



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

*“Evaluación Electroquímica Fundamental del Depósito
Selectivo de Doré, Proveniente de Soluciones de la
Industria Minera”*

Trabajo De Investigación

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA:

VERÓNICA GARCÍA HERNÁNDEZ.

ASESOR: DR. VICTOR ESTEBAN REYES CRUZ.

INDICE

Lista de gráficas	i
Lista de figuras	iv
Lista de tablas	iv
Resumen	v
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	5
1.1.- Procesos hidrometalúrgicos para la extracción de metales preciosos.	6
1.2.- Procesos de separación para la obtención de metales preciosos.	8
1.2.2.- Separación líquido/sólido.	9
1.2.3.- Separación de cobre.	10
1.2.4.- Adsorción en carbón activado.	11
1.2.5.- Resinas de Intercambio iónico.	11
1.2.6.- Cementación.	12
1.2.7.- Electrólisis.	13
1.3.- Antecedentes de los estudios electroquímicos de depósito de metales preciosos en soluciones industriales de lixiviación.	15
CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
2.1.- Estudio Termodinámico de las soluciones sintéticas.	19
2.2.- Estudio oltamperométrico	19
2.2.2. Análisis de Cargas Anódicas.	24
CAPÍTULO 3. ESTUDIO DE ESPECIACIÓN QUÍMICA PARA EL SISTEMA	
Ag-Au-Cu-CN.	24
3.1.- Introducción	24
3.2.- Estudio de especiación química para la solución sintética 1 empleada para la validación de la metodología de análisis de cargas anódicas.	24
3.3.- Estudio de especiación química para la solución sintética 2 empleada para la validación de la metodología de análisis de cargas anódicas.	27

CAPITULO 4. DEPÓSITO SELECTIVO DE “DORÉ” EN SOLUCIONES SINTÉTICAS Y SOLUCIONES INDUSTRIALES.	30
4.1.- Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas sintéticas de Ag(I)-Cu(I), Au(I)-Cu(I) y Au(I)-Ag(I)-Cu(I).	30
4.1.1.- Estudio voltamperométrico del sistema Ag(I) y Cu(I).	31
4.1.1.1.- Influencia del potencial de inversión (E_{-i}) durante el barrido catódico.	33
4.1.2.- Estudio voltamperométrico del sistema Au(I) y Cu(I).	37
4.1.3.- Estudio voltamperométrico del sistema Au(I), Ag(I) y Cu(I).	39
4.1.3.1.- Influencia del potencial de inversión (E_{-i}) durante el barrido catódico.	41
4.2.- Estudio voltamperométrico de una solución industrial proveniente de Tayoltita.	46
4.2.1.- Influencia del potencial de inversión (E_{-i}) durante el barrido catódico.	49
4.3.- Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas del sistema Ag(I)-Cu(I), Au(I) - Cu(I) y Ag(I) - Au(I) - Cu(I) que simulan los valores provenientes de Nukayita.	53
4.3.1.- Estudio voltamperométrico del sistema Ag(I) - Cu(I) y Au (I) – Cu(I).	53
4.3.1.1.- Estudio de cargas anódicas.	56
4.3.2.- Estudio voltamperométrico del sistema Au(I) - Ag(I) - Cu(I) y solución industrial Nukayita.	58
4.3.2.1.- Estudio de cargas anódicas.	60
4.4.- Estudio de cargas anódicas de las soluciones industriales.	62
CONCLUSIONES	65
REFERENCIAS	68
ANEXO A. Estudio de especiación de soluciones preparadas	72
ANEXO B. Voltamperometría	81
ANEXO C Evaluación de las cargas Q_a asociadas a los picos de oxidación.	83

LISTA DE GRÁFICAS.

Gráfica		pág.
3.2.1	Diagrama tipo Pourbaix de las especies soluble e insolubles para el par redox Au(I)/Au^0 , Ag(I)/Ag^0 y Cu(I)/Cu^0 . Este diagrama se construyó con las constantes termodinámicas reportadas en la literatura y considerando constantes las concentraciones de 0.035M CN^- , $5 \times 10^{-4}\text{M Ag(I)}$, $4 \times 10^{-6}\text{M Au(I)}$ y $8 \times 10^{-4}\text{M Cu(I)}$. Además se incluye el comportamiento del sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}$ (línea punteada).	26
3.3.1	Diagrama tipo Pourbaix de las especies soluble e insolubles para el par redox Au(I)/Au^0 , Ag(I)/Ag^0 y Cu(I)/Cu^0 . Las concentraciones son: 0.0173M CN^- , $6 \times 10^{-6}\text{M Ag(I)}$, $4 \times 10^{-6}\text{M Au(I)}$ y $9 \times 10^{-3}\text{M Cu(I)}$. Además se incluye el comportamiento del sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}$ (línea punteada).	28
4.1.1	Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.035M CN^- , $\text{pH}=10$) sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mVs^{-1} . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b) $\text{Ag(CN)}_2^- 5 \times 10^{-4}\text{M}$, (c) $\text{Cu(CN)}_4^{3-} 8 \times 10^{-4}\text{M}$ y (d) $\text{Ag(CN)}_2^- 5 \times 10^{-4}\text{M}$ con $\text{Cu(CN)}_4^{3-} 8 \times 10^{-4}\text{M}$. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{-400\mu\text{Acm}^{-2}}$.	32
4.1.2.	Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo para soluciones cianuradas de plata 0.035M CN^- , $\text{Ag(CN)}_2^- 5 \times 10^{-4}\text{M}$ a $\text{pH}=10$: en ausencia de cobre.	34
4.1.3	Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo para una solución cianurada (0.035M) con $\text{Ag(CN)}_2^- 5 \times 10^{-4}\text{M}$ y $\text{Cu(CN)}_4^{3-} 8 \times 10^{-4}\text{M}$ a $\text{pH}=10$.	35
4.1.4.	Variación de la carga asociada a los picos de disolución de plata (Q_a) en función del potencial de inversión negativo (E_{λ}), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mV s^{-1} , a partir de una solución que contiene 0.035M CN^- y $\text{Ag(CN)}_3^{2-} 5 \times 10^{-4}\text{M}$ (a) en ausencia de cobre y (b) en presencia de $\text{Cu(CN)}_4^{3-} 8 \times 10^{-4}\text{M}$.	36

- 4.1.5 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.035M CN^- , $\text{pH}=10$) sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mVs^{-1} . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b) $4 \times 10^{-6}\text{ M}$, (c) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 8 \times 10^{-4}\text{ M}$ y (d) $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6}\text{ M}$ con $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 8 \times 10^{-4}\text{ M}$. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{200\mu\text{Acm}^{-2}}$. 38
- 4.1.6 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.035M CN^- , $\text{pH}=10$). Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b) $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6}\text{ M}$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4}\text{ M}$, (c) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 8 \times 10^{-4}\text{ M}$ - $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6}\text{ M}$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4}\text{ M}$. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{400\mu\text{Acm}^{-2}}$. 40
- 4.1.7. Voltamperogramas cíclicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo (E_λ), para soluciones cianuradas de 0.035 M CN^- , $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4}\text{ M}$ y $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6}\text{ M}$ a $\text{pH}=10$. 42
- 4.1.8. Voltamperogramas cíclicos, obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo (E_λ), para soluciones cianuradas de 0.035M CN^- , $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4}\text{ M}$ - $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6}\text{ M}$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 8 \times 10^{-4}\text{ M}$ a $\text{pH}=10$. 43
- 4.1.9. Variación de la carga asociada a los picos de disolución de plata (Q_a) en función del potencial de inversión negativo (E_λ), a partir de una solución que contiene 0.035 M CN^- : $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4}\text{ M}$ (a), $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4}\text{ M}$ - $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 8 \times 10^{-4}\text{ M}$ (b), $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4}\text{ M}$ - $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6}\text{ M}$ (c) y $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4}\text{ M}$ - $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6}\text{ M}$ - $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 8 \times 10^{-4}\text{ M}$ (d). 44
- 4.2.1 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.035M CN^- , $\text{pH}=10$) sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mVs^{-1} . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 8 \times 10^{-4}\text{ M}$ - $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6}\text{ M}$ - $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4}\text{ M}$ y (c) solución industrial. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{400\mu\text{Acm}^{-2}}$. 47

- 4.2.2. Voltamperogramas cíclicos, obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo (E_{λ}), indicados en la figura, obtenidos sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mVs^{-1} para la solución lixiviante industrial a $\text{pH}=10$. 49
- 4.2.3. Variación de la carga asociada a los picos de disolución de plata (Q_a) en función del potencial de inversión negativo (E_{λ}), a partir de una solución sintética que contiene 0.035 M CN^- , $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 8 \times 10^{-4}$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2} 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6} \text{ M}$ (a) y una solución industrial (b). 50
- 4.2.4. Vista parcial de voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo (E_{λ}), indicados en la figura, obtenidos sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mVs^{-1} para soluciones cianuradas: a) $4.87 \times 10^{-4} \text{ M Ag(I)}$;.b) disolución de plata. 52
- 4.3.1 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.017 M CN^- , $\text{pH}=10$) sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mVs^{-1} . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 9 \times 10^{-3} \text{ M}$, c) $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 6 \times 10^{-6} \text{ M}$ - $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 9 \times 10^{-3} \text{ M}$ y d) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 9 \times 10^{-3}$ - $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6} \text{ M}$. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{-200} \mu \text{Acm}^{-2}$. 54
- 4.3.2. Variación de la carga asociada a los picos de disolución de plata y del oro (Q_a) en función del potencial de inversión negativo (E_{λ}), a partir de una solución que contiene 0.017 M CN^- : a) $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 6 \times 10^{-6} \text{ M}$ - $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 9 \times 10^{-3} \text{ M}$ y b) $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6} \text{ M}$, - $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 9 \times 10^{-3} \text{ M}$. 57
- 4.3.3 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.017 M CN^- , $\text{pH}=10$) donde se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: a) $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6} \text{ M}$, - $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 9 \times 10^{-3}$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 6 \times 10^{-6} \text{ M}$ y b) solución industrial. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{-400} \mu \text{Acm}^{-2}$. 59
- 4.3.4. Variación de la carga asociada a los picos de disolución (Q_a) en función del potencial de inversión negativo (E_{λ}), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mV s^{-1} , a partir de una solución 0.017 M CN^- a $\text{pH} 10$ que contiene:

	a) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 4×10^{-6} M con $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 6×10^{-6} M en presencia de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 9×10^{-3} M, b) Solución industrial.	61
4.4.1.	Variación de la carga asociada a los picos de disolución (Qa) en función del potencial de inversión negativo (E_{-l}), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de CV (0.07cm^2) a 25 mV s^{-1} , a partir de una solución: a) Industrial de Tayoltita, b) industrial de Nukayita, c) literatura que antecede este trabajo.	63

LISTA DE TABLAS.

