

# XVIII Congreso SMEQ

Chihuahua, Chih., México.  
26 – 30 Mayo, 2003.





---

---

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

Reyes V. E. \*, González I y Oropeza M. T.\*\*

\*Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Unidad Universitaria  
carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Pachuca Hidalgo CP 42076 Tel. 01771-717200 Ext. 6713

\*\*Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.  
Av. Michoacán y la Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, D. F. C.P. 09340 Tel. 5804 46 7

e-mail: \*[reyescruz16@yahoo.com](mailto:reyescruz16@yahoo.com). [igm@xanum.uam.mx](mailto:igm@xanum.uam.mx)

## RESUMEN

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 (dóre) 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 y se evalúa la eficiencia de corriente  $\phi^e$ , para el proceso de recuperación de metales preciosos.

**Palabras clave:** solución cianurada lixiviante, reactor FM01-LC y electrodo de RVC

## INTRODUCCIÓN

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 lixiviante 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 o la recuperación electroquímica (1). 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. 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 esta investigación se aborda la problemática mediante un estudio fundamental de especiación química y voltamperométrico 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). Estableciendo una metodología (2-3) 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 utilizó para realizar estudios de macroelectrólisis 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 (4). Finalmente, se estudió el comportamiento 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 con el fin de evaluar la posibilidad de eliminar la inversión de un sistema de control de potencial.

## 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 VC 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 CN <sup>-</sup> :               | 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 AgNO <sub>3</sub> y 0.5M KCN.  |
| d) Solución cianurada de Ag(I) y Cu(I):        | 0.1M CuCN, $1 \times 10^{-4}$ M AgNO <sub>3</sub> y 0.5M KCN.   |
| e) Solución cianurada de Au(I):                | $1 \times 10^{-4}$ M KAuCN <sub>2</sub> y 0.5M KCN.   |
| f) Solución cianurada de Au(I) y Cu(I):        | 0.1M CuCN, $1 \times 10^{-4}$ M KAuCN <sub>2</sub> y 0.5M KCN.  |
| g) Solución cianurada de Au(I), Ag(I) y Cu(I): | 0.1M CuCN, $1 \times 10^{-4}$ M KAuCN <sub>2</sub> , $1 \times 10^{-4}$ M AgNO <sub>3</sub> y 0.5M KCN. |

h) Solución lixiviante 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.

Los estudios macroelectrólisis 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 lixiviante industrial (solución h) en un reactor electroquímico tipo prensa, FM01-LC donde se varió el potencial (en el intervalo de 1250 mV a  $-1500$  mV), la velocidad lineal de flujo (en el intervalo de 0.5 a  $2.27$   $\text{lmin}^{-1}$ ) y el área del electrodo de RVC. El compartimiento catódico y anódico del reactor FM01-LC 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  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$  (5-8). 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.

En la realización de los estudios fundamentales y de macroelectrólisis se utilizó un potenciostato de marca EG&G, modelo PARC 273 cuya potencia es de 100 Watts. El equipo PARC 273 se conecta a una fuente de poder KEPCO con capacidad de 20a para realizar las macroelectrólisis. Las técnicas utilizadas en el PARC 273 se manejan a través del software M270 de la misma compañía.

Para el funcionamiento de este reactor electroquímico se diseñó y construyó un sistema hidráulico que permite trabajar las soluciones cianuradas de forma segura. Se usaron dos bombas centrífugas marca Cole Palmer para mantener la recirculación constante de la solución lixiviante 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.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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) se decidió iniciar el *estudio sistemático* de

especiación química y voltamperométrico, con soluciones cuya concentración de éstos es mayor. Estas soluciones se utilizaron 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.

### Estudio de especiación química.

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 1) se construyó utilizando los datos de la literatura (9-11) de las especies solubles e insolubles de Au, Ag y Cu, considerando la composición de un proceso de lixiviación de minerales ( $pCN' = -\log[CN'] = 0.222$ ,  $pAu' = -\log[Au'] = 4$ ,  $pAg' = -\log[Ag'] = 4$ , y  $pCu' = -\log[Cu'] = 1$ ) y de acuerdo con la metodología propuesta por A. Rojas y colaboradores (12-13). En el diagrama tipo Pourbaix (figura 1) se incluye la reducción del agua.

