



# XIV Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva



Abril 28-30 2004 Pachuca, Hgo.

# **INFLUENCIA DEL ÁREA, EL POTENCIAL Y LA VELOCIDAD LINEAL DE FLUJO EN LA RECUPERACIÓN SELECTIVA DE “DORE” (ORO Y PLATA) PROVIENTE DE UNA SOLUCIÓN LIXIVIANTE DE CIANUROS EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO FM01-LC.**

**VICTOR E. REYES CRUZ<sup>1</sup>, I. GONZÁLEZ<sup>2</sup> Y M.T. OROPEZA<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Centro de Investigación de Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Pachuca Hidalgo, México, CP 42076, Centro de Investigación de Materiales y Metalurgia, Tel. 01771-717200 Ext. 6713, Fax 6730. e-mail: vreyes@uaeh.reduaeh.mx y reyesacruz16@yahoo.com

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Av. Michoacán y la Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, D. F., México C.P. 09340 Tel. 0155- 5804 46 71, e-mail: igm@xanum.uam.mx

## **RESUMEN**

Actualmente, la industria hidrometalúrgica 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; lo que provoca la presencia de cobre en el producto final, disminuyendo así el valor de los metales preciosos recuperados. En un trabajo previo (1) se hicieron estudios fundamentales de la recuperación selectiva de oro y plata, así como el uso de un reactor electroquímico FM01-LC, obteniendo resultados preliminares de esta aplicación. En este trabajo de investigación se estudia la influencia del potencial, el área, la velocidad lineal de flujo y la densidad de corriente en el depósito selectivo de Au-Ag partiendo de los resultados del trabajo previo.

## **ABSTRACT**

Hydrometalurgy industry, nowadays, fronts with the metal recovery from ores with very low contents of gold and silver and with high contents of copper, provoking copper content in the final product and diminishing the value of the precious metals. In a previous work (1) fundamental studies of the selective recovery of gold and silver, were carried out as the use of an electrochemical reactor FM01-LC. Preliminary results were obtained from this application. In this work the influence of the potential, the area and linear flow velocity in the selective deposit of Au-Ag, are studied, starting from the previous results.

## **INTRODUCCIÓN**

Los minerales con altos valores de oro y plata (100 g ton<sup>-1</sup> de oro y 12000 g ton<sup>-1</sup> de plata) son de gran importancia en la industria extractiva. Sin

embargo, debido al empobrecimiento de estos minerales las soluciones resultantes provenientes de los procesos de lixiviación tienen concentraciones bajas de metales preciosos (concentraciones de oro y plata en el orden de 1-5 ppm) y altos contenidos de otros iones metálicos, como el cobre. Por esta razón, la recuperación de oro y plata se vuelve una práctica difícil.

El depósito electroquímico 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 (3-4). Sin embargo, la recuperación electroquímica de Au(I) y Ag(I) presentes en una misma solución cianurada con un alto contenido de Cu(I) ha recibido poca atención. Por otra parte, los métodos tradicionales hidrometalúrgicos, usados para recuperar oro y plata de estas últimas soluciones lixiviantes representan un aumento en el costo de inversión para la industria hidrometalúrgica, debido a que involucran un número mayor de etapas de proceso. Este hecho, hace que el desarrollo de una tecnología eficiente para separar oro y plata de soluciones lixiviantes con alto contenido de cobre, sea especialmente atractiva.

En los estudios previos a este trabajo (1-2) se encontró que se puede depositar selectivamente el oro y la plata sin el depósito de cobre, además se ha propuesto (5) el uso de un reactor electroquímico FM01-LC con un electrodo 3D\*. En este trabajo, se parte de los resultados de los estudios previos (1,2,5) donde se supone que el VC es muy similar a Carbón Vítreo Reticulado (RVC) así como lo hace Sosa en (13), por lo que esta configuración resulta ser una buena alternativa para recuperar selectivamente oro y plata. De esta forma, se plantea realizar una optimización del sistema determinando la influencia del potencial, el área y la velocidad lineal de flujo en el reactor FM01-LC. Finalmente, se evalúa la eficiencia de corriente en el reactor en la recuperación de Dore a partir de la solución lixiviante industrial.