Tabla	Título	Pag.
2.1	Soluciones sintéticas empleadas, para la validación de la metodología.	21
2.2	Concentración de las soluciones industriales.	22
4.5.1	Concentración de las soluciones	64

LISTA DE FIGURAS.

Figura	Título de la Figura	Pag.
1.2.1	Etapas del proceso de recuperación de oro y plata a partir de baños de lixiviación con cianuros en presencia del ión interferente de cobre (I).	9
2.1	Estructura del desarrollo experimental.	18
2.2	Celda típica de 3 electrodos.	20
B.1	(a) Esquema del cambio controlado del potencial con respecto al tiempo. (b) Cambio registrado de la corriente con respecto al tiempo en una voltamperometría de barrido lineal.	81
B.2	(a) Esquema del cambio de potencial con respecto al tiempo en una voltamperometría cíclica. (b) Respuesta típica del cambio de corriente con respecto al potencial en una voltamperometría, cíclica.	82
C.1	Evaluación de la carga Qa asociada a los picos de oxidación. La línea continua gruesa es la línea base y las líneas punteadas representan el intervalo de potencial donde se integra la carga Qa.	84

RESUMEN

Debido a la explotación de minerales preciosos (oro y plata) en México por casi cinco siglos, los minerales ricos (con altas concentraciones del metal de interés económico) han sido agotados; actualmente los depósitos que se trabajan son de muy bajo contenido en metales base, constituyendo sólo el 5 % del valor mineral. El principal problema que presenta la industria hidrometalúrgica es la presencia de altos contenidos de cobre en la recuperación de los metales preciosos; lo que representa un aumento en el costo de inversión debido a que involucran un número mayor de etapas en el proceso (separaciones previas), antes de llevar a cabo la cementación.

En un trabajo previo [1] se estableció una metodología sistemática electroquímica para la realización de depósitos selectivos de oro y plata. Sin embargo en este trabajo no consideran soluciones con altos y bajos contenidos de cobre y/o altos contenidos de plata, por lo que se requieren de más estudios fundamentales que aporten al conocimiento para establecer el intervalo de potencial del depósito selectivo de doré (codepósito de Ag-Au) y que permita utilizar la electrólisis justo después del proceso de lixiviación de minerales.

En este trabajo de investigación se aborda la problemática antes mencionada mediante un estudio fundamental 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 (8×10^{-4} y 9×10^{-3} M) en el depósito de metales preciosos. Además que permitieron determinar la presencia del depósito de una segunda fase cristalográfica de plata en la solución cianurada de estudio. Por otra parte este estudio

permite 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 que antecede a este trabajo. Finalmente se establece que, la relación $CN^-/Cu(I)$ juega un papel importante en la determinación del intervalo de potencial de depósito selectivo de doré.

INTRODUCCIÓN

La industria minera es una de las actividades principales en diferentes países, debido a su gran importancia económica. En México, se cuenta con minas y plantas metalúrgicas cuya actividad está centrada principalmente en la explotación de minerales metálicos, tales como Au, Ag, Pb, Cu y Fe, considerados como metales primarios y algunos otros como el Bi, Sb, Cd y Mo que son considerados metales secundarios [2]. Estos metales se encuentran principalmente en depósitos minerales como sulfuros metálicos, por ejemplo, la pirita (FeS_2), galena (PbS), calcopirita (FeCuS_2), entre otros [3].

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 [3]. 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 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, bajos y altos valores de plata, así como también bajos valores de oro [1].

Hoy en día la electrólisis puede ser considerada como una técnica alternativa para la recuperación de oro y plata, provenientes de soluciones industriales (limpias diluidas y concentradas), gracias al uso de electrodos tridimensionales, los cuales ofrecen mayor relación de área/volumen así como a la innovación de diseños de promotores de turbulencia utilizados en los reactores electroquímicos [1].

Actualmente, el uso de la electrólisis en la industria minero-metalúrgica responde únicamente a la necesidad de refinación de metales [1]. Sin embargo, la electroquímica tiene mucho más que ofrecer dentro de los procesos de separación, obtención, refinación y tratamiento de efluentes, ya que es una técnica en la que no se tienen que adicionar reactivos químicos que contaminen tanto a las soluciones de interés como al medio ambiente (desechos industriales cianuradas). 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 agotada [4-7]. Además que todavía no existe la tecnología adecuada para realizar la recuperación selectiva de oro y plata en soluciones: a) con bajos valores de oro y plata (4×10^{-6} M y 6×10^{-6} M respectivamente) con concentraciones de cobre mayores de 9×10^{-3} M y b) con altos valores de plata y cobre (5×10^{-4} M y 9×10^{-3} M respectivamente).

En este trabajo se pretende validar la metodología empleada en el trabajo que antecede a esta investigación [1], para determinar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de doré a partir de soluciones lixiviantes cianuradas y determinar la influencia que se tiene en el depósito selectivo mencionado al tener diferentes concentraciones de los iones Au (I), Ag (I), Cu (I) y CN^- . La información aquí obtenida sentará las bases que permitan obtener el conocimiento para realizar la recuperación de doré justo después de la etapa de lixiviación de minerales con cianuro.

Los objetivos que se persiguen son:

Objetivo General.

Determinar las condiciones experimentales para efectuar el depósito selectivo de doré provenientes de dos soluciones industriales de lixiviación con cianuros (Tayoltita y Nukayita) sobre un electrodo de trabajo de carbón vítreo (CV).

Objetivos Particulares.

1. Establecer si es posible termodinámicamente efectuar el depósito selectivo de doré en dos soluciones sintéticas, que presentan condiciones de concentración semejantes a soluciones industriales.
2. Determinar la influencia que tienen las altas y bajas concentraciones de iones plata en el depósito selectivo de oro.
3. Determinar la influencia que tiene la concentración de iones cobre en el depósito selectivo de doré.
4. Determinar si es posible 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.

5. Determinar a través del estudio de carga realizado en las soluciones sintéticas e industriales los diferentes depósitos que se están llevado a cabo sobre la superficie del electrodo de CV.

6. Establecer cual es la influencia que tiene la relación CN^7/Cu en el depósito selectivo de metales preciosos.

1. ANTECEDENTES

México cuenta con una amplia riqueza de minerales en todo el territorio nacional, tanto en minerales metálicos como en no metálicos así se encuentran yacimientos de clase mundial como son las salinas de Guerrero Negro, las más grandes del planeta; el yeso de la Isla San Marcos y de la costa oriental de la Península de Baja California, con reservas de 70 años; Las Cuevas, la mina más grande de fluorita en el mundo; Fresnillo, el yacimiento de plata más rico y más grande que haya descubierto la humanidad; Molango, el depósito más importante de manganeso en Norte América; las minas de carbón de la Cuenca de Río Escondido, entre otras [8]. En el 2001 el sector minero mexicano se mantuvo como líder mundial en la producción de plata y se ubicó en los primeros diez lugares de producción mundial de 18 minerales. Actualmente ocupa el 9º lugar en la producción minera mundial y el 4º lugar en la producción minera de Latinoamérica. Los países a los cuales se exporta la producción minera nacional son Estados Unidos de Norte América, Japón, República del Perú, Suiza, República Dominicana y Canadá, entre otros [8]. La producción de metales preciosos como el oro (utilizados tanto para fines industriales, como en la acuñación de moneda y joyería), se incrementó 67% (3,535 kg), debido a que se recibieron y procesaron mayores contenidos de dicho metal, y la plata alcanzó 295,779 kg, lo que significó un aumento de 13.9% en julio de 2005 [9].

Los minerales metálicos están asociados comúnmente con otros minerales sin valor, como los silicatos, por lo que es necesario separar los compuestos de valor (concentrados metálicos) antes del proceso de extracción para así obtener una mejor eficiencia de extracción y metales de alta pureza. Los concentrados se obtienen por flotación, siendo este método uno de los más eficaces, ya que permite separar y clasificar minerales y rocas. Este proceso generalmente se aplica a las menas sulfuradas, obteniendo una mezcla de compuestos en los concentrados metálicos. Dependiendo de la abundancia de cada compuesto, el concentrado

recibe el nombre de éste, por ejemplo, el concentrado en el cual predomina el sulfuro de zinc (ZnS), se nombra como esfalerita, además estos concentrados también incluyen metales preciosos como la argentita (Ag_2S) y oro nativo (Au^0) [10].

Hace aproximadamente dos siglos, se comenzaron a utilizar industrialmente los procesos hidrometalúrgicos, los cuales son ideales para la extracción de metales en minerales pobres. Una de las etapas principales en este proceso hidrometalúrgico, es la lixiviación, que se refiere a la disolución de un metal o mineral en una solución acuosa, la cual requiere de un agente complejante y un agente oxidante, dicho proceso se explica a continuación.

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

Mac Arthur y Forrest (1890) fueron los primeros en desarrollar un proceso hidrometalúrgico (lixiviación) para la extracción de oro y plata basado en el uso de una solución cianurada alcalina [11]. En este proceso, la disolución del mineral o metal, se lleva a cabo en presencia de un agente oxidante (O_2) y un agente complejante (CN^-) que permiten mantener al catión de interés en solución. Esta técnica de lixiviación con cianuros ha sido utilizada por la industria hidrometalúrgica, para la extracción de metales preciosos por más de 100 años [12,13]. La recuperación de oro primario mediante esta técnica en la pequeña industria minera es relativamente nueva debido a que algunos materiales auríferos (oro refractario o fino) no pueden ser concentrados satisfactoriamente por ningún método gravimétrico. En los últimos años el empleo de la cianuración se ha difundido bastante en la pequeña minería aurífera de los países andinos como Perú, Chile, Ecuador, Colombia, Venezuela y en varios países africanos [14].

El cianuro de sodio ha sido el reactivo de lixiviación preponderante para el oro, debido a su excelente extracción de una gran variedad de menas y su bajo costo. La solución resultante de la lixiviación con cianuros contiene especies cianuradas de los metales que se encuentran en el mineral explotado. Además de cobre como impureza también se puede encontrar zinc, níquel y cobalto. En minerales refractarios sulfurosos se encuentran hierro, arsénico y antimonio en menor concentración. La presencia de estos metales, principalmente la alta concentración de cobre, representa un mayor costo de inversión debido a que involucra un número mayor de etapas de purificación.

