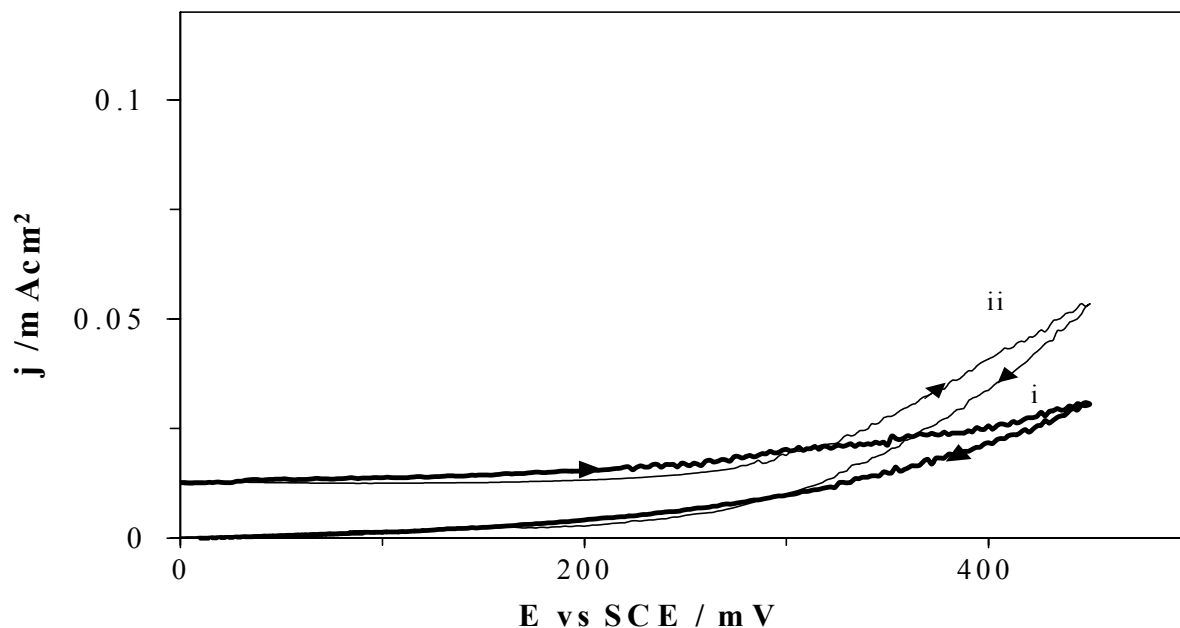


Figura A.3.10. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de Ti de una solución acuosa que contiene 0.1M  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  y 0.5M KCN a pH=10. Los voltamperogramas fueron obtenidos i) en presencia del tensioactivo Tritón 100X y ii) libre la solución del tensioactivo. El potencial de inversión de las curvas i y ii fue en  $E=450$  mV vs SCE. La velocidad de barrido usada fue de 20mV/s.

En la figura A.3.10 se observa que en la solución con tensioactivo (figura A.3.10i) se presenta una pequeña disminución en la densidad de corriente asociada a la oxidación de  $\text{CN}^-$ , comparado con la densidad de corriente cuando no hay tensioactivo (figura A.3.10ii), sobre el electrodo de Ti. Este comportamiento es similar al observado en la superficie de A304, respecto al potencial en el cual la oxidación de cianuros ocurre con y sin tensioactivo. Esto significa que probablemente el proceso heterogéneo de la oxidación de cianuros, está limitado por la misma especie adsorbida para estos dos tipos de superficies.

La comparación de las respuestas voltamperométricas en la solución cianurada de cobre con tensioactivo, sobre los tres sustratos utilizados, muestra que las especies adsorbidas que limitan el mecanismo de oxidación heterogéneo de cianuro, son diferentes en cada sustrato. La especie adsorbida podría ser  $\text{CN}^-_{\text{ads}}$  en CV, mientras que para el Acero Inoxidable y el Ti podría ser  $\text{Cu}(\text{II})_{\text{ads}}$  o  $\text{Cu}(\text{I})_{\text{ads}}$ . El hecho de que la especie adsorbida sobre cada sustrato sea la que limita el mecanismo de oxidación de manera diferente, supondría que los productos de oxidación del cianuro deben estar relacionados con cada una de estas especies. Para confirmar esta propuesta,

se realizaron una serie de experimentos voltamperométricos que permitieran la identificación de los productos de oxidación formados sobre los tres diferentes sustratos.

### **A.3.7.-Caracterización de los productos de la oxidación de $\text{CN}^-$ .**

Los estudios reportados en la literatura sobre la oxidación anódica del ion cianuro en presencia del ion cobre, indican que el principal producto resultante de la oxidación es el cianógeno ( $(\text{CN})_2$ ) (39,42,81), cuya estabilidad depende del pH de la solución. Los estudios de la oxidación de cianuro en electrodos modificados con cobre establecen que el cianógeno ( $(\text{CN})_2$ ), a pH alcalinos es inestable y reacciona rápidamente con el hidróxido de la solución para dar como productos finales cianato ( $\text{CNO}^-$ ) y cianuro ( $\text{CN}^-$ ) (35,38). Investigaciones que utilizan electrodos modificados con metales diferentes al cobre, determinan que el producto resultante de la oxidación de cianuros es directamente el cianato ( $\text{CNO}^-$ ) (34,82). Esto sugiere que los productos resultantes, del mecanismo de reacción heterogéneo de la oxidación de cianuro, dependen de la naturaleza del electrodo.

En esta parte del trabajo se determinan los productos resultantes del proceso EC catalítico de la oxidación del cianuro sobre los tres diferentes materiales (VC, A304 y Ti), mediante un estudio voltamperométrico. En el estudio voltamperométrico se realizó primeramente la comparación de las respuestas voltamperométricas de las reducciones de la solución cianurada de Cu(I) y la de los productos concentrados de la oxidación catalítica de cianuros. La concentración de los productos de la oxidación catalítica de cianuro, a partir de una solución cianurada de Cu(I), se obtuvo al aplicar un pulso de potencial anódico durante 120s a los electrodos de VC, A304 y Ti. Posteriormente, la respuesta voltamperométrica de la reducción de los productos de oxidación de este estudio es comparada con la respuesta del cianógeno ( $(\text{CN})_2$ ) y cianato  $\text{CNO}^-$  de soluciones preparadas.

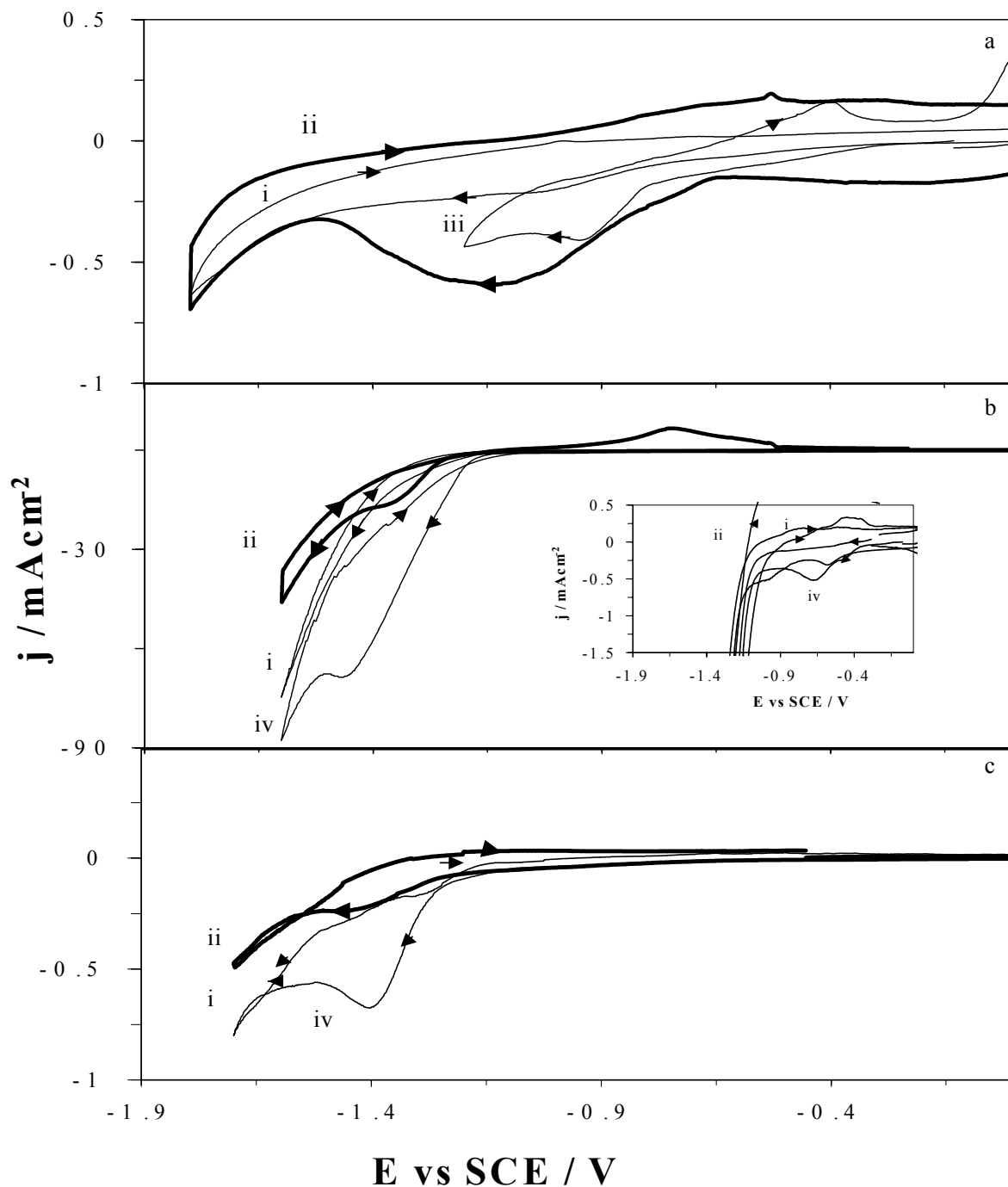


Figura A.3.11. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre diferentes electrodos: a)VC, b)A304 y c)Ti. Los voltamperogramas son obtenidos a partir de soluciones cianuradas que contienen: i) 0.5M KCN y 0.1M de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , ii) 0.5M KCN y 0.1M de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  con los productos concentrados de la oxidación y iii) cianógeno (en VC) o cianato (en A304 y Ti). El barrido de potencial para las curvas i se inició en la dirección catódica. Las curvas ii fueron obtenida después de imponer un potencial (0.6, 0.85 y 0.7V sobre VC, A304 y Ti) durante 120s. La solución de cianógeno fue preparada con la mezcla de las soluciones 0.1M  $\text{CuSO}_4$  y 0.2M KCN. La solución de cianato fue preparada con la combinación de 0.1M  $\text{CuCN}$ , 0.5M KCN y 0.6M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La velocidad de barrido usada fue de 20mV/s.