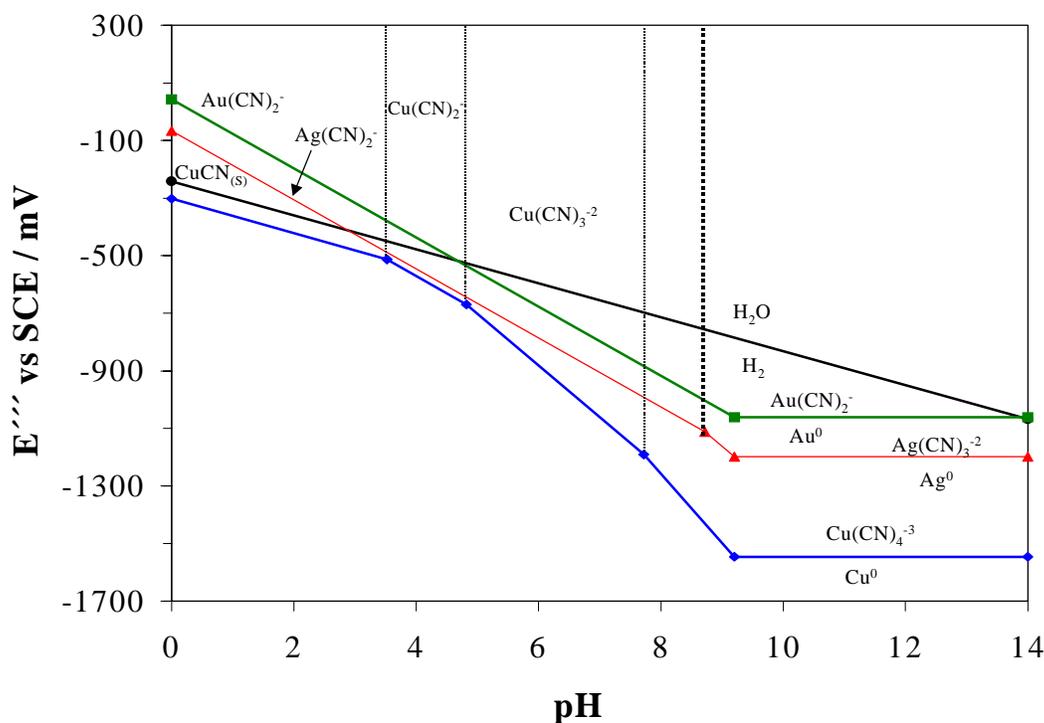
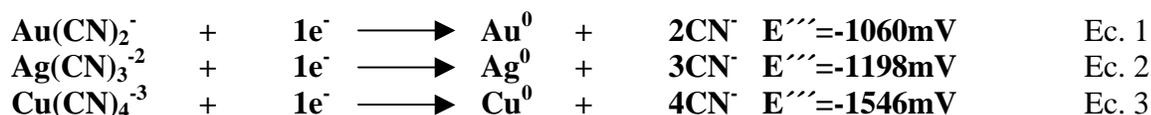


Figura 1. Diagrama tipo Pourbaix de las especies soluble e insolubles para el par redox Au(I)/Au<sup>0</sup> (línea verde), Ag(I)/Ag<sup>0</sup> (línea roja) y Cu(I)/Cu<sup>0</sup> (línea azul). Este diagrama se construyó con las constantes termodinámicas reportadas en la literatura y considerando constantes 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).

En la figura 1 las líneas continuas representan el cambio de potencial condicional del H<sub>2</sub>O 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 el caso de CuCN<sub>(s)</sub>). 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 H<sub>2</sub>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 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.

Los potenciales y las reacciones termodinámicas asociadas a los depósitos de Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>/Au(0), Ag(CN)<sub>3</sub><sup>-2</sup>/Ag y Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup>/Cu a pH=10, pCN<sup>-</sup>=0.222, pAu<sup>-</sup>=4, pAg<sup>-</sup>=4 y pCu<sup>-</sup>=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 (14). Este hecho indica la imposibilidad termodinámica 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.