Actualmente se han desarrollado nuevas técnicas que utilizan sistemas lixiviantes de halogenuros (Cl^- , Br^- y I^-), de tiourea, de tiosulfato y amoniacal. Todas son alternativas a la lixiviación con cianuro, ya que la toxicidad del cianuro es muy alta y las restricciones ambientales exigen un tratamiento de estas soluciones antes de desecharlas. Sin embargo, en la industria sigue predominando la lixiviación con cianuros por su alta selectividad y rendimiento [1,15 y 16].

Por lo expuesto anteriormente es importante el desarrollo de tecnología que resuelva las problemáticas actuales de la industria hidrometalúrgica. Para poder desarrollar la tecnología que permita la recuperación de los metales preciosos, se debe analizar, primeramente, las etapas involucradas en el procesamiento de soluciones de lixiviación con cianuro de oro y plata, realizando un estudio fundamental que permita determinar el depósito selectivo de oro y plata sin el interferente de cobre u otros iones metálicos.

1.2.- Procesos de separación para la obtención de metales preciosos.

Los procesos principales de extracción de oro y plata presentes en el mineral consisten en la lixiviación cianurada en tanques agitados y en terreros. El primer proceso utiliza el mineral triturado y tiene la presencia de sólidos suspendidos [16]. En la lixiviación por terreros, el mineral es amontonado y la solución cianurada es irrigada encima de éste, la solución resultante contiene usualmente bajos valores de metales preciosos y está libre de sólidos suspendidos.

En el proceso de lixiviación con cianuros por agitación, la solución es separada en dos partes: la solución concentrada con sólidos suspendidos y la solución limpia diluida; ambas son tratadas para eliminar iones metálicos interferentes (como el cobre) y obtener una solución limpia concentrada de los metales preciosos. En el diagrama de la figura 1.2.1 se muestran las principales etapas de proceso que se siguen para la recuperación de oro y plata, a partir de soluciones lixiviantes cianuradas diluidas y concentradas en metales preciosos con un alto contenido de cobre ($9 \times 10^{-3} \text{ M}$) [1].

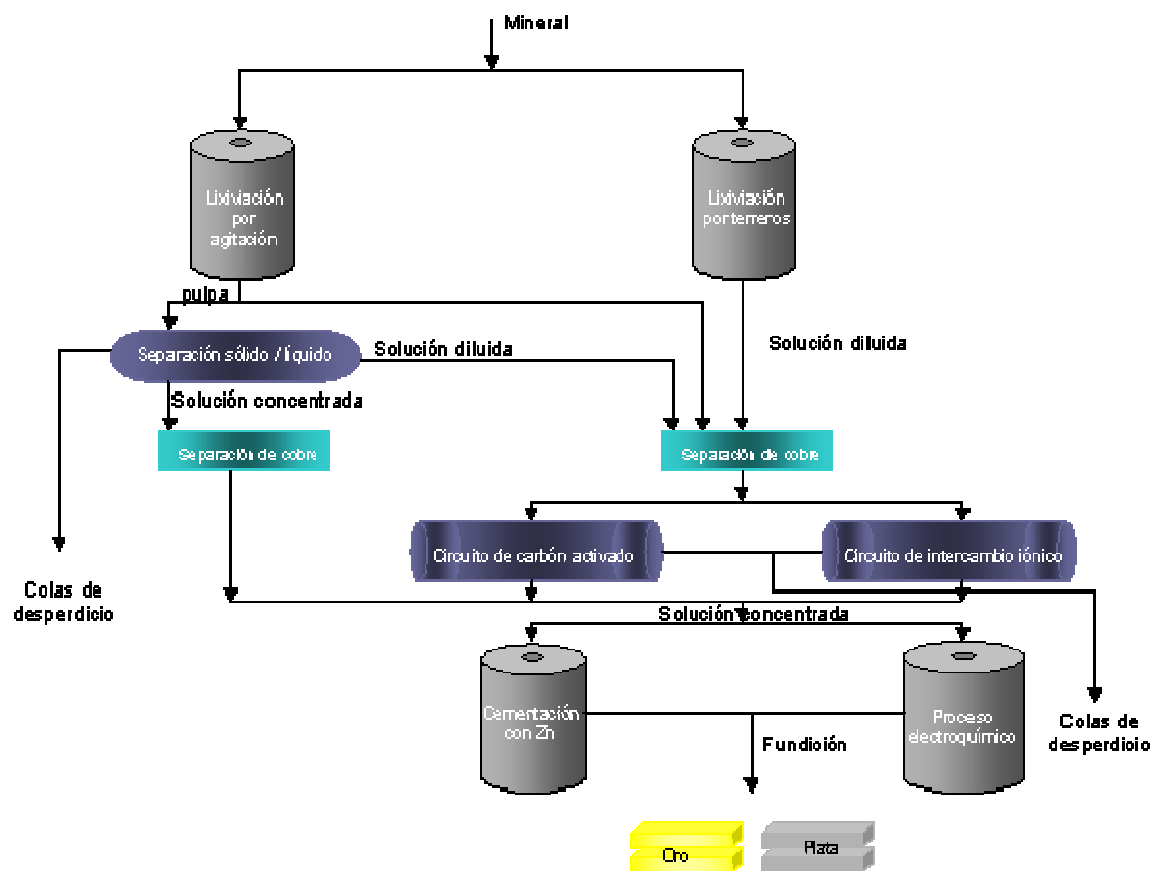


Figura 1.2.1 Etapas del proceso de recuperación de oro y plata a partir de baños de lixiviación con cianuros en presencia del ión interferente de cobre.

La concentración de oro presente en la solución lixivante depende principalmente del contenido de este metal en el mineral, en el concentrado, en el calcinado y/o el sistema de lixiviación empleado.

1.2.2.- Separación líquido/sólido.

La química del proceso de cianuración esta basada en condiciones oxidantes, el oro y la plata se pueden complejar y disolver en soluciones alcalinas cianuradas. La solución resultante del proceso de lixiviación por agitación, está sujeta a diluciones por lavado de agua, en plantas que emplean decantación en

contracorriente continua; o bien, a un sistema de filtros para la separación de líquido/sólido [16]. Los sólidos son retirados como colas de desperdicio, y la solución lixivante limpia diluida o concentrada en metales preciosos, es tratada para quitar iones metálicos interferentes como el cobre.

La concentración de oro que se obtiene durante esta etapa es de 2 a 10 ppm y la obtenida en el proceso por terreros es de 1 ppm o menos. En cuanto a la concentración de plata obtenida, generalmente es mayor que la concentración de oro, sin embargo depende de la concentración de ésta en el mineral.

1.2.3.- Separación de cobre.

La extracción de los iones cianurados de cobre de las soluciones diluidas o concentradas de metales preciosos, se realiza por un mecanismo de intercambio iónico utilizando resinas aniónicas tipo base fuerte, que contienen grupos funcionales de aminas cuaternarias [16], mediante columnas de lecho fluidizado o reactores de tanque agitado, la cual involucra tres operaciones básicas: a) carga, b) elución y reactivación y c) recuperación del cobre.

Después de la separación del cobre, la recuperación de oro y plata de la solución limpia concentrada de metales preciosos se lleva a cabo utilizando el proceso de cementación o de electrólisis. Por otra parte, la solución libre de sólidos suspendidos (solución diluida) y la solución concentrada de metales preciosos con sólidos suspendidos libres de cobre, son tratadas primeramente por los circuitos de carbón activado o circuitos de resinas de intercambio iónico para obtener la solución limpia concentrada de metales preciosos, requerida en los procesos de cementación y de electrólisis [13 – 18].

1.2.4.- Adsorción en carbón activado.

Este proceso consiste en adsorber los complejos cianurados de oro y plata sobre carbón activado, para recuperar los metales preciosos, posteriormente se hace una elución (desorción de oro y plata del carbón activado, mediante una solución caliente de NaOH-NaCN) y se obtiene una solución limpia concentrada de metales preciosos. Este método es atractivo para el tratamiento de pulpas, las cuales presentan dificultad en la separación líquido-sólido [16]. El proceso de adsorción en carbón se realiza en columnas o en tanques, mediante tres operaciones básicas:

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

Los iones de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ presentes en la solución se absorben sobre sitios de intercambio iónico del carbón activado (C), como se ve en la siguiente reacción:



1.2.5.- Resinas de intercambio iónico.

La recuperación de metales de soluciones limpias diluidas es factible por este proceso; además se puede recuperar oro y plata a partir de pulpas, eliminando la etapa de filtración o separación líquido/sólido que se requiere antes de la recuperación o refinación. Una de las desventajas de este método es el alto costo

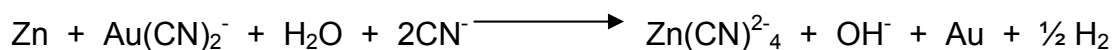
de las resinas, sin embargo los costos de regeneración de éstas, son menores que los de la regeneración del carbón activado.

Las soluciones limpias concentradas de metales preciosos, resultantes de los circuitos de carbón activado y de resinas de intercambio iónico, son llevadas a los procesos de cementación o de electrólisis para recuperar el oro y la plata.

1.2.6.- Cementación.

El proceso de cementación por zinc ha sido empleado desde el año de 1890 para precipitar oro, el cual ha ido mejorando con el paso del tiempo con la finalidad de incrementar su eficiencia; en las primeras décadas se utilizaron sales de plomo soluble en cantidades controladas para formar una aleación de zinc-plomo para pasivar al zinc y así permitir la precipitación del oro. Otra mejora fue emplear polvo de zinc, en lugar de viruta con la finalidad de incrementar el área superficial y que la cinética de precipitación fuera más rápida. La tercera y última mejora ha sido el desoxigenar las soluciones, lo cual disminuye significativamente el consumo de zinc, además que sirve para clarificar las soluciones. Este proceso se conoce con el nombre de Merrill - Crowe y es extremadamente eficiente en la precipitación de oro y plata [16]

La reacción química que se lleva a cabo durante el proceso de cementación [17] es:



Esta reacción está sujeta a que la concentración de iones libres de cianuro sea menor a $3.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ [17].

Por otra parte se sabe que este proceso presenta ciertos problemas como: pasivación del Zn metálico a bajas concentraciones de CN^- ; alto consumo de Zn en caso de pasivación; incremento en el consumo de Zn, al tener la presencia de los iones de cobre, níquel y cobalto; impurezas en el Au y Ag metálicas; disminución de la eficiencia hasta en un 20%, por la presencia de antimonio y arsénico; y la imposibilidad de tratar pulpas [16, 17].