## 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 lixiviante industrial ( $5 \times 10^{-6} \text{M Au(I)}$ ,  $3 \times 10^{-5} \text{M Ag(I)}$  y  $8 \times 10^{-3} \text{M Cu(I)}$ ) en un reactor electroquímico tipo prensa, FM01-LC, donde el compartimento catódico y anódico están separados por medio de una membrana catiónica de Nafion NX550. En el compartimento catódico se utilizaron electrodos de Carbón

---

\*algunos investigadores (6-12) mostraron que el uso de electrodos tridimensionales (3D) mejora la transformación electroquímica cuando la solución electroactiva está diluida y el transporte de masa es la etapa que limita la cinética del depósito electroquímico

Vítreo Reticulado (RVC) de 30ppi, 60ppi y 80ppi de la 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). En el compartimento anódico se utilizó un electrodo de Acero Inoxidable A304. Para el funcionamiento de este reactor electroquímico se diseñó y construyó un sistema hidráulico que permite trabajar las soluciones cianuradas de forma segura (figura 1). Se usaron dos bombas centrífugas marca Cole Palmer para mantener la recirculación constante de la solución lixiviante industrial del cátodo (en el rango de  $0.12$  to  $0.54 \text{ m s}^{-1}$ ) y la solución cianurada de cobre del ánodo ( $0.76 \text{ m s}^{-1}$ ).

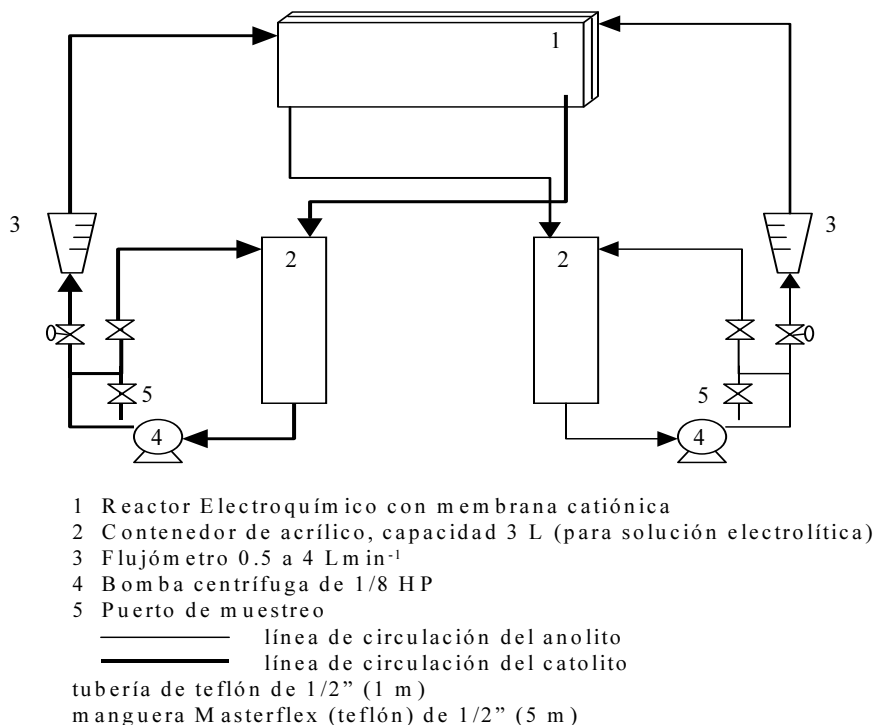


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema hidráulico del proceso de electroelectrólisis de la recuperación selectiva de oro y plata a partir de baños lixiviantes de cianuro.

La variación de la concentración  $\text{Au(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$  y  $\text{Cu(I)}$  durante la electrólisis fue determinada por espectroscopia adsorción de atómica en un equipo Varian modelo SpectrAA-20.

Los experimentos de electrólisis se de desarrollaron a potencial controlado en el rango de  $-1250 \text{ mV}$  to  $-1500 \text{ mV}$  vs. SCE sobre los diferentes electrodos de RVC.

