

## Estudio de cargas anódicas, para determinar el depósito selectivo de doré de soluciones sintéticas e industriales.

García Hernández Verónica<sup>1,\*</sup>, Reyes Cruz Víctor E.<sup>1</sup>, Veloz Rodríguez María Aurora<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca. Hidalgo, México, CP 42184,

\*e-mail: [v720609@yahoo.com.mx](mailto:v720609@yahoo.com.mx).

En este trabajo de investigación se aborda la problemática principal que presenta la industria hidrometalúrgica, de los altos contenidos de cobre en la recuperación de los metales preciosos; empleando un estudio termodinámico y electroquímico de microelectrólisis. El estudio termodinámico mostró que es posible depositar selectivamente oro y plata, debido a que el potencial del par redox Cu(I)/Cu(0), se presenta a potenciales más negativos, en soluciones que simulan las condiciones experimentales de dos soluciones industriales lixiviantes con cianuros, respecto al potencial del par redox Ag(I)/Ag(0) y Au(I)/Au(0). Mientras que el estudio de microelectrólisis mostró la influencia que tiene la concentración de cobre ( $8 \times 10^{-4}$  y  $9 \times 10^{-3}$  M) en el depósito de metales preciosos. Además, los resultados electroquímicos permitieron determinar la presencia del depósito de una segunda fase cristalográfica de plata (Ag'') en las soluciones cianuradas en estudio. Por otra parte, este estudio permitió la validación de la metodología de análisis de cargas anódicas para obtener intervalos de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de iones metálicos. Finalmente se establece que, la relación CN/Cu juega un papel importante en la determinación del intervalo de potencial de depósito selectivo de doré.

Palabras claves: Doré, solución cianurada, cargas anódicas, microelectrólisis, Ag.



## 1. Introducción

México enfrenta una realidad no lejana en la que sus principales depósitos de minerales ricos (metales preciosos) se agoten debido a que la explotación minera en el país ha sido una actividad muy antigua [1]. Actualmente los yacimientos que se trabajan son de muy bajo contenido de oro y de plata, siendo para el caso del oro la situación más crítica ya que las menas donde se encuentra éste y de donde puede ser fácilmente extraído por el método convencional de cianuración, son cada vez más escasas, o de baja ley ( $< 3$  ppm). Aunado a esto, los metales preciosos contienen altas cantidades de cobre (superando la concentración de oro y plata hasta por 100 veces) originando que la recuperación de estos metales por los métodos convencionales de cementación y electrólisis represente un mayor costo de inversión para la industria hidrometalúrgica debido a que involucran un mayor número de etapas durante el proceso. De tal manera que resulta de gran importancia aportar a esta industria hidrometalurgia 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 y bajos porcentaje de cobre.

En la actualidad la electrólisis además de la refinación de metales preciosos [2], puede ser considerada como una técnica alternativa para la recuperación de oro y plata, provenientes de soluciones industriales (limpias diluidas y concentradas). Esta técnica puede ser considerada como alternativa, gracias al desarrollo de nuevos materiales utilizados como electrodos de trabajo y las diversas innovaciones propuestas en la geometría de los mismos reactores que se usan.

Antes de proponer la electrólisis como proceso de la recuperación selectiva de oro y plata en la industria hidrometalúrgica se requiere conocer el alcance de la reacción catódica. Los estudios realizados en este campo son escasos y la parte fundamental no ha sido explicada adecuadamente [3-6]. Además que todavía no existe la tecnología adecuada para realizar la recuperación selectiva de oro y plata en soluciones con bajos valores de oro y plata ( $4 \times 10^{-6}$  M y  $6 \times 10^{-6}$  M respectivamente) en presencia de concentraciones altas de cobre (mayores de  $9 \times 10^{-3}$  M).

De tal manera que en este trabajo se plantea como objetivo determinar la influencia que tiene la concentración de iones cobre en el depósito selectivo de Doré; además de establecer el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de plata en concentraciones  $< 1$  ppm a partir de la metodología de cargas. Por último, establecer la influencia que tiene la relación  $CN^+/Cu$  en el depósito selectivo de metales preciosos.