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

1.2.7.- Electrólisis.

Los procesos electroquímicos difieren de los procesos físicos y químicos en una serie de etapas:

1. El conductor es un sólido (por ejemplo, un metal) o alguna especie que tiene enlaces covalentes con propiedades semiconductoras.
2. Hay transferencia de electrones de la fase sólida a la especie reactiva.
3. Las reacciones de oxidación y reducción se llevan a cabo simultáneamente, cada reacción tiene características propias (cada una está controlada químicamente o por la difusión) [17].

Existe una gran variedad de sistemas y procesos industriales que toman ventaja de los procesos electroquímicos. Estos se manifiestan cuando en una reacción química se genera una corriente eléctrica o se establece un voltaje; que estimule o inhiba las reacciones químicas que pudieran producirse en el medio donde se encuentran los reactantes. Ejemplos comunes de sistemas que proporcionan una corriente eléctrica a partir de las reacciones que se llevan a cabo

entre el electrolito y los electrodos son las pilas secas y los acumuladores; en tanto que, para el caso inverso, podría mencionarse la protección catódica [8], la cual consiste en la aplicación de un voltaje para inhibir algunas de las reacciones químicas que pudieran llevarse a cabo sobre el material y, en consecuencia, reducir con esto la rapidez de desgaste del mismo. Otra de las aplicaciones de la electrólisis y que es material de estudio en este trabajo, es el empleado en la etapa de recuperación de metales preciosos (Au y Ag) provenientes de un baño de lixiviación en la industria hidrometalúrgica, mediante reactores de forma cilíndrica y de forma rectangular, los cuales sólo han sido utilizados principalmente en soluciones limpias concentradas debido a que presentan alta eficiencia de corriente [1]; sin embargo en reactores convencionales de electrodos planos, con soluciones limpias diluidas, la eficiencia es baja [16, 19].

Por otra parte, los procesos electroquímicos presentan algunas ventajas en la industria hidrometalúrgica, por ejemplo, a) se puede recuperar oro y plata a partir de soluciones concentradas, libre de impurezas; b) no requiere de reactivos adicionales para realizar la reducción de oro y plata; c) el pH se puede controlar electroquímicamente, debido a que los iones H^+ son producidos durante la oxidación del agua y los iones OH^- durante la reacción de la misma, evitando algunas reacciones o promover la generación de productos no deseados, por ejemplo, el HCN. La electrólisis hoy en día puede ser considerada como alternativa en la recuperación de metales preciosos en soluciones concentradas y diluidas, 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.

1.3. Antecedentes de los estudios electroquímicos de depósito de metales preciosos en soluciones industriales de lixiviación

En este apartado se presenta una breve descripción de algunos estudios referentes al electrodeposición de metales preciosos a partir de diferentes soluciones:

En 1989, P. Bindra y colaboradores [20], estudiaron el efecto de las inclusiones de base metálica, sobre las características del depósito y la micro estructura de películas de oro electrodepositadas. Para este estudio emplearon una combinación de técnicas como microscopia y difracción electrónica para realizar la caracterización de la micro estructura en soluciones buffer de fosfatos con Ni-Au y Co-Au.

En 1996, Sánchez y colaboradores [21] demostraron que la adsorción de plata a partir de una solución cianurada se presenta como un proceso cuasi-reversible en un electrodo de CV a 20°C y que sus parámetros cinéticos son también función de la temperatura en el intervalo de 10 a 60°C, en donde la reducción de plata es rápida para altas temperaturas.

En 1996, Miranda y colaboradores [22], realizaron un estudio electroquímico del sistema Ag' (I) en etilendiamina (Y') sobre electrodos de CV, mediante una técnica electroquímica no estacionaria. Este estudio muestra que el proceso de reducción involucra dos especies de AgY_2^+ adsorbidas sobre el electrodo de CV.

En 1998, Palomar Pardavé y colaboradores [23] identificaron los diferentes procesos de nucleación de plata en medio amoniacal. En este trabajo se encontró que la plata puede formar núcleos bidimensionales o tridimensionales, lo cual depende de la composición de la solución. Cada proceso de nucleación está controlado por la adición-incorporación de ad-átomos (caso bidimensional) y por

difusión o bien por incorporación a la red de los ad-átomos (en el caso tridimensional).

En 2002, Reyes Cruz y colaboradores [24], realizaron un estudio sobre la recuperación selectiva de bajo valores de plata (< 3 ppm) proveniente de solución lixivante con cianuros de la industria hidrometalúrgica, donde se mostró que la reducción del cobre ocurre a potenciales más negativos que la plata. Además el estudio de voltamperometría cíclica demostró que los iones de cianuro de cobre modifican las propiedades de la interfase, disminuyendo el sobrepotencial requerido para la reducción de la plata. Finalmente este estudio demuestra que las altas concentraciones de cobre no interfieren en el depósito selectivo de plata.

En 2002, Reyes Cruz [1] efectuó un estudio de la electrodeposición de bajos valores de plata y oro a partir de soluciones cianuradas en presencia de altas concentraciones de cobre (alrededor de 100 veces mas concentrada que la plata). En este trabajo se trazaron los diagramas de zonas de predominio y de tipo Pourbaix para oro, plata y cobre, encontrando que termodinámicamente es posible hacer un depósito selectivo de plata y oro sin depositar el cobre en un reactor electroquímico tipo FM01-LC a nivel escala piloto.

En Septiembre 2004 Alonso A. [25] encontró que es posible realizar el depósito selectivo de plata sobre diferentes materiales utilizados como cátodos, en presencia de soluciones amoniacales de tiosulfato con altas concentraciones de cobre a pH de 10.3 que semejan las condiciones de lixiviación de un mineral en un reactor a nivel laboratorio.

En 2006, Poisot Díaz [10], encontró que es posible realizar el depósito selectivo de plata sobre un electrodo de CV en soluciones complejas de tiourea a pH 2 que semejan las condiciones de lixiviación de un mineral.

De la revisión bibliográfica realizada se puede observar que hay muy pocos trabajos reportados que aborden el estudio electroquímico de la recuperación de metales preciosos (oro y plata) a partir de soluciones de lixiviación con cianuros de la industria hidrometalúrgica, por lo que es necesario trabajar en este campo para tener nuevas y mejores tecnologías que aborden esta problemática.

Es por ello que esta investigación tiene como finalidad validar la metodología de voltamperometría cíclica de inversión anódica que antecede a este trabajo [1] desarrollando un estudio que permita entender, determinar y preestablecer las condiciones energéticas en las cuales se lleva a cabo el depósito selectivo de metales preciosos (doré). Este estudio se efectúa a partir de 2 soluciones sintéticas que contienen cada una concentraciones de Ag (5×10^{-4} M y 6×10^{-6}), Cu (8×10^{-4} M y 9×10^{-3} M) y ambas soluciones contienen Au (4×10^{-4} M), y 2 soluciones industriales de lixiviación minera con concentraciones similares de los iones en estudio, a las soluciones sintéticas sobre una superficie de CV.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.

Para realizar este trabajo de investigación y determinar las condiciones energéticas, se llevó a cabo la siguiente estrategia experimental (figura 2.1):

- I. Estudio de especiación química (Estudio Termodinámico) en las soluciones sintéticas empleadas para la validación del estudio de cargas anódicas.
- II. Estudio voltamperométrico el cual permitirá obtener información real sobre las condiciones donde se lleva a cabo el depósito selectivo de doré, tanto en las soluciones sintéticas como en las industriales (Tayoltita y Nukayita)
- III. Estudio voltamperométrico de inversión de cargas anódicas propuesta en el trabajo que antecede esta investigación, para obtener el intervalo de potencial del depósito selectivo de los metales preciosos.

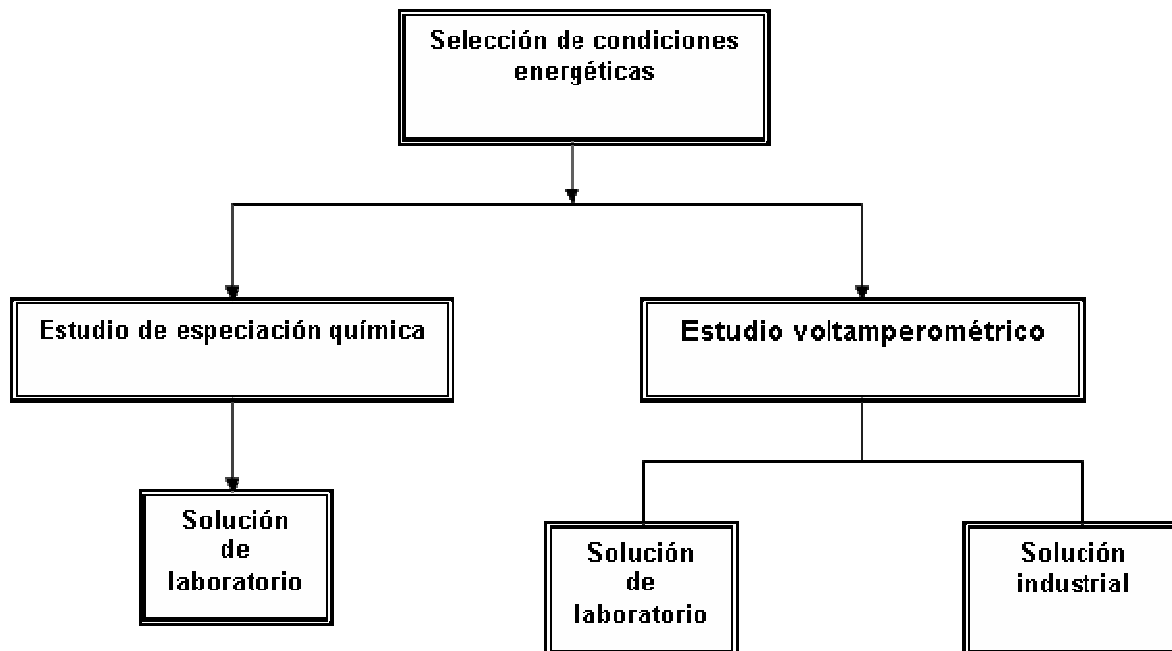


Figura 2.1 Estructura del desarrollo experimental

2.1 Estudio Termodinámico de las soluciones sintéticas.

Se construyeron los diagramas de zonas de predominio y de existencia – predominio, utilizando las constantes de formación de complejos metálicos con cianuros con los diversos iones en estudio (oro, plata y cobre), tomadas de la bibliografía [26] y se muestran en el anexo A. Del estudio de especiación se tiene una representación gráfica sobre el comportamiento termodinámico de las soluciones del cual se proponen y se analizan los sistemas experimentales de microelectrólisis.