La figura A.3.11 muestra que cuando se realiza el barrido de potencial en dirección catódica a la solución cianurada de cobre, no presenta picos de reducción sobre los tres electrodos VC, A304 y Ti (figura A3.11ai,bi y ci). Los picos de reducción aparecen sólo después de que los productos de oxidación son concentrados sobre los tres electrodos (figura A3.11aii,bii y cii). La comparación de estos voltamperogramas (figura A3.11aii,bii y cii) con los previamente obtenidos de la soluciones preparadas de cianógeno  $(\text{CN})_2$  (suponiendo que su concentración no cambia durante el barrido de potencial, 90s) y  $\text{CNO}^-$ , sugieren que el producto de la oxidación catalítica de cianuros sobre el electrodo de VC es cianógeno  $(\text{CN})_2$  en la interfase (figura A3.11aii y aiii). La diferencia en la magnitud de la densidad de corriente y el cambio de potencial de la reducción del cianógeno producido durante la oxidación catalítica de cianuro ( $E_p = -1.15\text{V}$ , figura A3.11aii), comparados con respecto a los parámetros obtenidos de la solución preparada de cianógeno ( $E_p = -0.93\text{V}$ , figura A3.11aiii), podría indicar que el proceso de oxidación de cianuros produce cianógeno adsorbido  $(\text{CN})_{2\text{ads}}$ . Un estudio variando el potencial de inversión, en dirección positiva  $E_\lambda$  (hacia la oxidación) en el electrodo de VC, con agitación de la solución cianurada de cobre permite corroborar que se trata de la especie  $(\text{CN})_{2\text{ads}}$ , ya que para mayores  $E_\lambda$  se incrementa la densidad de corriente de la reducción de cianógeno  $(\text{CN})_2$  (resultados no mostrados en este trabajo). La formación de  $(\text{CN})_{2\text{ads}}$  indica que la adsorción en  $\text{CN}^-$  sobre VC, es mucho más importante que en los otros sustratos, confirmado la hipótesis previamente establecida.

Las figuras A.3.11bii y cii muestran que el producto resultante de la oxidación catalítica de cianuros sobre A304 y Ti es el cianato, ya que el potencial de reducción de los productos de oxidación se presenta en el mismo intervalo de potencial que la reducción del cianato (-1.2 a 1.52 V figuras A.3.11biii y ciii). Por otra parte, la ampliación de la figura A.3.11b muestra la reducción de cianógeno de la solución preparada de cianato sobre A304 (figura A.3.11biii) y la reducción de los productos concentrados de la oxidación catalítica de cianuro en el intervalo de potencial de -0.5 a -0.9 V (figura A.3.11bii). La magnitud de la densidad de corriente de los productos resultantes de la oxidación catalítica de cianuro (ampliación A.3.11bii) es del mismo orden que el obtenido en VC (figura A3.11aii), indicando que una gran cantidad de cianato producido en A304 dismuta a  $\text{CNO}^-$  y  $\text{CN}^-$ , de acuerdo a la reacción:



Este hecho soporta la hipótesis de que las especies adsorbida que limita el mecanismo heterogéneo de la oxidación catalítica de cianuros sobre A304 y podría ser  $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$  ó  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$ . El grado de adsorción de la especie  $\text{Cu(I)}$  o  $\text{Cu(II)}$  sobre la superficie de A304, permite que la especie  $(\text{CN})_2$  se difunda hacia la solución y se favorezca la dismutación. Para la superficie de Ti no se puede establecer la misma explicación porque, como se demostró, la superficie se pasiva en medio alcalino, pero a pesar de esto la reducción de  $\text{CNO}^-$  esta presente en la respuesta voltamperométrica.

Es importante mencionar que la diferencia de dos ordenes de magnitud de la densidad de corriente de reducción de los productos de oxidación de cianuro entre el A304 (figura A3.11bii), VC y Ti (figuras A.3.11aii y cii) puede ser atribuido a la reacción de reducción de  $\text{CNO}^-$  llevada a cabo sobre las superficies.

#### A.4.- Conclusiones

- ◆ El mecanismo de reacción heterogéneo de oxidación de cianuros que se lleva a cabo en electrodos no modificados, puede ser descrito por las ecuaciones A.1.1-A.1.4.
- ◆ La oxidación de cianuros catalizada por  $\text{Cu(I)}$  es un procesos heterogéneo donde la naturaleza del sustrato juega un papel crucial. Se ha demostrado que la especie adsorbida más importante es el cianuro sobre el electrodo de VC; mientras que sobre A304 son las especies de  $\text{Cu(I)}$  o  $\text{Cu(II)}$  electrogeneradas durante el proceso catalítico. Aunque el estudio voltamperométrico contiene información para apoyar estas conclusiones, sería útil confirmar absolutamente la identidad de las especies participantes mediante técnicas espectrofotométricas in situ.
- ◆ De acuerdo con el mecanismo heterogéneo EC catalítico (ecuaciones A.1.1-A.1.4), el cianógeno es el producto formado inicialmente en la oxidación catalizada de cianuros sobre electrodos no modificados. Sobre los electrodos de A304 y Ti, la especie de cianógeno reacciona rápidamente con el hidróxido para formar la especie de cianato, como producto final; mientras que el cianógeno adsorbido sobre el electrodo de VC, evita esta dismutación.

- ◆ Con respecto a la superficie de Ti, se ha notado que ésta se pasiva, en todos los casos, después del primer barrido voltamperométrico.
- ◆ La oxidación de cianuros catalizada por Cu(I), en el electrodo de carbón vítreo, se lleva a cabo en el intervalo de potencial de 200 a 750 mV, mientras que en el electrodo de A304, se da en el intervalo de 300 a 650 mV.
- ◆ Los resultados de este trabajo muestran que las soluciones tóxicas de cianuro provenientes de la industria metalúrgica pueden ser convertidas a soluciones de baja toxicidad mediante el uso de electrodos no modificados tomando ventaja del efecto catalítico del  $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$  electrogenerado, donde el electrodo de A304 puede ser el material más conveniente para este proceso. Para corroborar este hecho se requiere realizar la macroelectrólisis de este proceso.

En los procesos industriales, uno de los parámetros económicos más importantes por considerar es la rentabilidad de un proceso, criterio a través del cual se toman decisiones de trascendencia en la empresa. Para calcular la rentabilidad de un proceso se habla de aspectos globales y no de unidades de procesos. Sin embargo, es de gran utilidad contar con una serie de criterios que permiten evaluar el funcionamiento de cada unidad en el proceso, dado que esto facilita las comparaciones entre otros sistemas de la misma naturaleza o sistemas alternativos. Los criterios que se avalúan en un reactor electroquímico son las figuras de mérito. Las figuras de mérito generalmente dependen del volumen del reactor y del tiempo de proceso, y es posible clasificarlas en cuatro categorías:

- ◆ Puntuales (o diferenciales): su valor depende tanto del volumen como del tiempo.
- ◆ Temporales: su valor es un promedio con respecto al volumen, pero dependientes del tiempo.
- ◆ Locales: valores dependientes del volumen y ponderados en el tiempo.
- ◆ Globales: valores ponderados en el volumen y en el tiempo.

### **B.1.- Funcionamiento de celdas electroquímicas.**

Las celdas electroquímicas deben tener características tales como:

- ◆ Alta superficie activa del área del electrodo.
- ◆ Recuperar un porcentaje alto de la concentración del metal en un solo paso y la capacidad de retener una gran cantidad del metal con una alta eficiencia de la corriente.
- ◆ Una alta relación del área de electrodo /volumen del electrolito.
- ◆ Altos regímenes de transporte de masa, los cuales son alcanzados al incrementar la velocidad del electrolito.
- ◆ Una resistencia eléctrica mínima entre el ánodo, membrana separadora y el cátodo.



El modelo matemático que describe el funcionamiento de la celda electroquímica empleada en este trabajo es el de un reactor por lotes, bajo la consideración de que el volumen del electrolito ( $V_T$ ) es mucho mayor que el volumen del reactor ( $V_R$ ). Este tipo de reactor es ampliamente usado debido a su simplicidad y a la facilidad de estudio de la velocidad de reacción, además presenta una concentración uniforme de las especies en cualquier punto del reactor y la concentración del reactante disminuye con respecto al tiempo.

En condiciones de un buen mezclado puede suponer que la reacción es de primer orden con respecto a los reactantes, siendo controlada la reacción por la transferencia de masa; así que el cambio de concentración con respecto al tiempo  $C(t)$  de los reactantes y la tasa de conversión  $X_A$  está dada por:

$$C(t) = C(0) \exp(-KmAt / V_R) \quad B1$$

$$X_A = 1 - \exp(-KmAt / V_R) \quad B2$$

Donde  $A$  es el área activa del electrodo,  $Km$  es coeficiente de transferencia de masa,  $C(0)$  la concentración inicial y  $V_R$  el volumen del electrolito en el reactor. Para un electrodo tridimensional, el área activa está dada por  $A = A_e V_e$ , donde  $A_e$  es el área específica del electrodo y  $V_e$  es el volumen ocupado por el electrodo.

El cambio de concentración con respecto al tiempo  $C(t)$  de los reactantes y la tasa de conversión  $X_A$  para un reactor que utilice un electrodo tridimensional está dada por:

$$C(t) = C(0) \exp(-Km A_e V_e t / V_R) \quad B3$$

$$X_A = 1 - \exp(-Km A_e V_e t / V_R) \quad B4$$

Lo anterior muestra el decaimiento exponencial de la concentración con respecto al tiempo y la importancia del término  $Km A_e$  en la conversión de los reactantes.

El modelo matemático del reactor por lotes que permite conocer el decaimiento de la concentración de la especie electroactiva con respecto al tiempo, durante una electrólisis es:

$$\ln (C(t)/C(0)) = -KmA_eV_e t / V_T \quad B5$$

Donde se ha sustituido  $V_R$  por  $V_T$  por la consideración antes mencionada.