En la realización de las electrólisis se utilizó un potencióstato 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. Las técnicas utilizadas en el PARC 273 se manejan a través del software M270 de la misma compañía.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Variación del potencial sobre el RVC

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

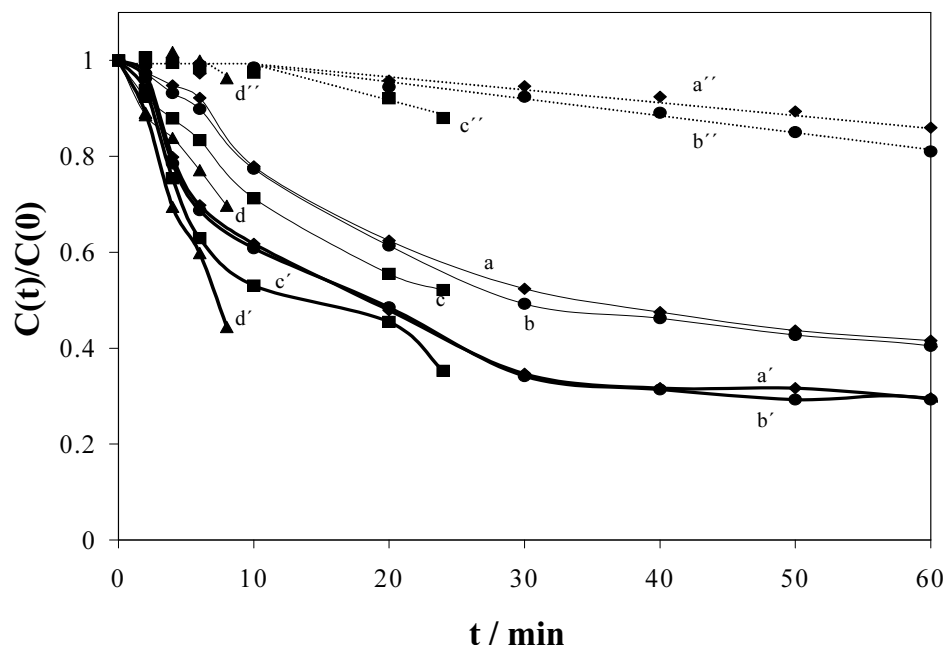


Figura 2 Variación de las concentraciones normalizadas (con respecto a la concentración inicial: 500 ppm de Cu, 3.2 ppm de Ag, 1 ppm de Au) de las especies químicas de plata, oro y cobre presentes en la solución de lixiviación industrial, en función del tiempo de electrólisis. Perfil de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (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 ppi (área  $752\text{cm}^2$ ) y una velocidad del católito de  $0.1935\text{ms}^{-1}$ .

En la figura 2 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 -1300 mV (figuras 2 curvas a, b, a' y b'), lo cual se atribuye a los procesos de nucleación del oro y la plata predichos en los estudios de la solución lixivante industrial que anteceden a este trabajo (1-2); mientras que en los potenciales de -1400 y -1500 mV, 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 2 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 mayor que la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  cuando se impone el mismo sobrepotencial de depósito al electrodo de RVC ( $E_{\text{impuesto}} - E'''$ ); indicando que el sobrepotencial de cristalización juega un papel muy importante en estos medios. 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 2 curvas a'', b'' y c'') y sólo para los primeros 6 minutos, cuando el potencial impuesto es de -1500 mV (figura 2 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 (1-2) 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 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 el codeposito Au-Ag (DORE), 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 codeposito Au-Ag (-1500mV).

La tabla I 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 I 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 codeposito 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 codeposito de Au-Ag. 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 I. Influencia del potencial impuesto en la recuperación de oro y plata. La electrólisis fue desarrollada utilizando un electrodo de RVC de 60ppi (con área de 752cm<sup>2</sup>) y una velocidad de flujo lineal del católito de 0.1935 ms<sup>-1</sup>. El tiempo de electrólisis es el máximo en donde la concentración de Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup> no cambia.

Potencial mV vs. SEC	Tiempo de electrólisis min.	% de recuperación de Au de la solución	% de recuperación de Ag de la solución	Relación Ag/Au
-1250	10	22	38	1.73
-1300	10	23	39	1.70
-1400	10	29	47	1.62
-1500	6	23	40	1.74

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 (Ag/Au), 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 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> y Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> han sido modificadas de tal forma que el Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup> comienza a depositarse (ver más adelante) y por ello, el depósito selectivo de oro y plata depende del tiempo de electrólisis.