### Estudio voltamperométrico

La figura 2 presenta los voltamperogramas obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido directo de potencial (E<sub>λ</sub>) para una solución cianurada de Ag(CN)<sub>3</sub><sup>-2</sup> con Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup> (figura 2a), y para soluciones cianuradas de Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> con Ag(CN)<sub>3</sub><sup>-2</sup> en ausencia y en presencia de Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup> (figuras 2b y c respectivamente). La figura 2a, muestra que a partir de E<sub>λ</sub>=-

1400mV 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 2b, 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 2a), 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. 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 2c) 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).

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 ( $E_\lambda$ ). La figura 3 muestra las curvas  $Q_a$  vs  $E_\lambda$  de una solución cianurada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  (curva a),  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  (curva b), una solución cianurada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  con  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  (curva c) y una solución cianurada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  (curva d).

En la figura 3 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 ( $m_c = -0.98\mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ,  $m_d = -0.9\mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ , figura 3 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  $E_\lambda$  de estas soluciones es similar a la pendiente de la solución que contiene  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$  con  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  ( $m_c = -0.59\mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ,  $m_d = -0.63\mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ , figura 3 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 curva d) se observan dos cambios de pendiente y con incrementos en la densidad de carga después de  $E_\lambda$  igual a  $-1900\text{mV}$ , atribuidos a la presencia del codepósito Cu-Ag-Au ( $m_d = -1.28\mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ) y al depósito masivo de cobre ( $m_d = -5.62\mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ). Del estudio comparativo realizado de las soluciones cianuradas que contienen los iones  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  con  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ , en ausencia y en presencia de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ , 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.