## **B.2.- Área activa del electrodo por unidad de volumen, $A_s$ .**

Para un mejor diseño de un reactor electroquímico, es importante tener una gran área de electrodo en un espacio de reactor lo más compacto posible. La cantidad de ion metálico electrolizado es directamente proporcional al área activa del electrodo. El área del electrodo por unidad de volumen de reactor, está definida como:

$$A_s = A/V_R \quad B6$$

En el caso de los electrodos tridimensionales, es conveniente definir un área de electrodo por unidad de volumen de electrodo.

$$A_e = A/V_e \quad B7$$

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

$$j_L = n \cdot F K_m C \quad B8$$

En el caso de electrodos bidimensionales o clásicos (tipo placa plana), la pequeñez de la densidad de corriente  $j_L$  impondría la necesidad de poner una superficie de electrodo  $A$

demasiado grande, dando así lugar a celdas desproporcionadamente voluminosas para poder tener una densidad suficiente y, en consecuencia no resulta costeable.

El electrodo poroso permite:

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

### **B.3.-Hidrodinámica del electrolito:**

La velocidad de flujo es un factor importante debido a que:

- ◆ Gobierna el grado de conversión incrementando el coeficiente de transferencia de masa.
- ◆ El incremento de pH cercano al cátodo debido a la evolución de hidrógeno, puede resultar en una precipitación del hidróxido del metal durante el proceso de remoción del ion metálico, así el incremento del flujo puede remover el hidróxido formado sobre la superficie del electrodo.
- ◆ Remueve aire u otros gases presentes en la matriz del poro lo que afecta directamente a la conductividad de la solución y por lo tanto a la distribución del potencial del electrodo.
- ◆ Puede proporcionar agitación al electrolito en el caso de los sistemas dinámicos
- ◆ En celdas de recuperación de metales de lecho fluidizado, la fluidización de las partículas provee agitación y mejora la transferencia de masa del sistema.
- ◆ Gobierna el consumo de energía involucrado en el bombeo del electrolito a través del reactor para vencer la resistencia a la fricción impuesta por la matriz porosa.

A una velocidad dada de flujo y bajo condiciones de corriente límite  $i_L$ , la reacción de transferencia electrónica es muy rápida y la velocidad de la reacción electroquímica dependerá de la velocidad de transferencia de masa. Por lo tanto, en los procesos donde el transporte de masa se lleva cabo por difusión y convección, la corriente límite está dada por:

$$i_L = nF K_m A C \quad \text{B9}$$

Donde  $A$  es el área activa del electrodo. Para un electrodo tridimensional, el área activa está dada por  $A = A_e V_e$ , donde  $A_e$  es el área específica del electrodo y  $V_e$  es el volumen ocupado por el electrodo. Así, el funcionamiento de un reactor que emplea un electrodo tridimensional puede ser descrito en términos del coeficiente de transferencia de masa  $K_m$  y el área específica del electrodo  $A_e$ . Durante la reducción de un ion metálico  $M^{n+}$  la corriente límite está dada por:

$$i_L = nF K_m A_e V_e C \quad \text{B10}$$

Cuyo proceso está controlado por una transferencia de masa, donde se supone que:

- ◆ No hay reacciones secundarias.
- ◆ Hay una distribución uniforme de la corriente  $i$  y del potencial  $E$ .
- ◆ La disminución de la concentración del ion  $M^{n+}$  en un solo paso a través del electrodo no es significativa, por lo que la concentración del seno de la solución se considera constante.

El producto del coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo,  $K_m A_e$  tiene un papel muy importante en las ecuaciones de diseño de los reactores electroquímicos que emplean electrodos tridimensionales, donde ocurre una reacción controlada por el transporte de masa. El coeficiente de transporte de masa  $K_m$  puede correlacionarse a través de números adimensionales. En la Ingeniería Química, es común el uso de los números adimensionales, ya que con éstos se puede caracterizar cualquier tipo de reactor y de esta forma poder compararlos independientemente de su diseño.

1.- Número de Sherwood  $Sh$ , que cuantifica la importancia del transporte de masa por convección frente al transporte por difusión molecular:

$$Sh = K_m d_e / D \quad B11$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva y  $d_e$  es la longitud característica para un electrodo poroso tridimensional en un canal de sección rectangular.

2.- Número de Reynolds  $Re$ , el cual describe la relación entre las fuerzas convectivas y viscosas del fluido. Definiendo el flujo como laminar o turbulento e incorporando la velocidad de flujo lineal  $v$  y la viscosidad cinemática,  $\nu$ .

$$Re = v d_e / \nu \quad B12$$

La longitud característica  $d_e$ , en el  $Re$  y  $Sh$ , depende únicamente de la geometría del electrodo y para un electrodo poroso tridimensional puede ser definida como:

$$d_e = (4 \text{ veces el área de sección transversal}) / \text{perímetro mojado} \quad B13$$

y para un canal rectangular:

$$d_e = 2 BS / (B+S) \quad B14$$

Donde  $S$  es el ancho del electrodo y  $B$  es el grueso del electrodo.

3.- Número de Schmidt  $Sc$ , que cuantifica la facilidad del transporte de masa por difusión molecular y depende de las propiedades físicas de la solución.

$$Sc = \nu / D \quad B15$$

De esta manera, al buscar una caracterización de un reactor electroquímico donde ocurre una relación controlada por la transferencia de masa (difusión-convección), es conveniente correlacionar los números adimensionales antes descritos de la siguiente forma:

$$\text{Sh} = a\text{Re}^b\text{Sc}^c \quad \text{B16}$$

Donde **a** es una constante de proporcionalidad, **b** caracteriza el régimen del flujo y **c** se asume que tiene un valor de 1/3.

Para un reactor que emplea un electrodo tridimensional, el producto  $\text{Km}A_e$  permite comparar los diferentes materiales y formas geométricas de electrodos tridimensionales para conocer su funcionamiento. Sustituyendo  $\text{Sh}$ ,  $\text{Re}$  y  $\text{Sc}$  en la ecuación B15 y multiplicando por  $A_e$ , tenemos que:

$$\text{Km} A_e = (D a A_e / d_e) (\nu d_e / \nu)^b (\nu / D)^{0.33} \quad \text{B17}$$

Esta ecuación muestra que el producto  $\text{Km}A_e$  depende de la geometría del electrodo ( $a$ ,  $b$ ,  $A_e$ ,  $d_e$ ), número de poros por pulgada del electrodo, propiedades de transporte del electrolito ( $D$ ,  $\nu$ ) y condiciones de proceso,  $\nu$ . Se observa que para una geometría de electrodo y un electrolito en particular a una temperatura constante, la ecuación B16 es:

$$\text{Km}A_e = a'\nu^b \quad \text{B18}$$

Donde  $a'$  es una constante de proporcionalidad, **b** caracteriza el régimen del flujo.

#### B.4.-Tasa de conversión:

Es la fracción del reactivo original que se ha transformado en un tiempo  $t$ ; está definida como:

$$X_A = (m(0) - m(t)) / m(0) = 1 - m(t)/m(0) \quad B19$$

Donde  $m(0)$  es la masa del reactivo al inicio del proceso,  $m(t)$  es la masa del reactivo después de haber transcurrido un tiempo  $t$  de procesos.

La tasa de conversión se puede calcular para procesos no estacionarios (por lotes) o estacionario (flujo continuo). Si el volumen del electrolito es constante, la expresión puede escribirse en términos de concentración de reactantes a un tiempo  $t = 0$ ,  $C(0)$  y un tiempo  $t = t$ ,  $C(t)$ .

$$X_A = (C(0) - C(t)) / C(0) = 1 - C(t)/C(0) \quad B20$$

Para un reactor de flujo continuo, la expresión correspondiente es:

$$X_A = (C_e - C_s) / C_e = 1 - C_s / C_e \quad B21$$

Una conversión máxima puede ser obtenida cuando la reacción es controlada por el transporte de masa.

#### B.5.-Eficiencia de la corriente, $\phi^e$ .

En la práctica, generalmente sucede que en un electrodo no sólo se lleva a cabo la reacción de interés, es decir que existen reacciones secundarias que también consumen una parte de la corriente que pasa por el electrodo. Por lo anterior, es conveniente calcular un parámetro que indique la proporción de corriente utilizada en la obtención del producto principal. Así que, la eficiencia de la corriente es:

$$\phi^e = mnF/q_T = q_{nec}/q_T \quad B22$$

### **B.6.-Rendimiento faradaico, $R_f$ .**

Derivado del concepto de eficiencia de corriente aparece otro parámetro muy similar, que se calcula bajo la suposición teórica de que toda la corriente que pasó por el electrodo en un periodo de tiempo se utilizó para cambiar la concentración del reactivo principal. Este valor se compara con la disminución real de la concentración en ese periodo de tiempo para tener

$$R_f = \Delta C_{real}/\Delta C_{teórico} \quad B23$$

### **B.7.-Rendimiento global del proceso, $\theta_p$ .**

Esta cantidad representa la cantidad deseada de un producto obtenida por unidad de masa de reactivo consumido, tomando en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$\theta_p = m_p/(n_p(m(0)-m(t))) \quad B24$$

### **B.8.-Selectividad global, $S_p$ .**

La selectividad describe la formación relativa del producto principal con respecto a otros:

$$S_p = (m_p/n_p)/\sum_{\text{productos}} (m_{pi}/n_{pi}) \quad B25$$

Una buena selectividad da como resultado un producto más puro, eliminando unidades de purificación o recirculación de los productos secundarios.



### B.9.-Voltaje de la celda, $E_{cel}$ .

$E_{cel}$  es el voltaje entre el cátodo y el ánodo. Para conocer el voltaje de la celda es necesario considerar el potencial de caída óhmica de la celda  $iR_{cel}$  y del circuito eléctrico  $iR_{circ}$  :

$$E_{cel} = E_C - E_A - iR_{cel} - iR_{circ} \quad B26$$

Considerando el potencial de equilibrio para el ánodo y el cátodo.

$$E_{cel} = (E_C^0 - E_A^0) - |\eta_C| - |\eta_A| - iR_{cel} - iR_{circ} \quad B27$$

Los potenciales reversible  $E_C^0 - E_A^0$  podrían ser minimizados utilizando condiciones que favorezcan el transporte de masa; los sobrepotenciales  $\eta$  pueden ser minimizados utilizando electrodos que catalizen la reacción; el  $iR_{cel}$  podría ser minimizado usando un electrolito con alta conductividad y reduciendo la distancia interelectrodos; el  $iR_{circ}$  es la caída de potencial dentro de los electrodos y conexiones eléctricas.