## 2. Condiciones experimentales.

Los estudios voltamperométricos se efectuaron en una celda típica de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia). Para realizar cada una de las microelectrólisis, la superficie del electrodo de trabajo se pulió a espejo con polvo de alúmina (tamaño de partícula 0.3  $\mu\text{m}$ ); las soluciones fueron desoxigenadas con nitrógeno, durante 15 minutos antes de realizar los experimentos, posteriormente el flujo de  $\text{N}_2$  se mantuvo sobre la solución libre de oxígeno haciendo pasar nitrógeno y manteniendo el sistema en atmósfera inerte durante la experimentación.

Las voltamperométrías cíclicas se realizaron bajo las siguientes condiciones:

$E_0$  = voltaje inicial de circuito cerrado.

$E_1$  = -1900 mV (primer potencial de inversión)

$E_2$  = 100 ó 300 mV (segundo potencial de inversión)

Las soluciones sintéticas se prepararon con agua desionizada de  $18\text{M}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  y reactivos grado analítico, los experimentos se efectuaron a un pH 10, las cuales se muestran en la tabla 1, y en la tabla 2 se presentan las soluciones industriales proporcionada por la Industria Luis Min, S.A de C.V (Tayoltita y Nukayita).

Tabla 1. Soluciones sintéticas empleadas, para la validación de la metodología.

| SOLUCIÓN              | CONCENTRACIÓN<br>(mol/l)<br>(Solución 1)                 | CONCENTRACIÓN<br>(mol/l)<br>(solución 2)                 |
|-----------------------|--|--|
| NaCN                  | 0.035  | 0.0173   |
| CuCN                  | $8 \times 10^{-4}$                                       | $9 \times 10^{-3}$                                       |
| AgCN                  | $5 \times 10^{-4}$                                       | $6 \times 10^{-6}$                                       |
| AuCN                  | $4 \times 10^{-6}$                                       | $4 \times 10^{-6}$                                       |
| CuCN + AgCN           | $8 \times 10^{-4} + 5 \times 10^{-4}$                    | $9 \times 10^{-3} + 6 \times 10^{-6}$                    |
| CuCN + AuCN           | $8 \times 10^{-4} + 4 \times 10^{-6}$                    | $9 \times 10^{-3} + 4 \times 10^{-6}$                    |
| AgCN + AuCN           | $5 \times 10^{-4} + 4 \times 10^{-6}$                    | $6 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-6}$                    |
| CuCN + AgCN +<br>AuCN | $8 \times 10^{-4} + 5 \times 10^{-4} + 4 \times 10^{-6}$ | $9 \times 10^{-3} + 6 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-6}$ |

Tabla 2. Concentración de las soluciones industriales

| ANALITO         | CONCENTRACIÓN<br>(Tayoltita) mol/l | CONCENTRACIÓN (Nukayita)<br>mol/l |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Ag              | $1.09 \times 10^{-3}$              | $8 \times 10^{-6}$                |
| Au              | $6.7 \times 10^{-6}$               | $5 \times 10^{-6}$                |
| Cu              | $1 \times 10^{-3}$                 | $8 \times 10^{-3}$                |
| CN <sup>-</sup> | 0.034                              | 0.02                              |

### 3. Resultados y discusión.

Los estudios termodinámicos (diagrama tipo Pourbaix) realizados en las dos soluciones sintéticas[7, 8], las cuales simulan las condiciones de concentración en la extracción de metales preciosos mediante el proceso de lixiviación cianurada, mostraron que: para la solución 1, figura 1 y bajo las condiciones experimentales de la solución de trabajo (pH 10), la diferencia del potencial condicional  $E''$  para el oro y la plata es de 270 mV, indicando que termodinámicamente se puede dar el depósito selectivo de Ag (I) y Au (I). Mientras que para la solución 2, figura 2, se presenta una diferencia del potencial condicional  $E''$  del par redox Au(I)/Au(0) y Ag(I)/Ag(0) es de 50 mV, este valor es menor al requerido teóricamente (180 mV) para el depósito selectivo de dos metales[9], dando lugar a la formación de un codepósito en la parte experimental. Por último, el estudio realizado en ambas soluciones muestran que, la reducción termodinámica del H<sup>+</sup> a pH básicos se presenta a potenciales menos negativos que los requeridos para reducir Au(I), Ag(I) y Cu (I), indicando que esta reacción secundaria interfiere termodinámicamente en el depósito selectivo de los metales nobles.