### ***Variación del área del RVC***

Una de las variables importantes a conocer, para poder 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 3 muestra el cambio de la concentración normalizada de Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (líneas continuas delgadas, a, b y c), Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (líneas continuas gruesas, a', b' y c') y Cu(CN)<sub>4</sub><sup>-3</sup> (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 ppi (área 409 cm<sup>2</sup>, figura 3 curvas a, a' y a''), 60 ppi (área 752 cm<sup>2</sup>, figura 3 curvas b, b' y b'') y 80ppi (área 1124 cm<sup>2</sup>, figura 3 curvas c, c' y c''), con una velocidad de flujo lineal del electrolito de 0.1935 ms<sup>-1</sup>.

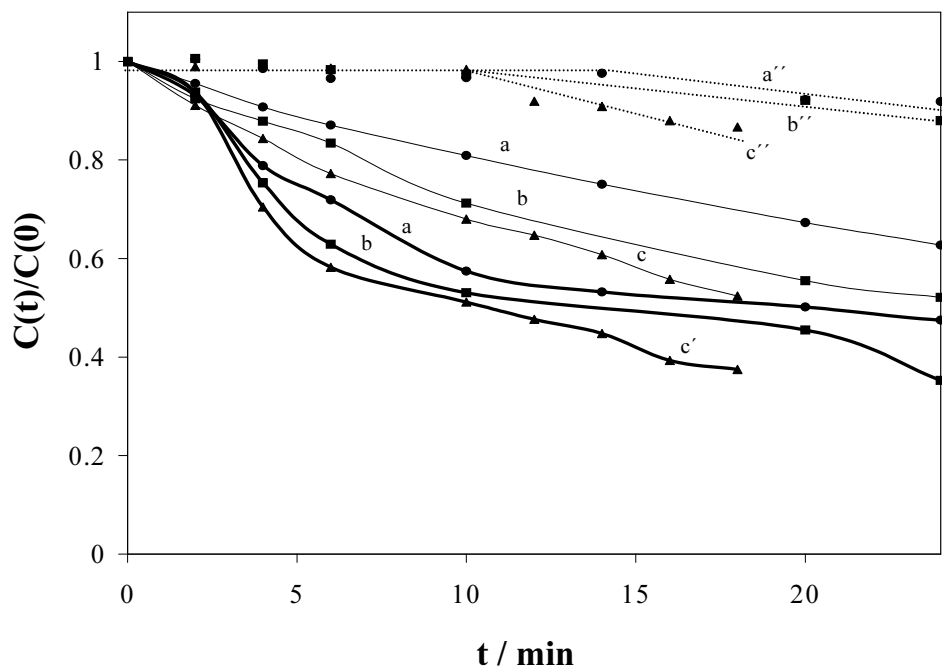


Figura 3 Variación de las concentraciones normalizadas (con respecto a la concentración inicial: 500 ppm de Cu, 3.2 ppm de Ag, 1 ppm de Au) de las especies químicas de plata, oro y cobre presentes en la solución de lixiviación industrial, en función del tiempo de electrólisis, cuando se impone un potencial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

En la figura 3 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 3 curvas a, b y c, para el oro y 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 80 ppi 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 ppi (área  $752$  y  $1124 \text{ cm}^2$  respectivamente) se mantiene constante durante los primeros 10 minutos (figura 3 curvas b'' y c'') y después de este tiempo se observa una disminución de éste con respecto al tiempo de electrólisis.

En la tabla II 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. En la tabla 2 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. 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  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  el DORE.

Tabla II Influencia del área en la recuperación de oro y plata y la eficiencia de corriente  $\phi^e$ . La electrólisis fue desarrollada a un potencial de -1400 mV vs SCE y una velocidad de flujo lineal del cátolito de  $0.1935 \text{ ms}^{-1}$ . El tiempo de electrólisis es el máximo donde la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  no cambia.

Electrodo de RVC ppi	Área $\text{m}^2$	Tiempo de Electrólisis min.	% Recuperación de Au	$\phi^e$ del Au / %	% Recuperación de Ag	$\phi^e$ de la Ag / %	Relación Ag/Au
30	0.0409	14	25	0.152	47	1.8	1.88
60	0.0752	10	29	0.137	47	1.5	1.62
80	0.1124	10	32	0.098	49	1.02	1.5

Considerando que las concentraciones de las especies electroactivas de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , en la solución lixivante 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.

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 60ppi de  $407\text{cm}^2$  (similar al área del electrodo de 30ppi utiliza anteriormente de  $409\text{cm}^2$ ) y un tiempo de electrólisis de 10 minutos donde la concentración normalizada de cobre es constante. El área más pequeña del electrodo de 60 ppi permitirá determinar el efecto de las condiciones hidrodinámicas en la recuperación de oro y plata.