Si se coloca una membrana entre los electrodos, ésta aumentará la resistencia, pero también aumentará el rendimiento de la corriente, el rendimiento global y ayudará a conservar en buen estado los electrodos. Entonces el potencial de la celda es:

$$E_{cel} = -(iR_{circ}^C) - (E_C^0 + |\eta_C|) - (iR_{cat}) - (iR_{mem}) - (iR_{anol}) - (E_A^0 + |\eta_A|) - (iR_{circ}^A) \quad B28$$

En la figura B1 se observa la caída de potencial dentro de la celda. La situación es más complicada si se tiene un electrodo poroso y además si hay evolución de algún gas.

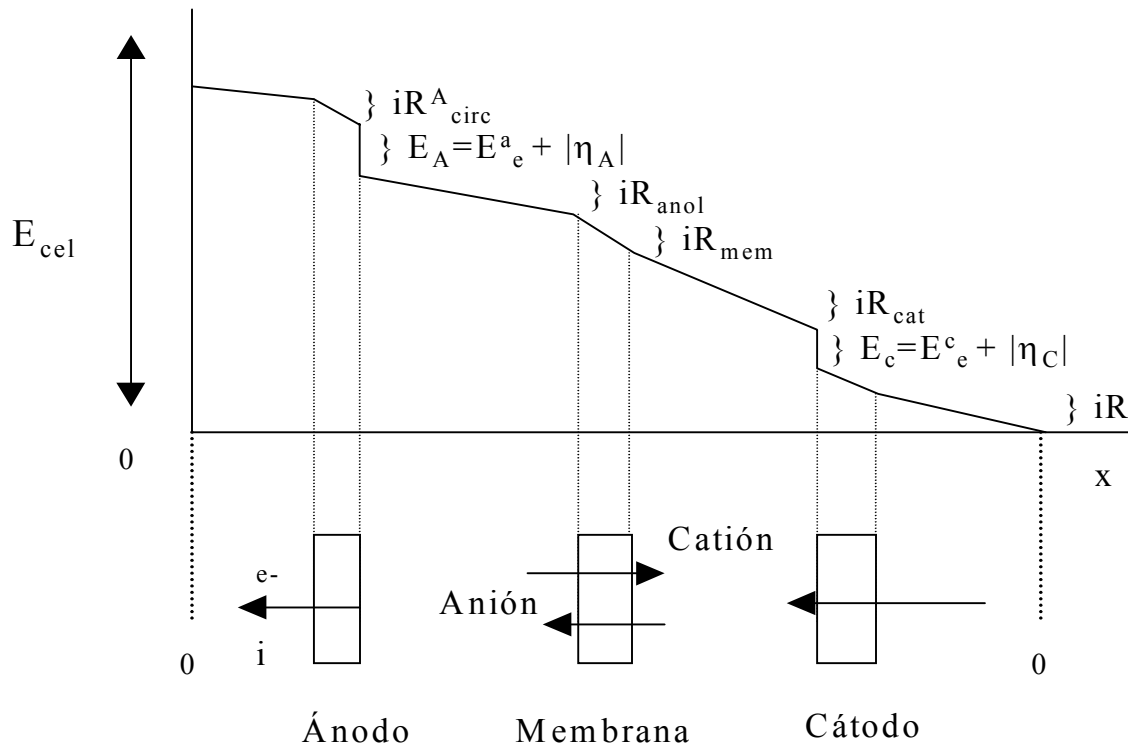


Figura B1 Caída de potencial dentro de una celda electroquímica.

### B.10.-Consumo de energía electrolítica, $E_s$ .

La contribución del voltaje de la celda al costo total de la potencia podría ser considerada en la celda electrolítica; a corriente constante:

$$E_{cel} = iR_{tot} \quad B29$$

Donde  $R_{tot}$  es la suma de todas las resistencias existentes dentro de la celda, entonces el costo de potencia está dado por:

$$W = iE_{cel} = i^2R_{tot} \quad B30$$

El consumo de energía electrolítica se puede expresar por unidad de mol, unidad de masa y unidad de volumen, por medio de la ley de Faraday (8).

a) Consumo de energía molar

$$E_s = W_{\text{cel}}/m = - nFE_{\text{cel}}/\phi = [\text{J/mol}] \quad \text{B31}$$

b) Consumo de energía específica:

$$E_s = W_{\text{cel}}/w = - nFE_{\text{cel}}/M\phi = [\text{J/Kg}] \quad \text{B32}$$

c) Consumo de energía volumétrica:

$$E_s = W_{\text{cel}}/V_m = - nFE_{\text{cel}} / V_m\phi = [\text{J/m}^3] \quad \text{B33}$$

### **B.11.-Coeficiente de transporte de masa, Km.**

En los procesos controlados por el transporte de masa llevado a cabo por difusión y convección, el coeficiente de transporte de masa está definido por:

$$K_m = i_L / nF AC \quad \text{B34}$$

Para un reactor electroquímico que utilice un electrodo tridimensional el coeficiente de transporte de masa está definido por:

$$K_m = i_L / nF A_e V_e C \quad \text{B35}$$

El  $K_m A_e$  influye en el diseño de ecuaciones de todos los reactores electroquímicos, donde ocurre una reacción controlada por el transporte de masa.

## B.12.-Espacio-tiempo, $\tau_{ST}$ y rendimiento espacio-tiempo, $\rho_{ST}$ .

Estos parámetros son usados para describir la inversión de costos para un reactor electroquímico.

El espacio-tiempo es definido como la relación entre el volumen del reactor y el flujo volumétrico.

$$\tau_{ST} = V_R/Q \quad B36$$

Donde  $V_R$  es el volumen del electrolito en el reactor, entonces  $\tau_{ST}$  es equivalente al tiempo de residencia,  $\tau$ . El espacio-tiempo es entonces el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medido en condiciones determinadas.

El rendimiento espacio-tiempo,  $\rho_{ST}$  es la masa de producto por unidad de tiempo ( $dw/dt$ ), el cual puede ser obtenido en una unidad de volumen de reactor  $V_R$ .

$$\rho_{ST} = (1/V_R) (dw/dt) \quad B37$$

En un sistema a volumen constante,  $dw/dt$  puede ser expresado en términos del cambio de la concentración, el peso molecular de las especies y el flujo volumétrico.

$$dw/dt = \Delta CMQ \quad B38$$

Al arreglar la ecuación B37, se tiene:

$$\rho_{ST} = \Delta CM / \tau_{ST} \quad B39$$

La aplicación de las leyes de Faraday bajo condiciones de corriente constante permite que  $dw/dt$  se pueda expresar como **(8)**:

$$dw/dt = \phi Mi/nF \quad B40$$

Al arreglar la ecuación B37 se tiene que:

$$\rho_{ST} = \phi Mi/nFV_R = \phi MjA/nFV_R \quad B41$$

Para un reactor que emplea electrodos tridimensionales, el rendimiento espacio-tiempo puede ser expresado como:

$$\rho_{ST} = \phi MjA_e/nF \quad B42$$

Bajo condiciones de reacción controladas completamente por el transporte de masa y con una eficiencia  $\phi$  del 100%, entonces:

$$\rho_{ST} = Mj_L A_e/nF \quad B43$$

La cual puede ser escrita en términos del coeficiente de transporte de masa,  $K_m$ :

$$\rho_{ST} = MA_e K_m C \quad B44$$

En comparación con muchos reactores químicos heterogéneos, el rendimiento espacio-tiempo de reactores electroquímicos es relativamente bajo. Esto se asocia primeramente con valores bajos de  $A_e$  y la dificultad de controlar la distribución de potencial. Es conveniente expresar el rendimiento espacio-tiempo en términos de fracción de conversión en un reactor. Bajo condiciones controladas completamente por el transporte de masa, esto puede llevarse a cabo acoplando la ecuación B44 con una de diseño. Por ejemplo, en el caso de un reactor por lotes **(8)**:

$$\rho_{ST} = KmA_eM(C(0)-C(t))/(2.3\log(C(0)/C(t))) \quad B45$$

De esta ecuación puede observarse que el rendimiento espacio-tiempo depende de la fracción de conversión, de la concentración inicial y a un tiempo t. Para comparar el rendimiento de varios reactores electroquímicos con diferentes valores de  $X_A$ ,  $C(0)$  y  $C(t)$ , es conveniente definir el rendimiento espacio-tiempo normalizado  $\rho_n$ . Por ejemplo, cuando la fracción de conversión es del 90%.

$$X_A = 1 - (C(t)/C(0)) = 0.9 \quad B46$$

Donde  $C(t) = 0.1 C(0)$  y la ecuación B45 queda definida como:

$$\rho_{ST} = (0.9KmA_eM/X_A)\log(C_0/C_s) \quad B47$$

Como la fracción de conversión influye directamente en el rendimiento espacio-tiempo, es preferible usar  $\rho_n$  en lugar de  $\rho_{ST}$ .

### **B.13.- Espacio-velocidad, s y Espacio-velocidad normalizado, $s_n$**

Es definido como la relación entre el flujo volumétrico y el volumen del reactor, y es inversamente proporcional al espacio-tiempo.

$$s = Q/V_R = 1/\tau_{ST} \quad B48$$

El espacio-velocidad describe la inversión de costo por unidad de volumen de electrolito. Esta figura de mérito es importante en caso donde el electrolito tiene un valor alto. El espacio-velocidad es el volumen de electrolito el cual puede ser procesado en una unidad de volumen de reactor en unidad de tiempo. Es importante relacionar el espacio-velocidad al funcionamiento de reactores, tal forma:

$$s = 1/\tau_{ST} = i_L/nFVDC \quad B49$$

Bajo condiciones de control por transporte de masa. Para un reactor Batch  $\tau_{ST} = t$  y  $\Delta C = C(0) - C(t)$ . La ecuación B49 muestra que el espacio-tiempo depende del cambio de concentración, por lo tanto, de la concentración inicial y de la fracción de conversión.

Para facilitar la comparación entre reactores, es conveniente definir el espacio-velocidad normalizado, como:

$$s = 1/\tau_n = V_n/V_R\tau_R \quad B50$$

Donde  $\tau_n$  es el tiempo de residencia en el reactor necesario para que la fracción de conversión sea del 90%.  $V_n$  es el volumen del electrolito y  $\tau_R$  es el tiempo de residencia en el reactor ( $= V_R/Q$ ). El espacio-velocidad normalizado es el volumen de electrolito en el cual la concentración de reactante puede disminuir diez veces en una unidad de volumen de reactor en unidad de tiempo.