Por otra parte, se puede observar que en toda la escala de pH el potencial del par redox Cu(I)/Cu(0), en las 2 soluciones en estudios, se presenta a potenciales más negativos con respecto al potencial del par redox Au(I)/Au(0), Ag(I)/Ag(0); indicando así que el cobre no interfiere termodinámicamente en el depósito selectivo de oro y plata.

Es importante mencionar que no se considera la especie cianurada de  $\text{Cu}^{2+}$  en este estudio debido a que ésta no afecta al depósito de doré. La especie  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2+}$  se reduce a una especie  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ . Estudios reportados en la literatura [10] muestran que las especies cianuradas acomplejadas de  $\text{Cu}(\text{II})$  se reducen primeramente a especies cianuradas de  $\text{Cu}(\text{I})$ . Este hecho indica que para cuestiones de mostrar termodinámicamente el depósito selectivo de las especies metálicas de  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Au}^0$  y  $\text{Ag}^0$  el  $\text{Cu}(\text{II})$  no interfiere ya que éste no pasa directamente a  $\text{Cu}^0$ .

Desafortunadamente los desplazamientos de los potenciales redox no son fáciles de predecir teóricamente, por lo que 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 en ambas soluciones. Este estudio puede ser realizado mediante microelectrólisis de la solución y la determinación de la conducta electrocinética de las especies con la respectiva elección de los intervalos de potencial en los que se realiza el depósito selectivo sobre el sustrato utilizado. Los procesos de reducción y de oxidación de las soluciones sintéticas y el electrolito soporte ya han sido discutidos en secciones anteriores [11,12], de tal manera que, para este trabajo se aplicó la misma metodología para las soluciones industriales (Tayoltita y Nukayita). En la figura 3 se presenta un voltamperograma modificando el potencial de inversión en el barrido directo de potencial ( $E_{-i}$ ) de la solución industrial de Tayoltita.

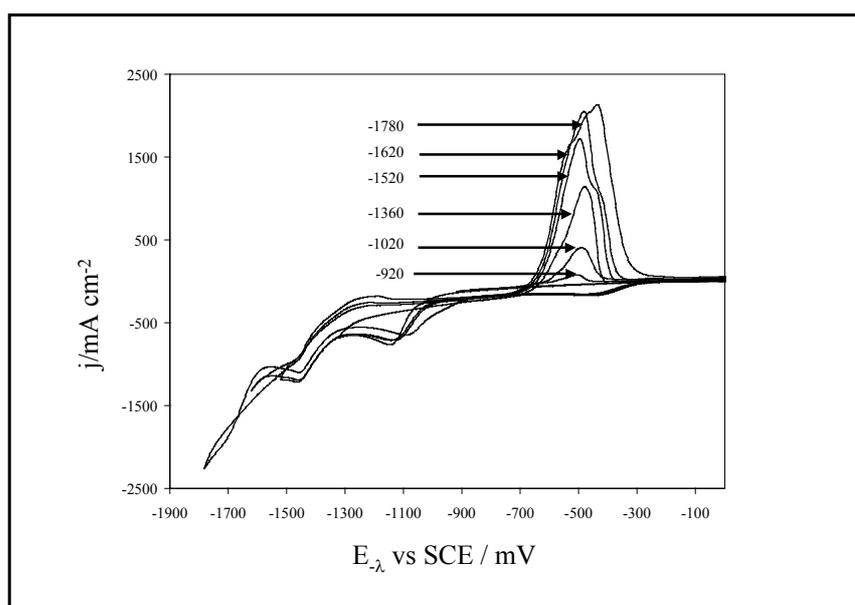


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos, obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo ( $E_{-i}$ , indicados en la figura, obtenidos sobre un electrodo de CV ( $0.07 \text{ cm}^2$ ) a  $25 \text{ mVs}^{-1}$  para la solución lixivante industrial a  $\text{pH}=10$ .