### **Variación de la velocidad lineal de flujo**

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 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  $60\text{ppi}$  (área  $407\text{ cm}^2$ ) y se realiza la variación de la velocidad lineal de flujo de la solución lixiviante 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.

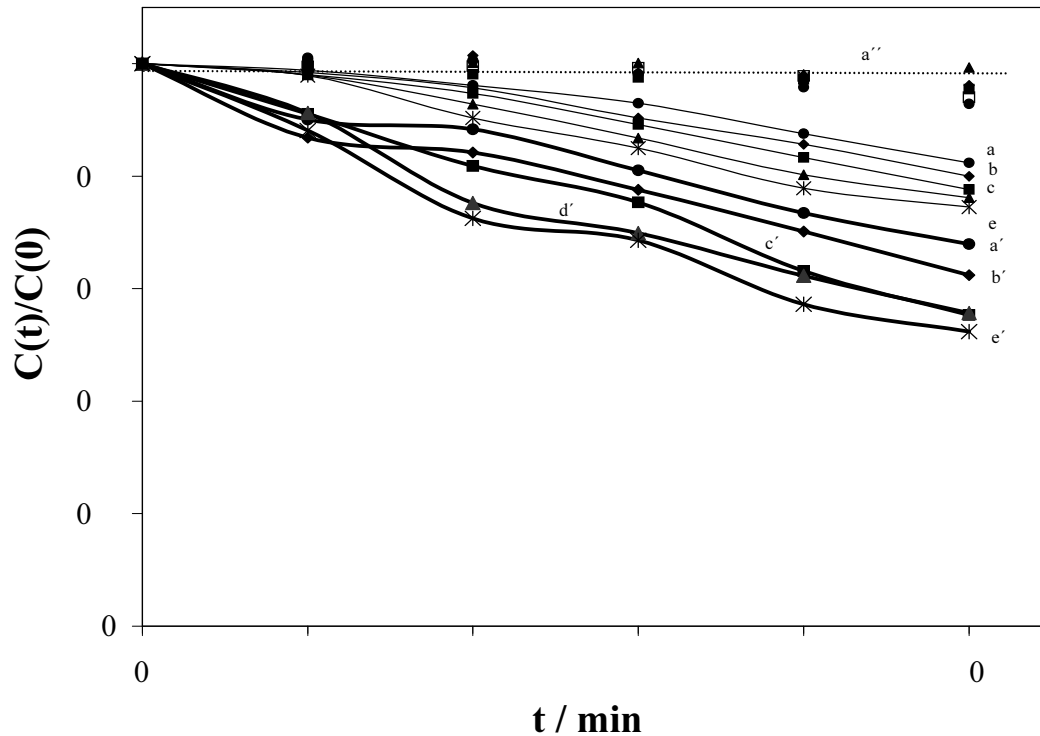


Figura 4. Variación de las concentraciones normalizadas (con respecto a la concentración inicial:  $500\text{ppm}$  de  $\text{Cu}$ ,  $3.2\text{ppm}$  de  $\text{Ag}$ ,  $1\text{ppm}$  de  $\text{Au}$ ) de las especies químicas de plata, oro y cobre presentes en la solución de lixiviación industrial, en función del tiempo de electrólisis. Cuando se impone un potencial de  $-1400\text{mV}$  vs SCE sobre un electrodo de RVC de  $60\text{ppi}$  (área de  $407\text{cm}^2$ ). 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 velocidades lineales de flujo:  $0.12\text{ ms}^{-1}$  (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'').

En la figura 4 se observa que la concentración normalizada de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  para un mismo tiempo de electrólisis disminuye conforme la velocidad de flujo lineal se incrementa (figura 4 curvas a, b, c, d y e), mientras que la concentración normalizada de  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$  se mantiene prácticamente constante durante el tiempo de electrólisis considerado en esta parte del estudio ( $t=10$  minutos, figura 4 curva a''). La concentración normalizada de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , 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 curvas a', b', c', d' y e'). Por otra parte, en la figura se observa que para las velocidades lineales de flujo de  $0.12\text{ ms}^{-1}$  y  $0.27\text{ ms}^{-1}$ , la disminución de la concentración normalizada de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  prácticamente no cambia en el intervalo de tiempo de electrólisis

de 2 a 4 minutos (figura 4 curvas a' y b'), presentando de esta forma zonas estancadas, las cuales tienden a desaparecer al incrementarse la velocidad lineal de flujo.