Es útil considerar expresiones las cuales relacionan el espacio-velocidad normalizado al máximo funcionamiento del reactor bajo condiciones de control por transporte de masa. Considerando las ecuaciones de diseño de un reactor por lotes y la ecuación B50.

$$\text{Log}(C(0)/C(t)) = KmAt/2.3V \quad B51$$

Donde  $t$  es el tiempo de operación del reactor por lotes para un  $V$  de electrolito. Sustituyendo  $C(t) = 0.1 C(0)$ , la expresión para el volumen normalizado de un reactor por lotes es:

$$V_n^{\text{batch}} = KmAt/2.3 \quad B52$$

Sustituyendo la ecuación B52 en la ecuación del espacio-velocidad normalizado, se tiene:

$$s_n^{\text{batch}} = KmA/2.3V_R \quad \text{B53}$$

Esta expresión muestra que el espacio-velocidad normalizado depende del producto del coeficiente de transporte de masa por el área activa del electrodo por volumen de reactor.

Para poder comparar los valores de  $s_n$  en diferentes reactores, es importante considerar las características del electrolito tales como el coeficiente de difusión  $D$  y la viscosidad cinemática  $\nu$ , debido a que esto afecta el valor de  $Km$  en la ecuación B53 del  $s_n$ .

La ecuación para el  $s_n$  de un reactor por lotes puede también ser expresada en términos de la corriente ( $i\phi^e = i_L$ ) de la siguiente forma:

$$s_n = (i\phi^e / \Delta C V_n F) \log (C(0)/C(t)) \quad \text{B54}$$

Aunque el espacio-velocidad normalizado es una expresión importante en la capacidad volumétrica de producción de un reactor, éste no está relacionado con el consumo de energía volumétrica.

#### **B.14.- Energía volumétrica normalizada y potencia consumida.**

El consumo de energía volumétrica normalizada puede ser definido como:

$$E_n^V = E_{\text{cel}}q/V_n \quad \text{B55}$$

Donde  $E_{\text{cel}}$  es el voltaje de la celda,  $q$  es la carga eléctrica total y  $V_n$  es el volumen normalizado de electrolito.  $E_n^V$  es el consumo de energía del electrolito cuando se ha electrolizado el 90% de la especie electroactiva por unidad de volumen del electrolito en una unidad de tiempo en una unidad de volumen de reactor. Si el  $E_{\text{cel}}$  está en Volt,  $q$  está en Coulomb y  $V_n$  en  $\text{m}^3$ ; entonces  $E_n^V$  toma unidades de  $\text{Jm}^{-3}$ .



La potencia electrolítica consumida puede ser reportada como la energía requerida en una unidad de tiempo. La potencia consumida volumétrica normalizada para la electrólisis está dada por:

$$W_n^V = i E_n^V / t \quad \text{B56}$$

Sustituyendo  $E_n^V$  de la ecuación B56, tenemos:

$$W_n^V = E_{cel}q / V_n t \quad \text{B57}$$

Donde  $W_n^V$  es la potencia electrolítica requerida para electrolizar el 90% de especie electroactiva en una unidad de volumen de electrolito. Las unidades son  $Wm^{-3}$  y si dividimos entre 1000, tenemos  $kWm^{-3}$ .

La ecuación B57 también puede expresarse en términos de espacio-velocidad normalizado.

$$W_n^{V*} = E_{cel}qS_n / V_n = E_n^V * S_n \quad \text{B58}$$

Este consumo de energía volumétrica,  $W_n^{V*}$  ha sido normalizado para expresar la potencia requerida para tratar una unidad de volumen de electrolito en una unidad de volumen de reactor en unidad de tiempo para que el 90% de la especie electroactiva sea electrolizada. Las unidades son  $Wm^{-3}$ .

## ANEXO C BARRIDO DE POTENCIAL CÍCLICOS Y BARRIDO A DIFERENTES POTENCIALES DE INVERSIÓN.

### C.1.-Señales del barrido de potencial cíclico y del barrido a diferentes potenciales de inversión.

La imposición al electrodo de una variación lineal cíclica de potencial ( $E$ ), de modo que el potencial vuelva a su valor original se denomina voltamperometría cíclica. Esta técnica es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermediarios. En el caso de una reacción de electrodo sencilla, a medida que aumenta el potencial crece la corriente hasta que aparece un pico de corriente a un potencial característico de la reacción electroquímica que tiene lugar. La señal aplica de esta técnica es mostrada en la figura C.1a.

Una de las variantes de esta técnica es cuando la señal de la variación lineal cíclica de potencial se cambia a diferentes tiempo  $t = \lambda$  y se denomina potenciales de inversión  $E_\lambda$  (figura C1b). Esta variante en la técnica permite obtener información adicional de los productos de la reacción y detectar en que potencial comienzan a parecer los picos de potencial característicos de la reacción electroquímica.

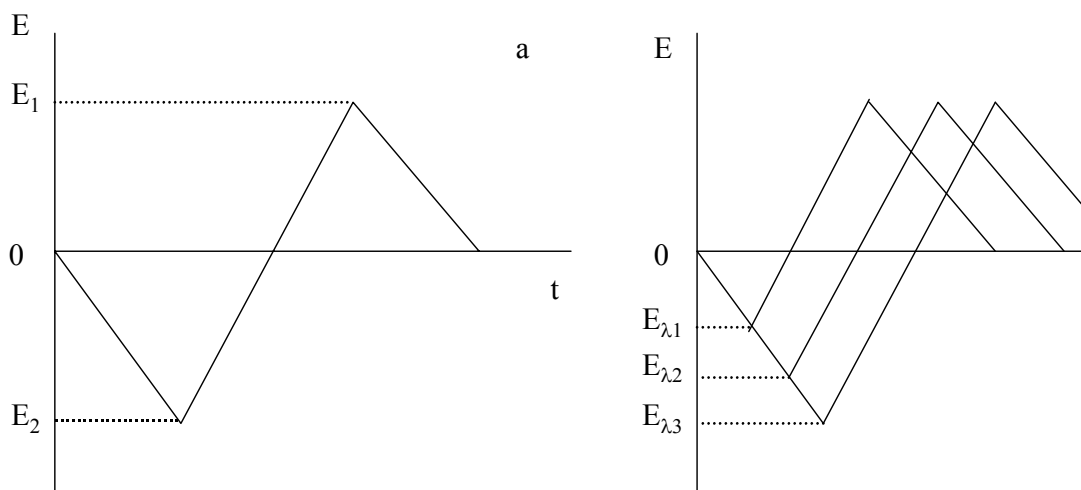


Figura C1. Señal aplicada al electrodo: a) barrido de potencial cíclico y b) barridos a diferentes potenciales de inversión  $E_\lambda$ .

**D.1.- Condiciones experimentales para la absorción atómica.**

Para determinar la concentración de Au(I), Ag(I) y Cu(I) en la solución lixivante industrial, se tomaron muestras de 5ml a diferentes intervalos de tiempo de electrólisis. De estas muestras se tomaron 0.5 ml y se aforaron a 10 ml para poder realizar la determinación de Cu(I), los 4.5ml restantes de la solución proveniente de la electrólisis, se utilizó para la determinación de oro y plata. Se utilizó el método de integración por concentraciones para conocer la variación de concentración de Au(I), Ag(I) y Cu(I) en la solución lixivante industrial. En la calibración del equipo de absorción se utilizaron tres estándares para cada metal: 0.1, 0.4 y 1.2 ppm para el oro, 3, 6 y 12 ppm para la plata y 6, 12 y 24 ppm para el cobre.

Debido a que las concentraciones de los iones metálicos de oro y plata en la solución lixivante industrial son muy pequeñas (del orden de 1 a 3 ppm), se decidió realizar la comparación de las concentraciones iniciales y finales de estos iones metálicos a través de los valores obtenidos por el método de integración por concentraciones y el método de integración por adiciones. Los valores de concentración inicial y final de la electrólisis de los iones oro y plata obtenidos a partir de estos dos métodos fueron muy parecidos, validando con ello la confiabilidad de los valores obtenidos para esta tesis a través del método de integración por concentraciones.

Para determinar la concentración de Au(I) y Ag(I) por método de integración por adiciones se preparan las siguientes soluciones:

Adición 0: Se tomaron 10 ml de la muestra a analizar (solución lixivante, al inicio de la electrólisis y al final de ésta) y se aforaron con 25 ml de HNO<sub>3</sub> al 5%.

Adición 1: Se tomaron 10 ml de la muestra a analizar (solución lixivante, al inicio de la electrólisis y al final de ésta) más 5ml de solución estándar de 5 ppm de oro ó plata (según el caso) y se aforaron con 25 ml de HNO<sub>3</sub> al 5%.

Adición 2: Se tomaron 10 ml de la muestra a analizar (solución lixivante, al inicio de la electrólisis y al final de ésta) más 10ml de solución estándar de 5 ppm de oro ó plata (según el caso) y se aforaron con 25 ml de HNO<sub>3</sub> al 5%.

Adición 3: Se tomaron 10 ml de la muestra a analizar (solución lixivante, al inicio de la electrólisis y al final de ésta) más 15ml de solución estándar de 5 ppm de oro ó plata (según el caso).

Las adiciones fueron alimentadas al equipo de absorción atómica y se obtuvo así el valor de la concentración de la adición 0, con la cual se realizó la comparación antes planteada de la concentración de los iones metálicos de oro y plata.

Las determinaciones de absorción atómica se hicieron en el departamento de Ingeniería Química.

## ANEXO E ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DE SOLUCIONES PREPARADAS

E.1.-Estudio de especiación de oro en medio de cianuros,  $[CN^-]=0.6M$  y  $[Au(I)] = 1 \times 10^{-4}M$ .