En esta figura se observa que, en los primeros potenciales de inversión (-920 a -1320 mV) la densidad de corriente asociada al pico de oxidación se incrementa y el pico se desplaza a valores más positivos. Este comportamiento se atribuye a la disolución del depósito de plata o del Doré. Hacia potenciales de inversión más negativo (-1320 a -1480 mV), la densidad de corriente aumenta y el pico de oxidación se desplaza a valores menos positivos. Este proceso está asociado a la disolución del codepósito de una segunda fase cristalográfica de plata ( $\text{Ag}''$ ) (como se verá más adelante). Por otra parte, en el intervalo de potencial de inversión (-1480 a -1780 mV) se observa que el pico de oxidación se desplaza a potenciales más positivos y la densidad de corriente se incrementa notablemente, indicando la probable disolución de la formación del codepósito de cobre.

A partir de los resultados obtenidos durante el potencial de inversión de las soluciones industriales se determinó la carga asociada a los procesos de oxidación ( $Q_a$ ), con la finalidad de identificar el intervalo de potencial en el cual se deposita Au y Ag selectivamente, por lo que a partir de los estudios de cargas anódicas, se hará una analogía de las soluciones industriales con respecto a los reportados en la literatura que antecede este trabajo [13].

En la figura 4, se muestran las curvas anódicas obtenidas de la carga asociada a los picos de oxidación  $Q_a$  en función de  $E_{\lambda}$ ; en esta gráfica se comparan las curvas  $Q_a$  vs  $E_{\lambda}$  de dos soluciones lixiviantes industriales (Tayoltita y Nukayita), curva a y b respectivamente y de una solución industrial que antecede a este trabajo, curva c [13].

Partiendo de la curva c de la figura 2 se tiene que, en el primer intervalo de potencial, la pendiente calculada es de  $m_{c1} = -0.129 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$  y fue atribuida al codepósito de Doré. Esta pendiente concuerda con la obtenida en las soluciones sintéticas de Cu-Au ( $m = -0.20 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ) y Cu-Au-Ag ( $m_{a2} = -1.24 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ) discutidas en trabajos anteriores y son asociadas al depósito de Au/CV y Doré/CV [11,12]. La segunda pendiente calculada en la curva c es de  $m_{c2} = -0.675 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$  y fue atribuida al depósito Ag/CV; este valor concuerda con los valores de las pendientes ( $-5.15$  y  $-5.07 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ) obtenidos de las soluciones sintéticas con iones Cu-Ag y solo Ag, respectivamente, que simulan las condiciones de concentración de la solución industrial de Tayoltita. Es importante mencionar que la diferencia del valor de la pendiente en un orden de magnitud de la solución de Tayoltita se debe a la concentración de iones plata en esta solución y a

que los núcleos de oro depositados (no observados en el estudio electroquímico) favorecen el depósito de este metal.

Hacia potenciales más negativos en la curva c se determinó una pendiente de  $m_{c3} = -1.27 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ , que fue atribuida al depósito de Cu/Ag. Sin embargo, en este trabajo el valor de esta pendiente  $m_{c3}$  se lo atribuimos al depósito de una segunda fase cristalográfica de plata ( $\text{Ag}''/\text{CV}$ ). Esta atribución se hace por que los valores de las pendientes son similares a las determinadas en las soluciones sintéticas ( $-10.96$  y  $-1.05 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ ) discutidas en otros trabajos [11,12] y a las soluciones industriales de Tayoltita y Nukayita ( $m_{a1}$  y  $m_{b1}$ ).

Por otra parte, el análisis de los valores de las pendientes  $m_{c2}$  y  $m_{b1}$  muestran que las altas concentraciones de cobre permiten observar los procesos de reducción y oxidación de oro y plata aunque estos se encuentren en concentraciones menores a 1 ppm.