Para determinar el intervalo de potencial a imponer en el electrodo de trabajo (CV), en el cual se efectúa el depósito de plata y oro sin la presencia de cobre, se llevaron a cabo estudios voltamperométricos (anexo B) en cada una de las combinaciones de las soluciones sintéticas y de las soluciones industriales proporcionadas por la Industria LuisMin S.A de C.V.

2.2 Estudio voltamperométrico.

Los estudios se efectuaron en una celda típica de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) en un vaso de precipitados de vidrio de 100 ml de capacidad y con entrada de nitrógeno. Como electrodo auxiliar se empleó una barra de grafito (Alfa AESAR 99.99%), el electrodo de referencia fue un electrodo saturado de calomel (SCE) y el electrodo de trabajo fue de CV, con una área geométrica de 0.07 cm^2 , como se aprecia en la figura (2.2).

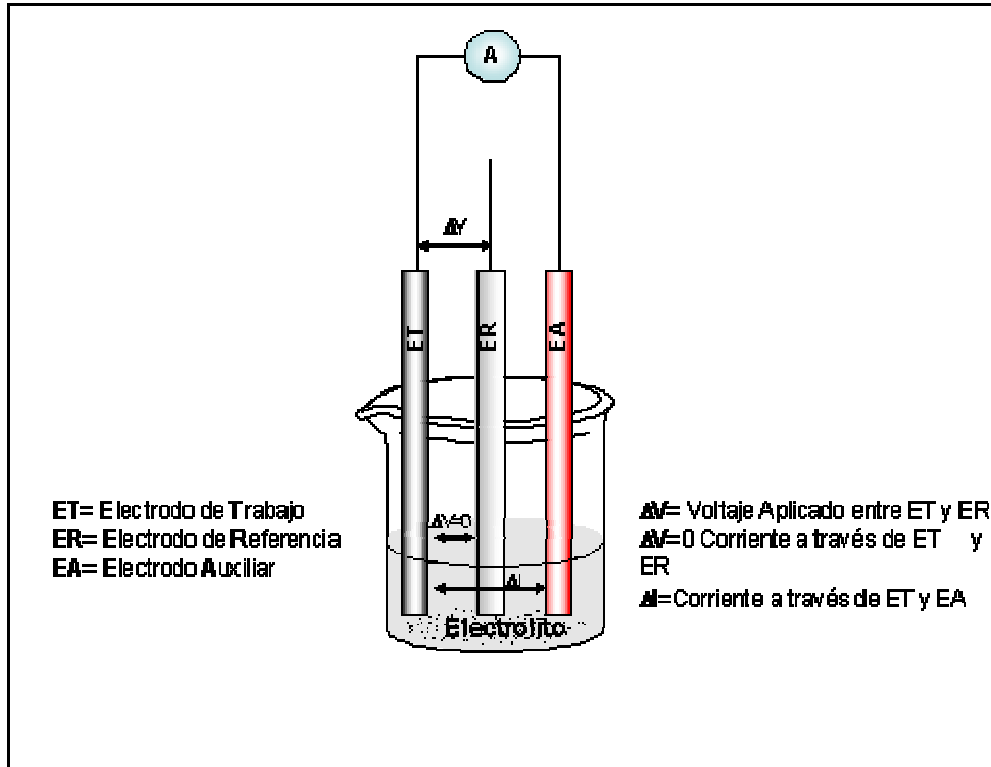


Figura. 2.2 Celda de típica de 3 electrodos.

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 μm); después se enjuagó con agua desionizada y se sometió a un baño ultrasónico con el fin de remover las trazas de alúmina y grasas por último nuevamente se enjuagó con agua desionizada. Las soluciones fueron desoxigenadas con nitrógeno, durante 15 min antes de realizar experimentos, posteriormente el flujo de N_2 se mantuvo sobre la solución libre de oxígeno haciendo pasar nitrógeno y manteniendo el sistema en atmósfera inerte durante la experimentación.

Las voltamperometrías cíclicas se realizaron bajo las siguientes condiciones:

E_0 = Voltaje inicial de circuito cerrado.

E_1 = -1900 mV (primer potencial de inversión)

E_2 = 100-300 mV (segundo potencial de inversión)

E_3 = Voltaje inicial de circuito cerrado

Primeramente se realiza la voltamperometría cíclica en cada uno de los blancos de las soluciones cianuradas preparadas en el laboratorio en matriz de cianuros de (0.035 M y 0.173M), con la finalidad de observar algunos picos de reducción y de oxidación debidos al medio, posteriormente se realizaron las voltamperometrías de las soluciones con los analitos en estudio: Ag, Au, Cu, Ag - Au, Ag - Cu, Au-Cu y Cu- Ag -Au en matriz de cianuros en las concentraciones descritas en la tabla 2.1. Por último se realizaron las voltamperometrías cíclicas de las soluciones industriales.

Las soluciones utilizadas para la validación de la metodología propuesta en el trabajo que antecede este proyecto (estudio de cargas anódicas) fueron:

Tabla 2.1. Soluciones sintéticas empleadas, para la validación de la metodología.

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

Todas las soluciones fueron preparadas a partir de agua desionizada de $18\text{M}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ con reactivos grado analítico y todos los experimentos se efectuaron a un pH 10.

El contenido de los iones metálicos en estudio en las soluciones industriales fueron determinados por ICP obteniéndose las siguientes concentraciones:

Tabla 2.2. Concentración de las soluciones industriales.

ANALITO	CONCENTRACIÓN (Tayoltita) mol/l	CONCENTRACIÓN (Nukayita) mol/l
Ag	1.09×10^{-3}	8×10^{-6}
Au	6.7×10^{-6}	5×10^{-6}
Cu	1×10^{-3}	8×10^{-3}
CN ⁻	0.034	0.02

En cuanto a la determinación de CN⁻ se llevó a cabo por el método espectrofotométrico de cianuros; siguiendo la metodología de la NMX-AA-058-SCFI-2001 “Análisis de aguas - determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas”, la cuantificación de CN⁻ se efectuó en un espectrofotómetro de ultra violeta visible *lambda 2* de Perkin Elmer.

2.2.2 Análisis de Cargas Anódicas.

Para determinar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de los metales preciosos en cada una de las soluciones sintéticas e industriales se llevó a cabo un estudio de potencial de inversión, para posteriormente determinar el correspondiente estudio de cargas (Anexo C), con las mismas condiciones de trabajo que el estudio voltamperométrico.

Se utilizó un potencióstato AUTOLAB, modelo PGSTAT 30 manejado a través del software GPES (General Purpose Electrochemical System) de la misma compañía.

Entre las técnicas analíticas más empleadas para la determinación de elementos metálicos en concentraciones traza se encuentra la espectroscopia de emisión atómica que une a su buena sensibilidad y exactitud, su carácter multielemental y su amplio rango lineal. En este trabajo se utilizó esta técnica para la determinación de plata, oro y cobre, en cada uno de los potenciales obtenidos en el análisis de cargas anódicas. Se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer modelo OPTIMA 3000 XL.

CAPÍTULO 3. ESTUDIO DE ESPECIACIÓN QUÍMICA PARA EL SISTEMA Ag-Au-Cu-CN.

3.1.- Introducción

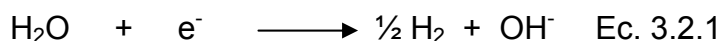
Se realizó el estudio de especiación química en dos soluciones preparadas en el laboratorio, las cuales simulan las condiciones de concentración en la extracción de metales preciosos mediante el proceso de lixiviación cianurada con la finalidad de establecer las especies electroactivas de Au, Ag y Cu presentes en el baño de cianuro, así como determinar la posibilidad de realizar el depósito selectivo de éstos metales.

El diagrama tipo Pourbaix (gráfica 3.2.1) se construyó utilizando los datos para las constantes termodinámicas de la literatura [26] de las especies solubles e insolubles de Au (I), Ag (I) y Cu (I), considerando la composición de un proceso de lixiviación de minerales; de acuerdo con la metodología propuesta por A. Rojas y colaboradores [27] (**anexo A**). Es importante mencionar que no se considera la especie cianurada de 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 [28] muestran que las especies cianuradas complejadas de Cu^{2+} se reducen primeramente a especies cianuradas de Cu (I). Este hecho indica que para cuestiones de mostrar termodinámicamente el depósito selectivo de las especies metálicas de Cu^0 , Au^0 y Ag^0 el Cu^{2+} no interfiere ya que éste no pasa directamente a Cu^0 .

3.2.- Estudio de especiación química para la solución sintética 1 empleada para la validación de la metodología de análisis de cargas anódicas.

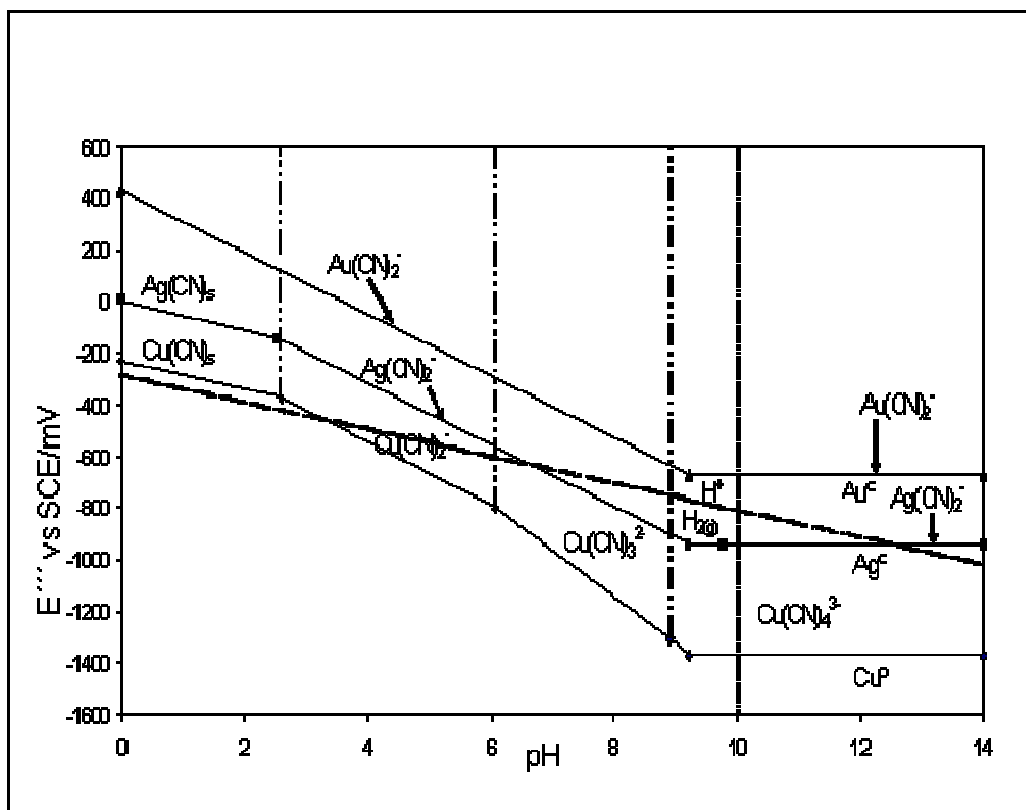
Considerando la composición de un proceso de lixiviación de minerales se preparó una solución sintética (solución 1), obteniendo un $\text{pCN}' = 1.45$, $\text{pAu}' = 5.4$,

$pAg' = 3.31$, y $pCu' = 3.09$. En el diagrama tipo Pourbaix (gráfica 3.2.1) se incluye la reducción del agua.