### Datos de Au(I):

	log B2	referencias
Au-CN	38.3	62-63
H-CN	9.2	62-63

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

PH	Equilibrio Representativo	PCN'
	$Au^+ + CN^- \rightleftharpoons AuCN_2^-$	
PH < 9.2	$Au^+ + 2HCN \rightleftharpoons Au(CN)_2^- + 2H^+$	$9.95 + pH$
PH > 9.2	$Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Au(CN)_2^-$	19.15

### Datos para realizar diagrama de Pourbaix $pCN' = 0.222$ y $pAu' = 4$

PH	Equilibrio Representativo	E'''
	$Au(I)' + 1e^- \rightleftharpoons Au(0)'$ $pAu' = 4$	
pH < 9.2	$Au(CN)_2^- + 2H^+ + 1e^- \rightleftharpoons Au(0) + 2HCN$	$0.498 - 0.12pH + 0.12pCN' - 0.06pAu'$
PH > 9.2	$Au(CN)_2^- + 1e^- \rightleftharpoons Au(0) + 2CN^-$	$-0.606 + 0.12pCN' - 0.06pAu'$

**E.2.-Estudio de especiación de plata en medio de cianuros,  $[\text{CN}^-]=0.6\text{M}$  y  $[\text{Ag(I)}]=1\times 10^{-4}\text{M}$ .**

**Datos de Ag(I):**

	log B1	log B2	log B3	log B4	referencias
Ag-CN		21.1	21.8	20.7	62-63
AgCN <sub>(s)</sub>	-15.66				43
Ag-(OH)	2.3	3.6	4.8		62-63
Ag(OH)CN	13.2				43
H-CN	9.2				62-63

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

pH	Equilibrio Representativo $\text{Ag}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{AgCN}_2^-$	PCN'
PH<9.2	$\text{Ag}^+ + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+$	1.35+pH
9.2<pH<11.7	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	10.55
11.7<pH<12.7	$\text{AgOH} + 2\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{H}_2\text{O}$	16.4-0.5pH
12.7<pH<12.8	$\text{Ag}(\text{OH})_2^- + 2\text{CN}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	22.75-pH
12.8<pH<14	$\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-} + 2\text{CN}^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	29.15-1.5pH
	Equilibrio Representativo $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_3^-$	
PH<9.2	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + \text{H}^+$	-8.5+pH
PH>9.2	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$	0.7
	Equilibrio Representativo $\text{Ag}(\text{CN})_3^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^-$	
PH<9.2	$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-} + \text{H}^+$	-10.3+pH
PH>9.2	$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	-1.1

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

**pCN'=0.222**

PH	Equilibrio Representativo $Ag'(s) \rightleftharpoons Ag'$	P $Ag(I)'$
PH<8.722	$AgCN(s) + HCN \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + H^+$	$3.76 + pCN' - pH$
8.722 < pH < 9.2	$AgCN(s) + 2HCN \rightleftharpoons Ag(CN)_3^{2-} + 2H^+$	$12.26 + 2pCN' - 2pH$
PH>9.2	$AgCN(s) + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_3^{2-}$	$-6.14 + 2pCN'$

**Datos para realizar diagrama de Pourbaix pCN'=0.222 y pAg'=4**

PH	Equilibrio Representativo $Ag(I)' + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0)'$ pAg'=4	E'''
PH<8.722	$Ag(CN)_2^- + 2H^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0) + 2HCN$	$0.389 - 0.12pH + 0.12pCN' - 0.06pAg'$
8.722 < pH < 9.2	$Ag(CN)_3^{2-} + 3H^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0) + 3HCN$	$0.899 + 0.18pCN' - 0.18pH - 0.06pAg'$
PH>9.2	$Ag(CN)_3^{2-} + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0) + 3CN^-$	$-0.757 + 0.18pCN' - 0.06pAg'$

**E.3.-Estudio de especiación de cobre en medio de cianuros, [CN<sup>-</sup>]=0.6M, [Cu(I)]=0.1M y [Cu(II)].**

**Datos de Cu(I):**

	log B1	log B2	log B3	log B4	referencias
Cu-CN		24	28.6	30.3	62-63
Cu(OH) <sub>(s)</sub>	-14				43
CuCN <sub>(s)</sub>	-19.1				43

**Datos de Cu(II):**

Cu(OH)	6.3	12.8	14.5	15.6	62-63
Cu(OH) <sub>2(s)</sub>	-18.9				62-63
Cu-CN				25	43
H-CN	9.2				62-63

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

PH	Equilibrio Representativo $\text{Cu}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	pCN'
PH<9.2	$\text{Cu}^+ + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+$	2.8+pH
PH>9.2	$\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	12
	Equilibrio Representativo $\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^-$	
PH<9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^- + \text{H}^+$	-4.6+pH
PH>9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^-$	4.6
	Equilibrio Representativo $\text{Cu}(\text{CN})_3^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^-$	
PH<9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_3^- + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^- + \text{H}^+$	-7.5+pH
PH>9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_3^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^-$	1.7



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

**pCN'=0.222**

PH	Equilibrio Representativo $Cu'(s) \rightleftharpoons Cu'$	PCu(I)'
PH<9.2	$Cu(OH)_{(s)} + HCN \rightleftharpoons CuCN_{(s)} + H_2O$	9.9
PH>9.2	$Cu(OH)_{(s)} + CN^- + H^+ \rightleftharpoons CuCN_{(s)} + H_2O$	19.1-pH
PH<4.822	$CuCN_{(s)} + HCN \rightleftharpoons Cu(CN)_2^- + H^+$	4.3-pH+pCN'
4.822<pH<7.722	$CuCN_{(s)} + 2HCN \rightleftharpoons Cu(CN)_3^{2-} + 2H^+$	8.9-2pH+2pCN'
7.722<pH<9.2	$CuCN_{(s)} + 3HCN \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{3-} + 3H^+$	16.4-3pH+3pCN'
PH>9.2	$CuCN_{(s)} + 3CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{3-}$	-11.2+3pCN'

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

PH	Equilibrio Representativo $Cu' + CN' \rightleftharpoons Cu(CN)_4'$	pCN'
PH<7.6	$Cu^{2+} + 4HCN \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-} + 4H^+$	-2.95+pH
7.6<pH<9.2	$Cu(OH)_2 + 4HCN \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-} + 2H_2O + 2H^+$	0.85+0.5pH
9.2<pH<12.3	$Cu(OH)_2 + 4CN^- + 2H^+ \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-} + 2H_2O$	10.05-0.5pH
12.3<pH<12.9	$Cu(OH)_3^- + 4CN^- + 3H^+ \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-} + 3H_2O$	13.125-0.75pH
PH>12.9	$Cu(OH)_4^{2-} + 4CN^- + 4H^+ \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-} + 4H_2O$	16.35-pH

**Datos para realizar diagrama de Existencia Predominio para Cu(II)**  
**pCN'=0.222**

PH	Equilibrio Representativo $\text{Cu}'_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}'$	PCu(II)'
PH<3.172	$\text{Cu(OH)}_{2(s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-9.1+2pH
3.172<pH<9.2	$\text{Cu(OH)}_{2(s)} + 4\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu(CN)}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	2.7+4pCN'-2pH
PH>9.2	$\text{Cu(OH)}_{2(s)} + 4\text{CN}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu(CN)}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-34.1+4pCN'+2pH

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

PH	Equilibrio Representativo $\text{Cu(II)}' + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(I)}'$ PCu''=1	E'''
PH<3.172	$\text{Cu}^{2+} + \text{HCN} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCN}_{(s)} + \text{H}^+$	0.753+0.06pH-0.06pCN'
3.172<pH<3.522	$\text{Cu(CN)}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCN}_{(s)} + 3\text{HCN}$	1.461-0.18pH+0.18pCN'
3.522<pH<4.822	$\text{Cu(CN)}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(CN)}_2^- + 2\text{HCN}$	1.203-0.12pH+0.12pCN'
4.822<pH<7.722	$\text{Cu(CN)}_4^{2-} + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(CN)}_3^{2-} + \text{HCN}$	0.927-0.06pH+0.06pCN'
PH>7.722	$\text{Cu(CN)}_4^{2-} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(CN)}_4^{3-}$	0.477
PH	Equilibrio Representativo $\text{Cu(I)}' + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(0)}$ PCu''=1	E'''
PH<3.522	$\text{CuCN}_{(s)} + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + \text{HCN}$	-0.074-0.06pH+0.06pCN'
3.522<pH<4.822	$\text{Cu(CN)}_2^- + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 2\text{HCN}$	0.184-0.06pCu' - 0.12pH+0.12pCN'
4.822<pH<7.722	$\text{Cu(CN)}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 3\text{HCN}$	0.46-0.06pCu' - 0.18pH+0.18pCN'
7.722<pH<9.2	$\text{Cu(CN)}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 4\text{HCN}$	0.91-0.06pCu' - 0.24pH+0.24pCN'
PH>9.2	$\text{Cu(CN)}_4^{3-} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 4\text{CN}^-$	-1.298- 0.06pCu'+0.24pCN'

## ANEXO F EVALUACIÓN DE LAS CARGAS $Q_a$ ASOCIADAS A LOS PICOS DE OXIDACIÓN.

### F.1.- Procedimiento de evaluación de $Q_a$ .

Para evaluar la carga  $Q_a$  asociada a los picos de oxidación de los resultados experimentales del capítulo 3 se utilizó el siguiente procedimiento:

- ◆ Se trazaron curvas base debajo de los picos de oxidación
- ◆ Se integra el área bajo de los picos de oxidación con el software M270 de la compañía EG&G, en el intervalo de potencial: de -240 a -900 mV para las soluciones que contienen Ag(I), en -360 a -1100 mV para la solución que tiene Au(I) con Cu(I) y en 90 a -960 mV para la solución lixiviante industrial.

La figura F1 muestra gráficamente el procedimiento de integración de la carga  $Q_a$  asociada a los picos de oxidación.

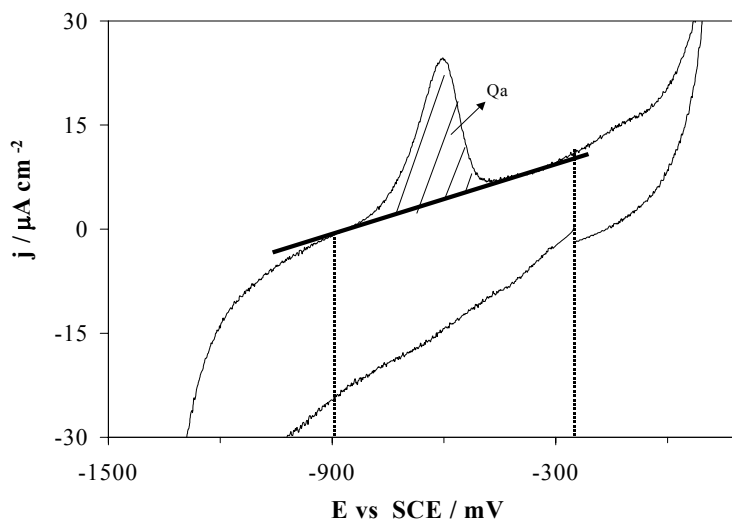


Figura F1. Evaluación de la carga  $Q_a$  asociada a los picos de oxidación. La línea continua gruesa es la línea base y las líneas punteadas representan el intervalo de potencial donde se integra la carga  $Q_a$ .