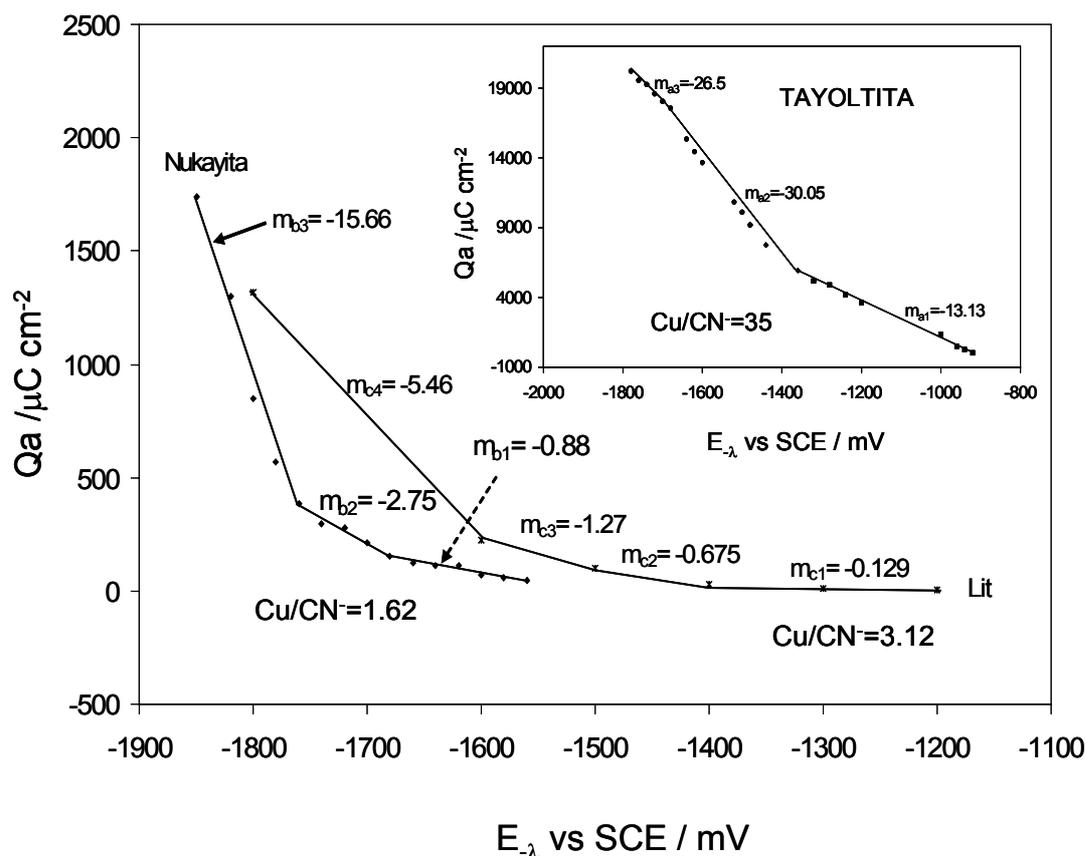


Figura 3 Variación de la carga asociada a los picos de disolución ( $Q_a$ ) en función del potencial de inversión negativo ( $E_{-\lambda}$ ), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de CV ( $0.07 \text{ cm}^2$ ) a  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , a partir de una solución: a) Industrial de Tayoltita, b) industrial de Nukayita, c) literatura que antecede este trabajo.

Finalmente se tiene una pendiente de  $m_{c2} = -5.62 \mu C cm^{-2} mV^{-1}$  y es atribuida al codepósito de Cu/Ag o al depósito masivo de cobre, de igual manera en las soluciones industriales de Tayoltita y Nukayita las pendientes calculadas hacia potenciales más catódicos son atribuidas a codepósitos de Cu/Ag'' o al depósito masivo de cobre.

Además, en la figura 2 se observa que el potencial de depósito de la plata se desplaza a valores menos negativos conforme la concentración de los iones Ag es más grande en la solución lixivante de cianuros cumpliendo con la ley de Nernst.

Los estudios voltamperométricos realizados en este trabajo y los que lo anteceden [11,12,14] muestran que la concentración de cobre juega un papel importante para determinar el depósito selectivo de Doré; de tal manera que el no observar la presencia Au en las soluciones industriales de este trabajo a pesar de que éste está en el mismo orden de magnitud de la solución que antecede a esta investigación [13] se debe a que los altos contenidos de Cu son los que permiten determinar el depósito selectivo de este metal.