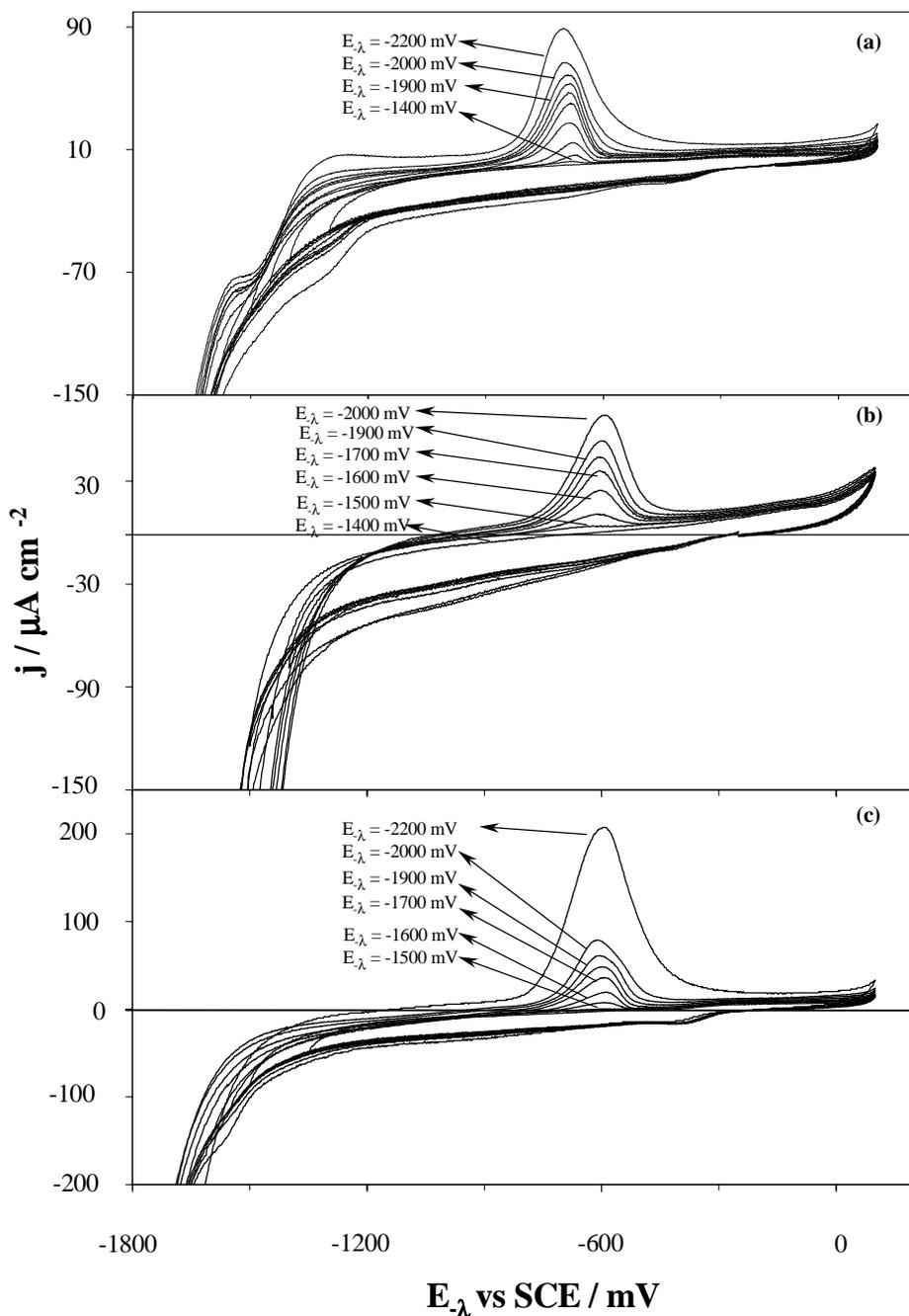


Figura 2. Vista parcial de voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo ( $E_{\lambda}$ ), indicados en la figura, obtenidos sobre un electrodo de VC ( $0.07\text{cm}^2$ ) a  $25\text{mVs}^{-1}$  para soluciones cianuradas  $0.5\text{M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

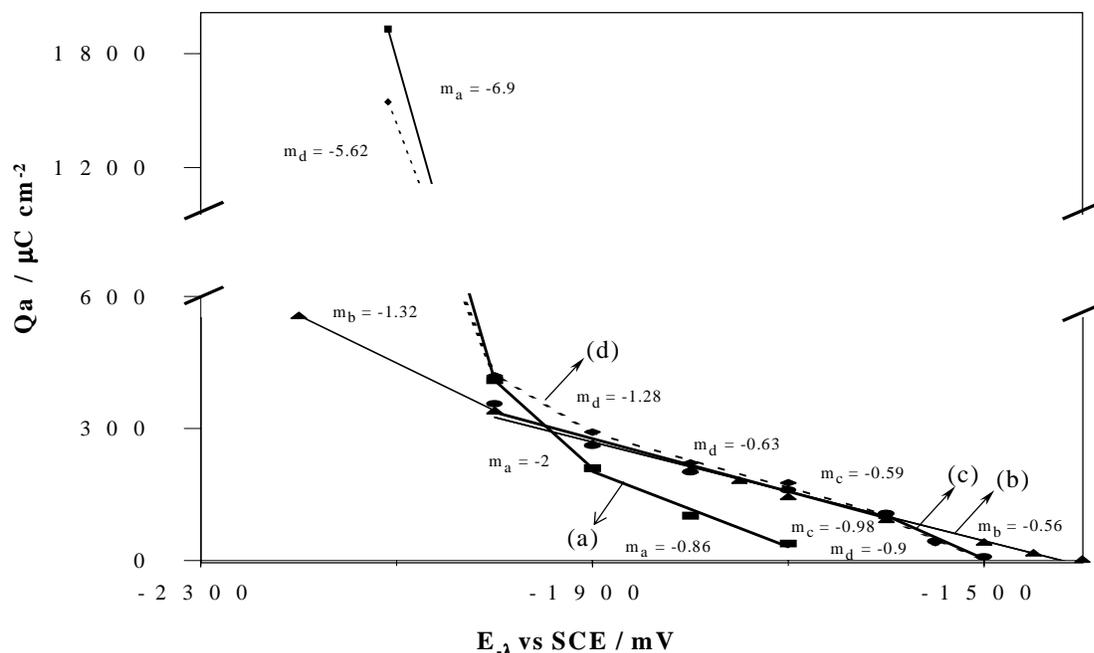


Figura 3.. Variación de la carga asociada a los picos de disolución ( $Q_a$ ) en función del potencial de inversión negativo ( $E_{\lambda}$ ), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de VC ( $0.07 \text{ cm}^2$ ) a  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , a partir de una solución  $0.5 \text{ M CN}^-$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

La metodología desarrollada (2-3) 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 y se determina que en el intervalo de potencial de  $-1200$  a  $-1500 \text{ mV}$  vs SCE el oro y plata se depositan selectivamente (3).