## ANEXO G ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DE LA SOLUCION INDUSTRIAL

G.1.-Estudio de especiación de oro en medio de cianuros,  $[\text{CN}^-]=0.025\text{M}$  y  $[\text{Au(I)}]=5.077 \times 10^{-6}\text{M}$ .

**Datos de Au(I):**

	<b>log B2</b>	<b>referencias</b>
Au-CN	38.3	62-63
H-CN	9.2	62-63

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

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

**Datos para realizar diagrama de Pourbaix pCN'=1.602 y pAu'=5.3**

PH	Equilibrio Representativo	E'''
	$\text{Au(I)}' + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au(0)}'$ $\text{PAu}'=5.3$	
Ph<9.2	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au(0)} + 2\text{HCN}$	$0.498 - 0.12\text{pH} + 0.12\text{pCN}' - 0.06\text{pAu}'$
PH>9.2	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au(0)} + 2\text{CN}^-$	$-0.606 + 0.12\text{pCN}' - 0.06\text{pAu}'$

**G.2.-Estudio de especiación de plata en medio de cianuros,  $[\text{CN}^-]=0.025\text{M}$  y  $[\text{Ag(I)}]=2.7811 \times 10^{-5}\text{M}$ .**

**Datos de Ag(I):**

	log B1	log B2	log B3	log B4	referencias
Ag-CN		21.1	21.8	20.7	62-63
AgCN <sub>(s)</sub>	-15.66				43
Ag-(OH)	2.3	3.6	4.8		62-63
Ag(OH)CN	13.2				43
H-CN	9.2				62-63

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

PH	Equilibrio Representativo $\text{Ag}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{AgCN}_2^-$	PCN'
PH < 9.2	$\text{Ag}^+ + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+$	1.35+pH
9.2 < pH < 11.7	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	10.55
11.7 < pH < 12.7	$\text{AgOH} + 2\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{H}_2\text{O}$	16.4-0.5pH
12.7 < pH < 12.8	$\text{Ag}(\text{OH})_2^- + 2\text{CN}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	22.75-pH
12.8 < pH < 14	$\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-} + 2\text{CN}^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	29.15-1.5pH
	Equilibrio Representativo $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_3^-$	
PH < 9.2	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + \text{H}^+$	-8.5+pH
PH > 9.2	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$	0.7
	Equilibrio Representativo $\text{Ag}(\text{CN})_3^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	
PH < 9.2	$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-} + \text{H}^+$	-10.3+pH
PH > 9.2	$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	-1.1

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

**pCN'=1.602**

pH	Equilibrio Representativo $Ag'(s) \rightleftharpoons Ag'$	P $Ag(I)'$
0 < PH < 0.252	$AgCN(s) + H^+ \rightleftharpoons Ag' + HCN$	6.46 - pCN' + pH
0.252 < pH < 9.2	$AgCN(s) + HCN \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + H^+$	3.76 + pCN' - pH
PH > 9.2	$AgCN(s) + CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	-5.44 + pCN'

**Datos para realizar diagrama de Pourbaix pCN'=1.602 y pAg'=4.55**

PH	Equilibrio Representativo $Ag(I)' + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0)'$ pAg'=4.55	E''''
PH < 0.806	$Ag(CN)(s) + H^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0) + HCN$	0.1634 - 0.06pH + 0.06pCN'
0.806 < pH < 9.2	$Ag(CN)_2^- + 2H^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0) + 2HCN$	0.389 + 0.12pCN' - 0.12pH - 0.06pAg'
PH > 9.2	$Ag(CN)_2^- + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0) + 2CN^-$	-0.715 + 0.12pCN' - 0.06pAg'

**G.3.-Estudio de especiación de cobre en medio de cianuros, [CN⁻]=0.025M y [Cu(I)]=7.87x10⁻³M.**

**Datos de Cu(I):**

	log B1	log B2	log B3	log B4	referencias
Cu-CN		24	28.6	30.3	62-63
Cu(OH) <sub>(s)</sub>	-14				43
CuCN <sub>(s)</sub>	-19.1				43

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

PH	Equilibrio Representativo $\text{Cu}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^+$	PCN'
pH<9.2	$\text{Cu}^+ + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+$	2.8+pH
pH>9.2	$\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	12
	Equilibrio Representativo $\text{Cu}(\text{CN})_2^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^+$	
pH<9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{H}^+$	-4.6+pH
pH>9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	4.6
	Equilibrio Representativo $\text{Cu}(\text{CN})_3^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^+$	
pH<9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} + \text{H}^+$	-7.5+pH
pH>9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	1.7

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

**pCN'=1.602**

PH	Equilibrio Representativo $\text{Cu}^+_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	pCu(I)'
pH<9.2	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{CuCN}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	9.9
pH>9.2	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + \text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuCN}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	19.1-pH
pH<6.202	$\text{CuCN}_{(s)} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{H}^+$	4.3-pH+pCN'
6.202<pH<9.102	$\text{CuCN}_{(s)} + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + 2\text{H}^+$	8.9-2pH+2pCN'
9.102<pH<9.2	$\text{CuCN}_{(s)} + 3\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} + 3\text{H}^+$	16.4-3pH+3pCN'
pH>9.2	$\text{CuCN}_{(s)} + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	-11.2+3pCN'

**Datos para realizar diagrama de Pourbaix  $p\text{CN}'=1.602$  y  $p\text{Cu}'=2.1$**

PH	Equilibrio Representativo $\text{Cu(I)}'+1\text{e}^{\ominus}===\text{Cu(0)}$ $P\text{Cu}'=2.1$	$E'''$
$\text{PH}<3.802$	$\text{CuCN}_{(s)}+\text{H}+1\text{e}^{\ominus}===\text{Cu(0)}+\text{HCN}$	$-0.074-0.06\text{pH}+0.06\text{pCN}'$
$3.802<\text{pH}<6.202$	$\text{Cu(CN)}_2^{-}+2\text{H}^++1\text{e}^{\ominus}===\text{Cu(0)}+2\text{HCN}$	$0.184-0.06\text{pCu}'-$ $0.12\text{pH}+0.12\text{pCN}'$
$6.202<\text{pH}<9.102$	$\text{Cu(CN)}_3^{2-}+3\text{H}^++1\text{e}^{\ominus}===\text{Cu(0)}+3\text{HCN}$	$0.46-0.06\text{pCu}'-$ $0.18\text{pH}+0.18\text{pCN}'$
$9.102<\text{pH}<9.2$	$\text{Cu(CN)}_4^{3-}+4\text{H}^++1\text{e}^{\ominus}===\text{Cu(0)}+4\text{HCN}$	$0.91-0.06\text{pCu}'-$ $0.24\text{pH}+0.24\text{pCN}'$
$\text{PH}>9.2$	$\text{Cu(CN)}_4^{3-}+1\text{e}^{\ominus}===\text{Cu(0)}+4\text{CN}^{-}$	$-1.298-$ $0.06\text{pCu}'+0.24\text{pCN}'$



## REFERENCIAS

1. J.M. Guilbert, C.F Park, , (1986). "Geology of ores deposits", Freeman (USA), p985.
2. Roel Cruz Gaona, Tesis de Doctorado en Ciencias "Caracterización Electroquímica del Estado Superficial de Sulfuros Minerales de Hierro", UAM-I, México, 2000
3. B. Waterman, F.A. Olson and T.N. Andersen, "The Electrowinning of gold with a fluidized-bed electrode", in S. Srinivasan, R. Woods and P. E. Richardson (Eds.), Electrochemistry in Mineral and Metal Processing I, Electrochem. Soc. Pennington (1984) p611
4. V. E. Reyes, M. T. Oropeza, I. González and C. Ponce de León, "Electrochemical recovery of silver from cyanide leaching solutions", J. Appl. Electrochem., 32 (2002) 473.
5. V. E. Reyes, M. T. Oropeza, I. González and C. Ponce de León, " Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions", Hydrometallurgy, in press.
6. A. Stavart, C. Leroy and A. Van Lierde, "Potential use of carbon felt in gold hidrometallurgy", Minerals Engineering 12 (1999) 545.
7. Electrochemistry for a Cleaner Environment, Edited by David Genders and Norman Einberg. The Electrosynthesis co. Inc. East Amherst, New York (1992), p70.
8. F. C. Walsh, A First Course in Electrochemical Engineering, The Electrochemical Consultancy, England, (1993), p148, p 273.
9. D. M. Mac Arthur and R.W. Forrest, (1889), US Patent 403202.
10. G. A. Kordosky, J.M. Sierakosky, M.J. Virnig and P.L. Mattison, "Gold Solvent Extraction from Typical Cyanide Leach Solutions", Hydrometallurgy 30 (1992) 291.
11. C.A. Fleming, "Hydrometallurgy of precious metals recovery", Hydrometallurgy 30 (1992) 127.
12. M.T. Oropeza, Tesis Maestría en Química, "Alternativas a la Recuperación no Contaminante de plata: Disolución y Formación de Electrodepósito (Electrocristalización)", UAM-I, México, 1991.
13. K.N. Han and M. Xinghui, US Patent 5114687, 1992.
14. M. Palomar, Tesis de licenciatura en Química, "Proceso no contaminante para recuperación de plata de sus minerales", UAM-I, México, 1991.
15. M.T. Oropeza, I. González and M. Palomar, Patente Mexicana 9101212, 1991.

16. F. E. Lamb, U. S. Patent 4342592, 1982.
17. R. Pyper and J. L. Hendrix. "Extraction of gold from finely disseminated gold ores by acidic Thiourea solution" in *Extraction Metalurgy* 81 I. M. M. London (1981), p157.
18. Xinag Huai Wang, "Thermodynamic Equilibrium Calculation on Au/Ag-Lixiviant Systems Relevant to Gold Extraction form Complex Ores", in R. Woods and P. E. Richardson (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III*, Electrochem. Soc. Pennington (1992) p452.
19. A. Dadgar and J. Howarth, "Gold Leaching and Recovery: The Bromide Process", in R. Woods and P. E. Richardson (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III*, Electrochem. Soc. Pennington (1992) p478.
20. M. C. Jha, "Recovery of Gold and Silver from Cyanide solutions: A comparative study of various processes", *The First International Symposium on Precious Metals Recovery*. Reno Nevada (1984).
21. M.T. Oropeza, C. Ponce de León, e I. González. "Ingeniería Electroquímica Principios y Aplicaciones" Ed. Sociedad Mexicana de Electroquímica. México D.F., 1995.
22. V. Reyes, Tesis Maestría en Química, " Estudio Preliminar para Establecer las Condiciones de Operación de un Reactor Tridimensional, para Recuperar Oro y Plata de Disoluciones Provenientes de la Lixiviación de Minerales con Cianuro", UAM-I, México, 1998.
23. J. Wang, "Reticulated Vitreous Carbon- A new Versatile Electrode Material", *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1721.
24. E. O. Vilar and F. Coeuret, "Mass transfer to flow-through thin porous electrodes under laminar flow", *Electrochim. Acta* 40 (1995) 585.
25. D. Simonsson, "A flow-by packed electrode for removal of metal ions from waste waters", *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 595.
26. A. Montillet, J. Comiti and J. Legrand, "Application of metallic foams in electrochemical reactors of the filter-press type: Part II Mass transfer performance", *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 384.
27. S. Langlois and F. Coeuret, " Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. II. Diffusion-convective mass transfer between the electrolyte and the foam", *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 51.