En la figura 2, también se aprecia que conforme la relación de  $CN^-/Cu$  disminuye los potenciales donde inician los depósitos selectivos de los metales preciosos se desplaza a potenciales más negativos. Así como el codepósito de Cu/doré, a pesar de que la concentración de cobre es de diferente magnitud en las tres soluciones industriales. Este comportamiento indica que la concentración de cianuro también juega un papel importante en depósito selectivo. Sin embargo, se requieren de más estudios de relación  $CN^-/Cu$  para comprobar el planteamiento del comportamiento de la relación  $CN^-/Cu$  en el depósitos selectivos de dore.

#### 4. Conclusiones.

En este trabajo de investigación, se utilizó una estrategia experimental previamente establecida [13] para determinar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de plata y oro sin la presencia de cobre. Esta estrategia consiste en un estudio de especiación química y de una metodología del análisis de cargas anódicas respecto al potencial de inversión catódica. Con esta estrategia fue posible concluir que:

1. El estudio termodinámico realizado en ambas soluciones mostraron que la reducción termodinámica del  $H^+$  a pH básicos se presenta a potenciales menos negativos con respecto al potencial del par redox  $Au(I)/Au(0)$ ,  $Ag(I)/Ag(0)$ ,

indicando que esta reacción secundaria interfiere termodinámicamente en el depósito selectivo de los metales nobles. Además que el par redox Cu(I)/Cu(0) en las 2 soluciones, se presenta a potenciales más negativos indicando así que el cobre no interfiere termodinámicamente en el depósito selectivo de oro y plata.

2. El valor de la pendiente  $m_{c3}$  que antecede que este trabajo y los obtenidos de las soluciones industriales ( $m_{bl}$  y  $m_{al}$ ) se atribuyeron al depósito de  $Ag^+/CV$ .
3. Los núcleos de oro depositados (no observados en el estudio electroquímico) favorecen el depósito de plata además de la alta concentración de este ión presente en las soluciones.
4. Las altas concentraciones de cobre permiten observar los procesos de reducción y oxidación de oro y plata aunque estos se encuentren en concentraciones menores a 1 ppm.
5. Es conveniente emplear la metodología del análisis de la carga anódica ( $Q_a$ ) para obtener el intervalo de potencial donde se realiza el depósito selectivo de los metales preciosos.
6. A partir de la analogía realizada en la solución que antecede este trabajo y de las soluciones industriales aquí estudiadas, se aprecia que conforme la relación de  $CN^-/Cu$  disminuye los potenciales donde inician los depósitos selectivos de los metales preciosos se desplazan a potenciales más catódicos; de tal manera que se requiere de más estudios de la relación  $CN^-/Cu$  para comprobar la influencia observada en este trabajo de investigación

## 5. Referencias.

1. Roel Cruz G., Tesis de Doctorado en Ciencias, UAM-I, México, 2000.
2. Guilber J.M. t, Park C.F, , (1986)., Freeman (USA).
3. Waterman B., Olson F.A. and Andersen T.N, in S. Srinivasan, R. Woods and P. E. Richardson (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing I*, Electrochem. Soc. Pennington (1984)
4. Reyes Cruz V. E., Oropeza M. T., González I. and Ponce de León C., *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) .



5. Reyes Cruz V. E., Ponce de León C., González I. and Oropeza M. T., Elsevier Science, *Hidrometallurgy* 65 (2002).
6. Stavart A., Leroy C. and Van Lierde A, *Minerals Engineering* 12 (1999).
7. Ringbom A., *Complexation in Analytical Chemistry* Wiley-Interscience, New York (1963).
8. Rojas A., Trejo G. and Ramírez M. T., *Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico*, Ed. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D. F. (1993).
9. Jha M. C., *The First International Symposium on Precious Metals Recovery*. Reno Nevada (1984).
10. Reyes Cruz V. E., González I and Oropeza M. T , *J. Solid State Electrochem* (2005) 9: p. 566-573.
11. XX Congreso Nacional de Electroquímica y V Congreso Anual de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, mayo 2005, Hacienda Vista Hermosa, Morelos.
12. XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica- SIBAE 2006, abril 2006, La Plata Argentina.
13. Reyes Cruz V. E., (2002), Tesis de Doctorado, UAM-I.
14. García Hernández V., (2006), Tesis de Licenciatura, UAEH.