### Estudio de Macroelectrólisis

Una vez que se conoce que en el intervalo de potencial de  $-1200$  a  $-1500 \text{ mV}$ , el ion  $\text{Cu(CN)}_4^{3-}$  no interfiere en el depósito electroquímico simultáneo de oro y plata sobre un electrodo de VC y asumiendo que la superficie de VC es muy similar a la de RVC (15) se lleva a cabo el depósito electroquímico de las especies electroactivas de  $\text{Au(CN)}_2^-$  y  $\text{Ag(CN)}_2^-$  en un reactor por lotes (FM01-LC), utilizando una solución lixivante industrial (solución h). Las macroelectrólisis se efectuaron variando el potencial, la velocidad lineal de flujo y el área del electrodo de RVC, así como imponiendo una corriente controlada. 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 (16-17). La variación de la concentración de  $\text{Au(CN)}_2^-$ ,  $\text{Ag(CN)}_2^-$  y  $\text{Cu(CN)}_4^{3-}$  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.

La figura 4 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 (curvas a, a' y a''), -1300 mV (curvas b, b' y b''), -1400 mV (curvas c, c' y c'') y -1500 mV (curvas d, d' y d'') sobre el electrodo de RVC de 60 ppp (área  $752\text{cm}^2$ ). La velocidad de flujo lineal del catolito es  $0.1935\text{ms}^{-1}$ .

En la figura 4 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 curvas a, b, a' y b'), lo cual se atribuye a los procesos de nucleación del oro y la plata predichos en el estudio fundamental de la solución lixivante industrial (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 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; 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. En donde también se obtiene la misma relación Ag/Au, es decir se deposita más plata que oro para un potencial determinado (figura 3 curvas a y b). 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 curvas a'', b'' y c'') y sólo para los primeros 6 minutos, cuando el potencial impuesto es de -1500 mV (figura 4 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).

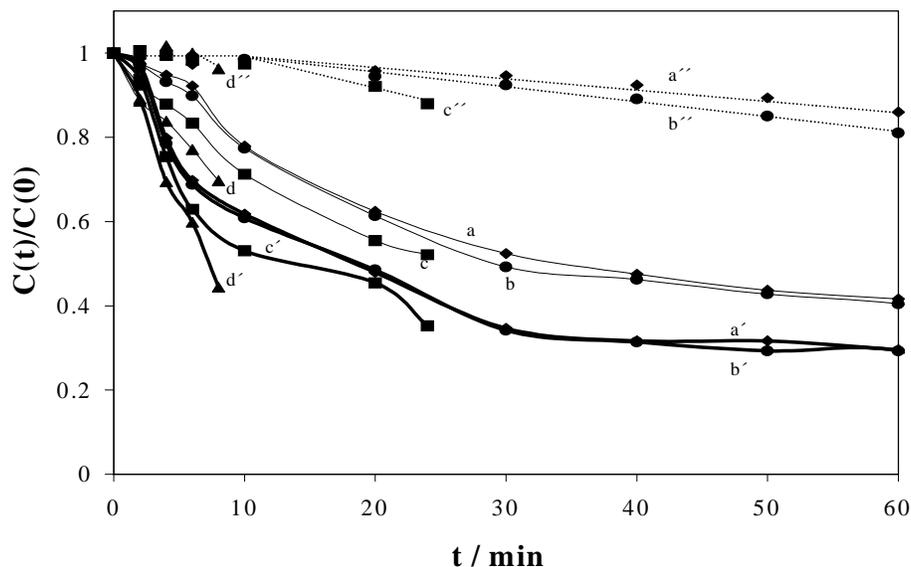


Figura 4 Variación de las concentraciones normalizadas (con respecto a la concentración inicial:500ppm de Cu, 3.2ppm de Ag, 1ppm de Au) de las especies químicas de plata, oro y cobre presentes en la solución de lixiviación industrial, en función del tiempo de electrólisis. Perfil de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (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'') 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 cátolito de 0.1935 ms<sup>-1</sup>.