En la gráfica, las líneas continuas representan el cambio de potencial condicional del H_2O y de los sistemas $M(I)/M(0)$ respecto al cambio en el pH. Las líneas punteadas delimitan el intervalo de pH donde una especie determinada del ión metálico correspondiente predomina (fracción molar mayor) con respecto a las otras especies cianuradas del mismo ión, o bien, la zona de límite de solubilidad (para el caso de $AgCN_{(s)}$ y $CuCN_{(s)}$).

En la gráfica se observa que el Cu (I) presenta cuatro especies cianuradas: a pH menores de 3 se tiene la especie $CuCN_{(s)}$, en el intervalo de pH 3 a 6 se forma la especie $Cu(CN)_2^-$, de pH 6 a 9.2 la especie $Cu(CN)_3^{2-}$ y por último a pH mayores de 9.2 se presenta la especie $Cu(CN)_4^{3-}$. En cuanto a la Ag, se observan 2 especies: a pH ácidos menores a 3 se presenta la especie insoluble de plata ($AgCN_{(s)}$) y a pH mayores a este se tiene la especie $Ag(CN)_2^-$. Por otra parte, en el caso del Au sólo presenta una especie $Au(CN)_2^-$ en todo el intervalo de pH.



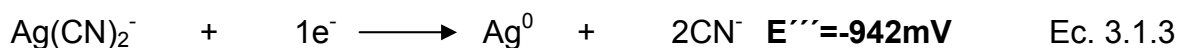
Gráfica 3.2.1. Diagrama tipo Pourbaix de las especies solubles e insolubles para el par redox Au(I)/Au^0 , Ag(I)/Ag^0 y Cu(I)/Cu^0 . Este diagrama se construyó con las constantes termodinámicas reportadas en la literatura y considerando constantes las concentraciones de 0.035M CN^- , $5 \times 10^{-4}\text{M Ag(I)}$, $4 \times 10^{-6}\text{M Au(I)}$ y $8 \times 10^{-4}\text{M Cu(I)}$. Además se incluye el comportamiento del sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}$ (línea punteada).

En la gráfica 3.2.1, también se observa que en todos los valores de pH el potencial del par redox Cu(I)/Cu(0) en las condiciones experimentales de la solución de laboratorio, se presenta a potenciales más negativos con respecto al potencial del par redox Au(I)/Au(0) y el par Ag(I)/Ag(0) indicando de esta forma que el cobre no interfiere termodinámicamente en el depósito selectivo de oro y plata. Es importante hacer notar que, bajo las condiciones experimentales de la solución de trabajo a un pH de 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).

Por otra parte, se observa que la reducción termodinámica del H^+ a pH de 10 (pH de trabajo), se presenta a potenciales menores al depósito de plata (-672 mV),

lo cual indica una interferencia de una reacción secundaria en la recuperación selectiva de los metales preciosos. 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 las condiciones experimentales de trabajo de los depósitos de $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}(0)$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Ag}$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}/\text{Cu}$ a $\text{pH}=10$, $\text{pCN}'=1.45$, $\text{pAu}'=5.4$, $\text{pAg}'=3.31$ y $\text{pCu}'=3.09$ son:



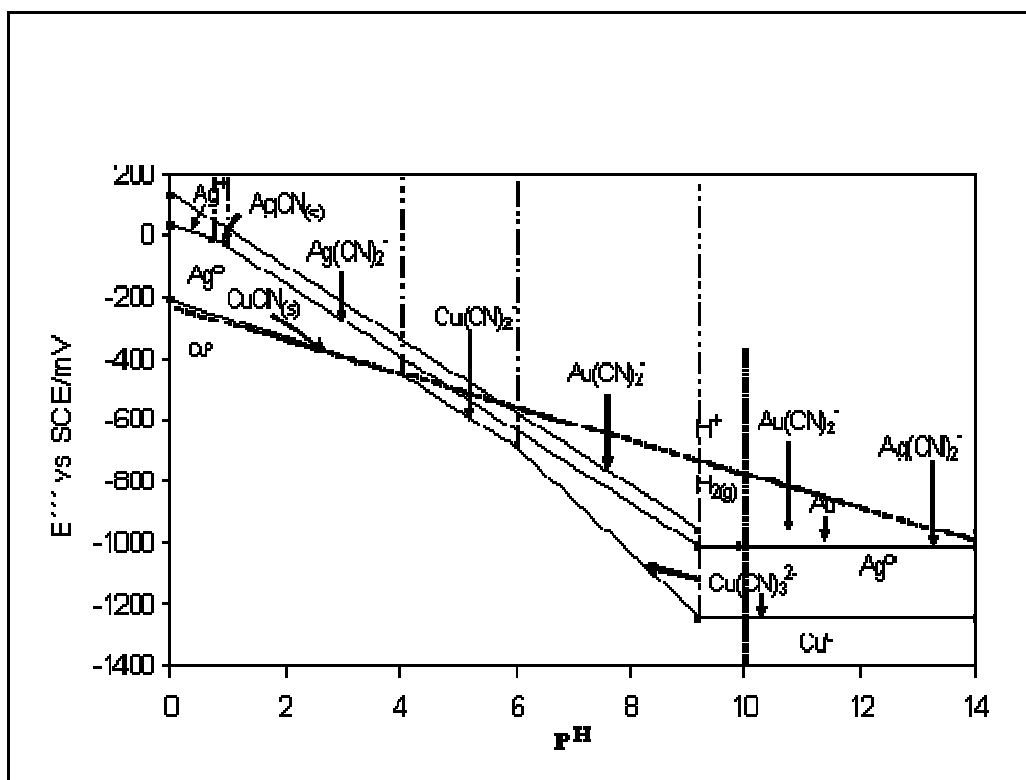
3.3.- Estudio de especiación química para la solución sintética 2 empleada para la validación de la metodología de análisis de cargas anódicas.

Las condiciones para la elaboración del diagrama de Pourbaix de la solución sintética 2 son: $\text{pCN}'=1.76$, $\text{pAu}'= 5.41$, $\text{pAg}'= 5.21$, y $\text{pCu}'= 2.03$. En el diagrama tipo Pourbaix (gráfica 3.3.1) se incluye la reducción del agua (Ec. 3.2.1).

En esta gráfica. se observa que para el Cu a pH menores de 6 se presentan dos especies cianuradas ($\text{CuCN}_{(s)}$ y $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$) y a pH mayores de 6 se observa sólo una especie, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. La Ag presenta tres especies: Ag^+ , $\text{Ag}(\text{CN})_s$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, al igual que la solución sintética 1, el Au presentan una sola especie cianurada. ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) en todo el intervalo de pH. También, se puede observar que en toda la escala de pH el potencial del par redox $\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}$ se presenta a potenciales más negativos con respecto al potencial del par redox $\text{Au(I)}/\text{Au(0)}$,

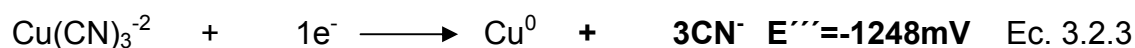
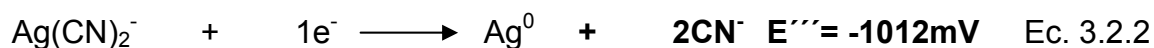
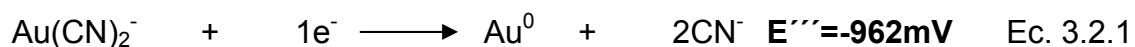
Ag(I)/Ag(0); indicando así que el cobre no interfiere termodinámicamente en el depósito selectivo de oro y plata.

Finalmente se observa que la reducción termodinámica del H^+ a pH básicos se presenta a potenciales menos negativos que los requeridos para reducir Au(I), Ag(I) y Cu (I), causando interferencia en el depósito selectivo de los metales nobles, debido a una reacción secundaria.



Gráfica 3.3.1. Diagrama tipo Pourbaix de las especies soluble e insolubles para el par redox Au(I)/Au⁰, Ag(I)/Ag⁰ y Cu(I)/Cu⁰. Las concentraciones son: 0.0173 M CN⁻, 6 X10⁻⁶M Ag(I), 4 X10⁻⁶M Au(I) y 9 X10⁻³M Cu(I). Además se incluye el comportamiento del sistema H₂O/ H_{2(g)} (línea punteada)

Los potenciales y las reacciones termodinámicas asociadas a las condiciones experimentales de trabajo de los depósitos de Au(CN)₂⁻/Au(0), Ag(CN)₃⁻²/ Ag(0) y Cu(CN)₄⁻³/Cu (0) a pH=10, pCN⁻=1.76, pAu⁺=5.41, pAg⁺=5.21 y pCu⁺=2.03 son:



En las condiciones experimentales de esta solución sintética 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[18], dando lugar a la formación de un codepósito.

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 . 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 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.

Dicho 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.

CAPITULO 4. DEPÓSITO SELECTIVO DE “DORÉ” EN SOLUCIONES SINTÉTICAS Y SOLUCIONES INDUSTRIALES.