Tabla III Influencia de la velocidad lineal de flujo en la recuperación de oro y plata y la eficiencia de corriente  $\phi^e$ . La electrólisis fue desarrollada en un potencial de -1400 mV vs SCE sobre un electrodo de RVC de 60 ppi (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.

Velocidad lineal de flujo $v / m s^{-1}$	% de recuperación de Au	$\phi^e$ del Au / %	% de recuperación de Ag	$\phi^e$ de la Ag / %	Relación Ag/Au
0.12	18	0.211	32	2.37	1.8
0.27	20	0.186	38	2.14	1.
0.	22	0.192	45	2.56	
0.48	24	0.172	44	2.17	1.8
0.54	26	0.199	48	2.99	1.

En la tabla III 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 60ppi con un área de 407cm<sup>2</sup>, durante un tiempo de electrólisis de 10 minutos. En la tabla 3 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 lixiviante industrial influyen de manera más importante, en la recuperación de este metal, que el área electroactiva. 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 (del orden de 1.9).

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 ppi y 60 ppi con áreas muy similares (409cm<sup>2</sup> y 407 cm<sup>2</sup> respectivamente) y el mismo flujo volumétrico de 1.5 lmin<sup>-1</sup>, pero diferentes velocidades lineales de flujo: 0.1935ms<sup>-1</sup>, para el RVC de 30ppi y 0.36ms<sup>-1</sup>, para el RVC de 60 ppi.

Al comparar los porcentajes de recuperación de oro y plata, en los electrodos de 30 (de la sección de la variación del área) y 60 ppi, se observa en el electrodo de 60 ppi 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).

### ***Evaluación de la eficiencia de corriente ( $\phi^e$ ) asociadas con el reactor FM01-LC.***

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  $v$  son mostrados en las tablas 2 y 3 y son calculados a través de la ecuación 1.

$$\phi^e = q_{nec}/q_T \quad [1]$$

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.

En la tabla II 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 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  $v$ , 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.

En la tabla III 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 3 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 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 (3) 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.

## CONCLUSIONES

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. Se puede establecer que a tiempos de electrólisis menores a 6 minutos, la predicción realizada a través de los estudios voltamperométricos que anteceden a este trabajo (1-2) sobre el electrodo de VC 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 lixiviante 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 (Doré). Sin embargo, existe una dependencia del depósito simultáneo de oro y plata sin que el cobre se deposite sobre el electrodo de RVC, con respecto a la relación del depósito promedio del porcentaje de Ag/Au menor a 1.7.

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, relación Ag/Au)) 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.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud a CONACyT (proyecto 32539-T) y a Servicios Industriales Peñoles (Monterrey, México) por financiar este trabajo. V. Reyes-Cruz agradece a CONAyT y Servicios Industriales Peñoles (Monterrey, México) por su beca de Doctorado.

### BIBLIOGRAFIA

1. V. E. Reyes, M. T. Oropeza, I. González and C. Ponce de León, "Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions", *Hydrometallurgy* **65** (2002)187
2. 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.
3. A. Stavart, C. Leroy and A. Van Lierde, "Potential use of carbon felt in gold hydrometallurgy", *Minerals Engineering* **12** (1999) 545.
4. V. E. 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).
5. V. E. Reyes, M. T. Oropeza and I. González, "Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a FM01-LC reactor with RVC cathode. Mass transport phenomena", Sometido a la *Electrochimica Acta*, (Nov. 2003).
6. 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.
7. 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.
8. *Electrochemistry for a Cleaner Environment*, Edited by David Genders and Norman Einberg. The Electrosynthesis co. Inc. East Amherst, New York (1992), p70.
9. 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.

10. F. C. Walsh, A First Course in Electrochemical Engineering, The Electrochemical Consultancy, England, (1993), p148, p 189.
11. Gilberto Carreño Aguilera, Tesis en Química "Caracterización de una Celda Electroquímica de Flujo Cruzado con Cátodo de Carbón Vítreo Reticulado en la Eliminación y Recuperación de Metales Pesados", UAM-I, México, (1996).
12. 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.
13. 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.