La tabla 4 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 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 fundamental de la solución lixiviante industrial. 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  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

Es importante mencionar 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. En las macroelectrólisis realizadas donde se cambia el área del RVC ó la velocidad lineal de flujo también se observan relaciones de depósito similares de Ag/Au (1.7).

Tabla 4. Porcentaje de recuperación de oro y plata a partir de una solución lixiviante 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 cátodo 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.

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

Mediante el estudio de macroelectrólisis donde se varió la velocidad lineal de flujo, se determinó que a pesar de tener la misma dimensión del electrodo de RVC de 60 ppp, se tienen dos coeficientes  $a'$  (de la relación  $\text{KmAe} = a' v^b$ ) diferentes para el depósito de oro y plata ( $\text{KmAe} = 3.088 v^{0.36}$ ,  $\text{KmAe} = 7.35 v^{0.37}$ , respectivamente). 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 (Km) del oro y la plata, establecidas en este trabajo, depende de la composición del codepósito que se está formando. A partir del estudio de la variación de la velocidad lineal de flujo se determinaron también las correlaciones adimensionales para el oro y la plata de manera separada ( $\text{Sh} = 3.2\text{Re}^{0.54}\text{Sc}^{0.33}$ ,  $\text{Sh} = 9.8\text{Re}^{0.50}\text{Sc}^{0.33}$ , respectivamente), las cuales implícitamente tienen el efecto del codepósito Au-Ag, y debe estar relacionadas con los coeficientes de correlación experimentales  $a$  de la relación  $\text{ShSc}^{-0.33}$  vs Re (4). 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.

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

De la evaluación de la eficiencia de corriente  $\phi^e$  se observo que esta 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 eficiencia de corriente  $\phi^e$  son los esperados para la recuperación de metales provenientes de disoluciones con muy bajas concentraciones.

## CONCLUSIONES

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.

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  $KmAe = a' v^b$ ) diferentes para el depósito de oro y plata. Las correlaciones de números adimensionales ( $ShSc^{-0.33}$  vs  $Re$ ) obtenidas a partir de estos resultados, pueden ser utilizadas para realizar el escalamiento industrial del proceso de recuperación selectiva de oro y plata.

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, eliminando así la inversión de un sistema de control de potencial.

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.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a Servicios Industriales Peñoles (Monterrey) el apoyo financiero para realizar esta investigación. Victor Reyes Cruz desea agradecer el apoyo de CONACYT por su beca de Doctorado.

## REFERENCIAS

1. V. Reyes, Tesis Maestría en Química, UAM-I, México, 1998.
2. V. E. Reyes, M. T. Oropeza, I. González and C. Ponce de León, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 473.
3. V. E. Reyes, M. T. Oropeza, I. González and C. Ponce de León, *Hydrometallurgy*, 65/2-3 (2002) 187.
4. V. E. Reyes, M. T. Oropeza and I. González, *J. Appl. Electrochem.* submitted.
5. C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond and D. Robinson, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 38.
6. J. K. Hammond, D. Robinson, C. J. Brown, D. Pletcher and F. C. Walsh; *Dechema-Monographs* vol 123-VCH Verlagsgesellschaft, (1991) p299.

7. C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond and D. Robinson, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 613.
8. C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond and D. Robinson, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 95.
9. Y. Zhang, Z. Fang and M. Muhammed *Hydrometallurgy* 46 (1997) 251.
10. A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry* Wiley-Interscience, New York (1963).
11. S. Caroli and V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials* New York, Ed. John Wiley and Sons, (1978).
12. 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).
13. A. Rojas, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 366.
14. A. J. Bard and L.R. Faulkner, *J. Wiley & Sons (Eds.), Electrochemical methods*, (1980) 380, 229.
15. Sosa, G. Carreño, C. Ponce de León, M.T. Oropeza, M. Morales, I. González and N. Batina, *Appl. Surface Sci.*, 153 (2000) 245.
16. Gilberto Carreño Aguilera, *Tesis Maestría en Química UAM-I*, México, 1996.
17. C. Ponce de León and D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 533.