Los métodos electroquímicos se basan en una serie análisis que permiten estudiar el conjunto de fenómenos asociados con la transferencia de carga, los cuales ocurren entre un conductor iónico y uno electrónico [10]; los estudios de microelectrólisis se refieren a la relación que existe entre el área superficial del electrodo y la concentración de las especies electroactivas presentes en la disolución electrolítica donde la relación área-volumen es tan pequeña, que las perturbaciones en la interfase no cambian la concentración de la solución. De esta manera es posible continuar con el estudio del depósito con experimentos sucesivos, sin tener cambios considerables en la concentración de las especies electroactivas.

Por lo expuesto en el párrafo anterior el estudio voltamperométrico (**anexo B**) realizado en este trabajo de investigación permitirá identificar los intervalos de potencial experimentales en donde es posible reducir oro y/o plata sin la presencia de cobre.

4.1.- Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas sintéticas de Ag(I)-Cu(I), Au(I)-Cu(I) y Au(I)-Ag(I)-Cu(I).

El estudio voltamperométrico se efectuó en soluciones cianuradas (en presencia y ausencia de los iones metálicos bajo estudio) sobre un electrodo de CV; utilizando un intervalo de potencial de -1900 a 200 mV. De esta manera se pretende determinar el tipo de interferencia proporcionada por el cobre y el cianuro en el depósito electroquímico de plata y oro.

4.1.1.-Estudio voltamperométrico del sistema Ag(I) y Cu(I).

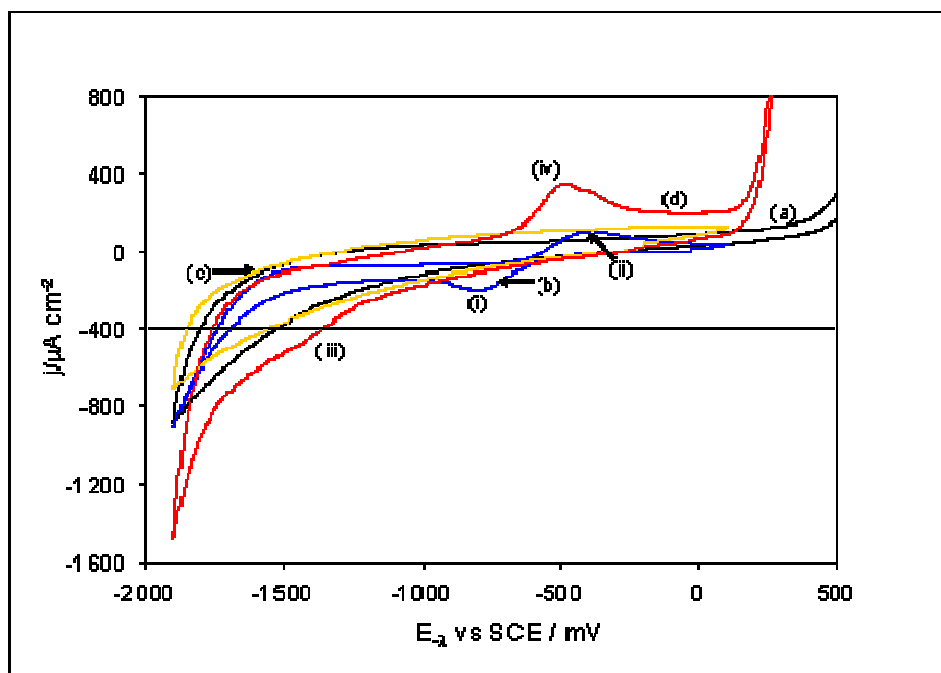
La gráfica 4.1.1 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones: cianuro libre de iones metálicos (curva a), cianuro con Ag (curva b), cianuro con Cu (curva c) y cianuro con Ag-Cu (curva d). De manera cuantitativa la reducción del medio se mide a través del potencial necesario para que la densidad de corriente que pase por el electrodo sea de $-400 \mu\text{Acm}^{-2}$ ($E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}}$) en las 4 soluciones.

En la curva (a) de la gráfica 4.1.1 se observa que en la solución libre de iones metálicos presenta una densidad de corriente capacitiva en el proceso de reducción en el intervalo de 0 a -2000 mV, atribuida a las especies adsorbidas de cianuro sobre la superficie del electrodo de CV como se ha reportado en la literatura [3].

El voltamperograma de la solución que contiene Ag (curva b), muestra un proceso de reducción en el intervalo de potencial -600 mV a -1060 mV (i) y en el barrido inverso un proceso de oxidación en el intervalo de potencial -670 mV a -167 mV (ii); los cuales son atribuidos al depósito y a la disolución de la plata. Por otra parte, se observa que la presencia del Ag^+ modifica las densidades de corrientes capacitivas de la reducción del cianuro (se tiene una menor densidad de corriente al tener plata en la solución) y desplaza a este proceso a potenciales más negativos ($E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}} = -1716 \text{ mV}$) respecto a la solución cianurada libre de iones metálicos ($E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}} = -1548 \text{ mV}$).

En la solución que contiene Cu (curva c) en el intervalo de potencial estudiado, no se observan procesos de reducción y oxidación de este metal. Este comportamiento se atribuye a que las densidades de corrientes capacitivas del medio no permiten observar el proceso de reducción [13] debido a la baja concentración de cobre presente en la solución. Por otra parte, se aprecia que la

presencia de Cu desplaza la reducción del medio a potenciales más negativos respecto a la solución cianurada libre de iones metálicos ($E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}} = -1600 \text{ mV}$). Es importante mencionar que las especies adsorbidas de cobre en la superficie de CV compiten muy poco con las especies adsorbidas de CN^- [28]. Este comportamiento ya ha sido estudiado en los trabajos que anteceden a esta investigación [1].



Gráfica 4.1.1 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.035 M CN^- , $\text{pH}=10$) sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mVs^{-1} . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b) $5 \times 10^{-4} \text{ M Ag(CN)}_2^-$, (c) $8 \times 10^{-4} \text{ Cu(CN)}_4^{3-}$ y (d) $5 \times 10^{-4} \text{ M AgCN}_2^-$ con $8 \times 10^{-4} \text{ Cu(CN)}_4^{3-}$. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}}$.

Al tener la presencia de Cu en la solución de Ag (curva d) se observa un proceso de reducción en el intervalo de potencial de -1241 mV a -1655 mV (proceso iii) este proceso de reducción se puede atribuir a que la reducción de la plata se ha desplazado a potenciales más negativos; que la reducción del cobre se desplaza a potenciales menos negativos, o a que se está llevando a cabo el codepósito de Cu/Ag. También se observa que la presencia de cobre y plata en el barrido catódico incrementa la densidad de corriente capacitiva de la reducción del

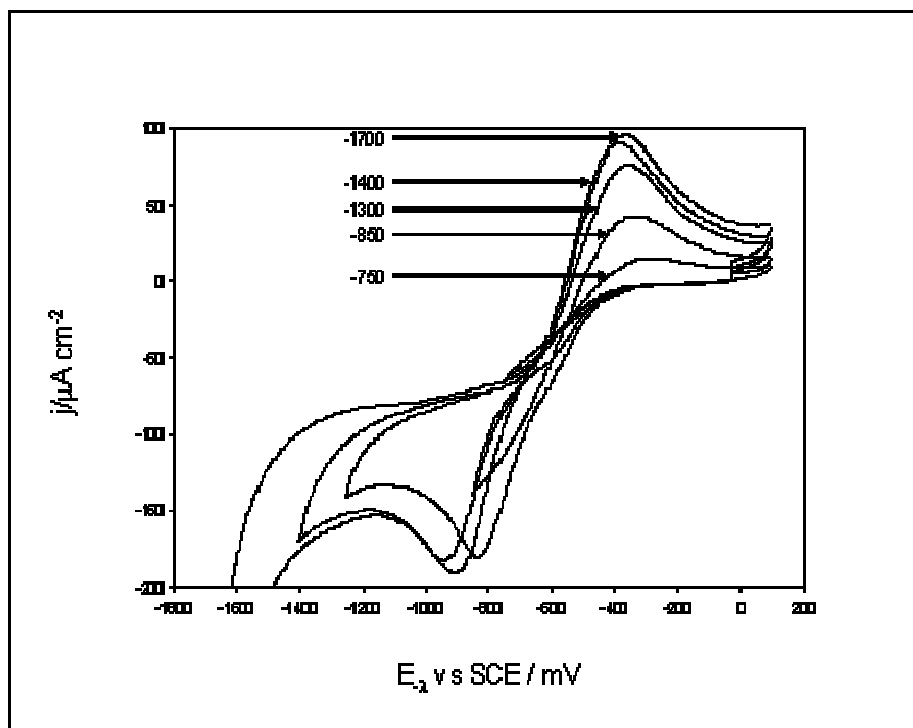
medio. En el barrido inverso se observa un pico de oxidación ancho (proceso iv) en el intervalo de potencial de -890 mV a -150 mV, que se puede atribuir a la disolución de la plata depositada en el barrido directo ya que se encuentra incluido en el mismo potencial del proceso de oxidación de la solución que sólo contiene plata. Por otra parte, se observa que la presencia de Cu incrementa la densidad de corriente obtenida en el pico de oxidación de plata y además desplaza el pico a potenciales menos positivos (-900 mV). La amplitud en el pico de oxidación cuando se tiene la presencia de cobre podría indicar que se trata del codepósito de Cu/Ag. Con lo anterior se deduce que el cobre contribuye en la modificación de las densidades de corrientes capacitivas del medio e interfiere en el proceso de reducción de la plata.

Sin embargo, se hace necesario identificar a partir de una solución cianurada de plata y cobre, el intervalo de potencial en el cual se reduce selectivamente la Ag; por lo que se lleva a cabo un estudio voltamperométrico variando el potencial de inversión ($E_{-λ}$).