28. A. H. Nahlé, G. W. Reade and F. C. Walsh, "Mass transport to reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrodes", *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 450.
29. M. L. Lin, Y.Y. Wan and C.C. Wan, "A comparative study of electrochemical reactor configurations for the decomposition of copper cyanide effluent", *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) 1197.
30. Wen and Ten-Chin, "Electrodeposited PbO<sub>2</sub> Anode for the Decompositions of Low Concentrations of Cyanide", *J. Plat. Surf. Finishing.*, 77 (1990) 54.
31. S. P. Ho, Y.Y. Wang and C.C. Wan, "Electrolytic decomposition of cyanide effluent with an electrochemical reactor packed with stainless steel fiber", *J. Wat. Res.*, 24 (1990) 1317.
32. J. K. Beattie and G. A. Polyblank, "Copper-catalysed oxidation of cyanide by peroxide in alkaline aqueous solution", *Australian Journal of Chemistry*, 48 (1995) 861.
33. Glaborg, P. Miller, and James A, "Mechanism and Modeling of Hydrogen Cyanide Oxidation in a Flow Reactor", *Journal of Combustion and Flame*. 99 (1994) 475.
34. P. Tissot and M. Fragniere. "Anodic oxidation of cyanide on a reticulated three-dimensional electrode", *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 509.
35. C. S. Hofseth and T. W. Chapman, "Indirect Electrochemical Processes at a Rotating Disk Electrode: Catalytic Alkaline Cyanide Oxidation", *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 2525.
36. G. H. Kelsall, S. Savage and D. Brandt, "Cyanide Oxidation at Nickel Anodes II. Voltammetry and Coulometry of Ni/CN-H<sub>2</sub>O Systems", *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 117.
37. G. H. Kelsall, "Cyanide Oxidation at Nickel Anodes I. Thermodynamics of CN-H<sub>2</sub>O Systems at 298 k", *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 108.
38. B. Wels and D. C. Johnson, "Electrocatalysis of Anodic Oxygen Transfer Reactions: Oxidation of Cyanide at Electrodeposited copper Oxide Electrodes in Alkaline Media", *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2785.
39. C. S. Hofseth and T. W. Chapman, "Electrochemical destruction of Dilute Cyanide by Copper-Catalyzed Oxidation in a Flow-Through Porous Electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 199.

40. M. Fedurco, C. J. Sartoretti and J. Augustynski, "Electrochemical Reduction of Cyanides at Metallic Cathodes a Comparison with Biological HCN Reduction", *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) D19.
41. F. Hine, M. Yasuda, T. Lida and Y. Ogata, "On the oxidation of cyanide solutions with lead dioxide coated anode", *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 1389.
42. C. S. Hofseth and T. W. Chapman, "Rotating Ring-Disk Electrode Studies of Cyanocuprous Ion Oxidation on Platinum", *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2321.
43. Y. Zhang, Z. Fang and M. Muhammed, "On the solution chemistry of cyanidation of gold and silver bearing sulphide ores. A critical evaluation of thermodynamic calculations" *Hydrometallurgy* 46 (1997) 251.
44. A. J. Bard and L.R. Faulkner, *J. Wiley & Sons (Eds.), Electrochemical methods*, (1980) 380, 229.
45. R. S. Ramaldo, *Introduction to Wastewater Treatment Processes, Second Edition*, Ed. Academic Press (1983), p533.
46. Eckenfelder, W. Wesleyw, *Industrial Water Pollution Control, Second Edition*, Ed. McGraw-Hill Book Company (1989), p303.
47. D. Park and W. Chang, "Oxidation of Aqueous Cyanide Solution Using Hydrogen Peroxide in the Presence of Heterogeneous Catalyst", *Environmental Technology*, 18 (1997) 557.
48. Gilberto Carreño Aguilera, "Caracterización de una Celda Electroquímica de Flujo Cruzado con Cátodo de Carbón Vítreo Reticulado en la Eliminación y Recuperación de Metales Pesados", *Tesis Maestria en Química UAM-I, México*, 1996.
49. C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond and D. Robinson, "Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser", *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 38.
50. J. K. Hammond, D. Robinson, C. J. Brown, D. Pletcher and F. C. Walsh; "Mass Transport Studies in Filterpress Monopolar (FM-Type) Electrolysers II - Laboratory Studies in the FM01-LC Reactor", *Dechema-Monographs vol 123-VCH Verlagsgesellschaft*, (1991) p299.
51. C. Ponce de León and D. Pletcher, "The influence of the medium on Pb(II) removal on a 3-dimensional electrode", *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 533.

52. D. Pletcher, I. Whyte, F. C. Walsh, and J. P. Millington, "Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams Part I: Mass transport studies", *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 659.
53. C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond and D. Robinson, "Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser", *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 613.
54. C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond and D. Robinson, "Studies of three-dimensional electrodes in the FM01-LC laboratory electrolyser", *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 95.
55. E. Sosa, G. Carreño, C. Ponce de León, M.T. Oropeza, M. Morales, I. González and N. Batina, "Lead deposition onto fractured vitreous carbon: influence of electrochemical pretreated electrode" *Appl. Surface Sci.*, 153 (2000) 245.
56. J. Li and M. E. Wadsworth. " Electrochemical Study of Silver Dissolution in Cyanide Solution", *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 1921.
57. D. M. Mac Arthur. "A Study of Gold Reduction and Oxidation in Aqueous Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 672.
58. W. Chrzanowski, Y. G. Li and A. Lasia, "Study of a mechanism of hard gold electrodeposition", *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 385.
59. H. Sánchez, E. Chainet, B. Nguyen, P. Ozil and Y. Meas, "Electrochemical Deposition of silver from a Low Cyanide Concentration Bath", *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2799.
60. Nehl, F. H. Murphy, J. E. Atkinson, and G. B., "Electrowinning of gold and silver from copper-bearing cyanide solutions", *Journal of Mining Engineering.*, 46 (1994) 568.
61. Bek, R. Yu.Rogozhnikov, N. A. Shuraeva and L. I., "Kinetics of Gold Electrodeposition from Cyanide Solutions: The Effect of Adsorption of Electrolyte Components", *Journal of Russian Journal of Electrochemistry.*, 32 (1996) 1337.
62. A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry* Wiley-Interscience, New York (1963).
63. S. Caroli and V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials* New York, Ed. John Wiley and Sons, (1978).
64. A. Rojas, G. Trejo and M. T. Ramírez, *Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico*, Ed. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D. F. (1993).

65. A. Rojas, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, "Construction of Multicomponent Pourbaix Diagrams Using Generalized Species", *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 366.
66. V. E. Reyes, M. T. Oropeza, I. González and C. Ponce de León, "Evaluación Voltamperométrica de la influencia del Sustrato en la Oxidación Catalizada de Cianuros por Iones Cobre, Proceedings of XIV Meeting of Sibae, M. T. Oropeza and I. González (Eds.), Oaxaca, México (2000) p18
67. V. E. Reyes, M. T. Oropeza, I. González and C. Ponce de León, "Voltammetric evaluation of substrate influence on the cyanide oxidation catalyzed by copper ions", *Hydrometallurgy*, submitted October 2001.
68. S. Vilchis-Carbajal, I. González and G. T. Lapidus."An electrochemical study of gold cementation with zinc powder at low cyanide concentration in alkaline solutions" *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 217.
69. O. A. Ashiru and J. P. G. Farr, "Kinetics of Reduction of Silver Complexes at a Rotating Disk Electrode", *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2806.
70. A.B. Soto, E.M. Palomar-Pardavé and I. González, " Electrochemical Nucleation of Cobalt onto Glassy Carbon Electrode from Ammonium Chloride Solutions", *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2647.
71. O. A. Ashiru and J. P. G. Farr, "Application of Frequency Response Analysis to the Determination of Cathodic Discharge Mechanism during Silver Electroplating", *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3729.
72. D.W. Kirk, F.R. Foulkes and W.F. Graydon, "Gold Passivation in Aqueous Alkaline Cyanide", *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1962.
73. D.T. Mughogho and F.K. Crundwell, "Gold Dissolution in Dilute Cyanide Solutions" in R. Woods and P. E. Richardson (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing IV*, *Electrochem. Soc. Pennington* (1996) p275.
74. P. Bindra, D. Light, P. Freudenthal and D. Smith, "The Effect of Base Metal Ions on the Electrochemical and Structural Characteristics of Electrodeposited Gold Films", *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 3616.
75. R.W. Houghton and A. T. Kuhn, "Mass transport problems and some desing concept of electrochemical reactors", *J. Appl. Electrochem.* 4 (1974) 173.

76. Fleet B. "Evolution of electrochemical reactor systems for metal recovery and pollution control", Cap 38 Electrochemistry Past and Present. American Chemical Society (1989).
77. G. Valentin and A. Storck "Distribution du potentiel et de la densité de courant dans les électrodes fluidisées en présence de réactions multiples", J. de Chim. Phy., 85 (1988) 281.
78. Heitz E. Kreysa . "Principles of Electrochemical Engineering", VCH Publishers, New York (1997).
79. F.A. Cotton and G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México (1976) 325.
80. S. Miller (Ed.), Water Pollution, Articles from Volumes 4-7 of Environmental Science and Technology, America Chemical Society, Washington (1974), p250.
81. A. Katagiri, S. Yoshimura and S. Yoshizawa, "Formation Constant of the Tetracyanocuprate(II) Ion and the Mechanism of Its Decomposition", Inorg. Chem., 20 (1981) 4143.
82. J. Feng and D.C. Johnson, "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: alpha-lead dioxide electrodeposited on stainless steel substrates" J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 116.