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

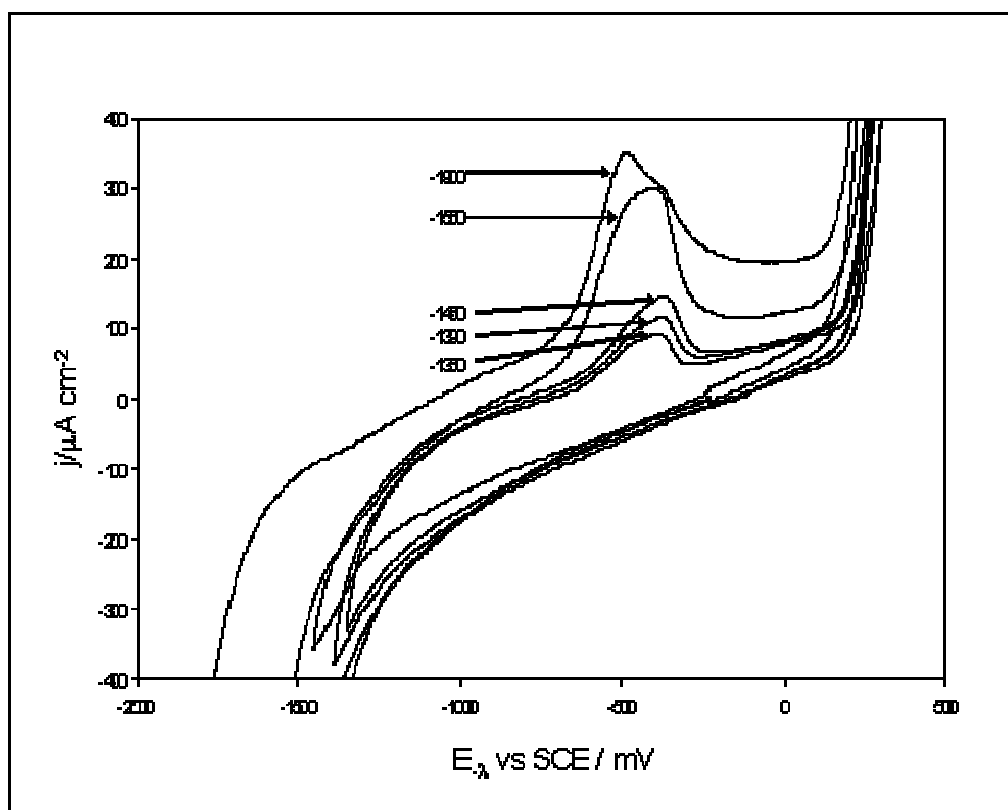
Las gráficas 4.1.2 y 4.1.3 presentan los voltamperogramas obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido directo de potencial ($E_{-λ}$) para las soluciones de cianuro con plata en ausencia y presencia de Cu, respectivamente. Es importante mencionar que cada curva voltamperométrica fue obtenida sobre un electrodo de CV recién pulido.

En la gráfica 4.1.2 se observa solamente el pico asociado a la oxidación de plata, el cual aparece cuando $E_{-λ} < -600$ mV, la densidad de corriente relacionada con el pico de oxidación de plata se va incrementando conforme $E_{-λ}$ se hace más negativo, mientras que el potencial de este pico se desplaza a potenciales más negativos.



Gráfica 4.1.2. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo para soluciones cianuradas de plata 0.035M CN^- , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 5×10^{-4} M a pH=10: en ausencia de cobre.

En la gráfica 4.1.3 se observa que conforme E_{λ} toma valores más negativos, la densidad de corriente asociada al pico de oxidación se incrementa y el correspondiente potencial del pico se desplaza a valores más positivos en el intervalo de -1210 a -1550 mV, lo cual indica el depósito de un metal sobre el electrodo de CV. A partir de E_{λ} de -1550 a -1900 mV, el pico cambia de forma y el potencial del pico correspondiente se desplaza a valores menos positivos. Este comportamiento se atribuye al codepósito de Cu-Ag.

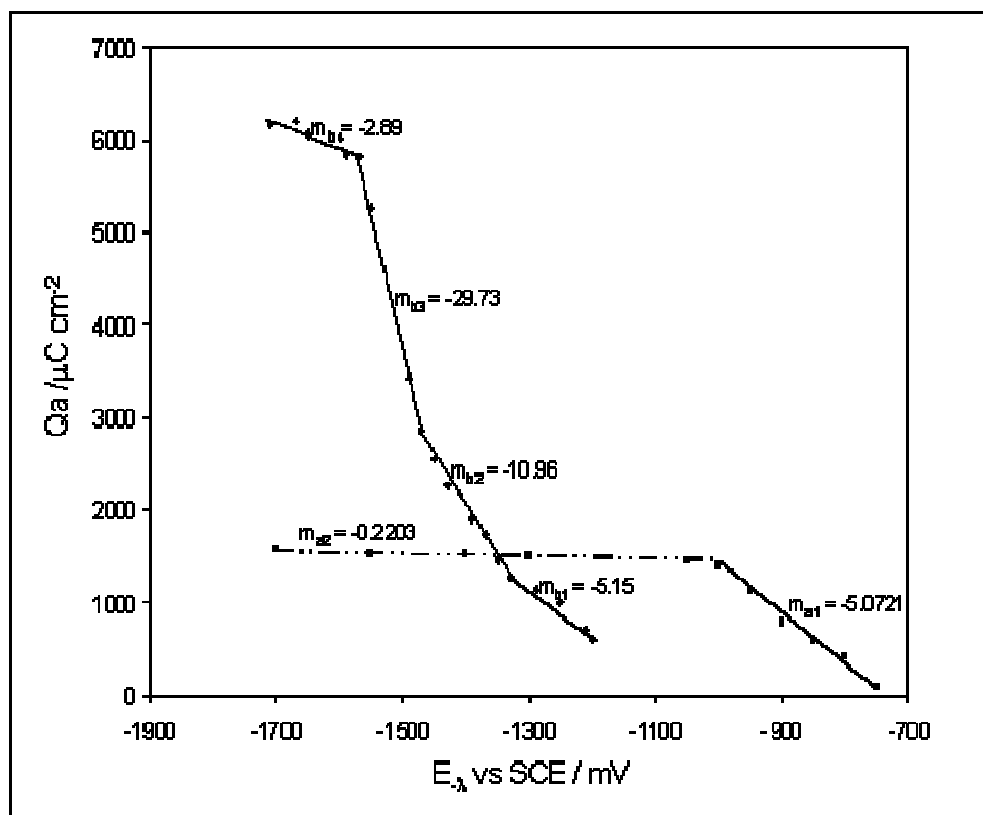


Gráfica 4.1.3 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo para una solución cianurada (0.035 M) con $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 8×10^{-4} a $\text{pH}=10$.

Con el fin de identificar el intervalo de potencial en el cual se deposita selectivamente, se lleva a cabo un estudio cuantitativo de las curvas voltamperométricas de las 2 gráficas anteriores.

La carga asociada a los picos de oxidación de plata (Q_a), para los sistemas en ausencia y presencia de Cu, es evaluada (el área bajo la curva del pico de oxidación), en el intervalo de potencial de -200 a -730 mV y graficada en función de E_{λ} . La gráfica 4.1.4 muestra la relación Q_a vs E_{λ} de la solución cianurada de Ag (curva a) y de la solución cianurada de Ag con Cu (curva b).

En la gráfica 4.1.4 curva a, se observa que la correlación lineal de la curva Q_a vs $E_{i,\lambda}$ de los primeros potenciales de inversión (-750 a -1000 mV) presenta una pendiente de $m_{a1} = -5.0721 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ atribuida al depósito Ag/CV. Además, se observa que hacia potenciales de inversión más negativos (-1000 a -1700 mV), la pendiente de la curva Q_a vs $E_{i,\lambda}$ decrece $m_{a2} = -0.22203 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ debido a que la reducción simultánea del medio disminuye la cantidad de plata depositada en el CV.



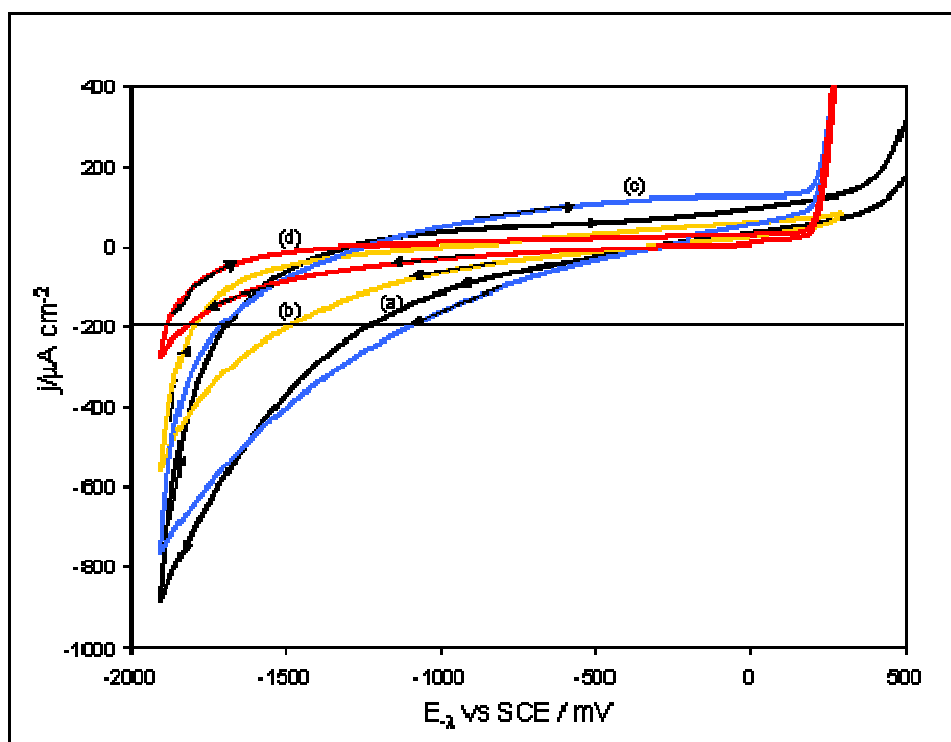
Gráfica 4.1.4. Variación de la carga asociada a los picos de disolución de plata (Q_a) en función del potencial de inversión negativo ($E_{i,\lambda}$), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mV s^{-1} , a partir de una solución que contiene 0.035 M CN^- y $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2} 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (a) en ausencia de cobre y (b) en presencia de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 8 \times 10^{-4} \text{ M}$.

En la curva b, se observa que la solución cianurada que contiene plata y cobre presenta una pendiente de $m_{b1} = -5.15 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ en el intervalo de -1200 a -1330 mV que es similar a la obtenida para la solución que contiene sólo plata,

es decir, el de $m_{a1} = -5.0721 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ lo que indica que el depósito que se está llevando a cabo es el mismo (Ag). Por otra parte, se observa que la presencia de Cu en la solución, modifica el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito de Ag/CV desplazándolo a potenciales más negativos (de -1330 a -1470 mV). En este intervalo de potencial de inversión se observa un cambio en la pendiente. ($m_{b2} = -10.96\mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$), lo cual puede atribuirse al codepósito de Cu/Ag o a la presencia de una diferente fase de plata depositada en el CV (Ag"/CV). El planteamiento de ésta hipótesis de Ag", se debe a que la concentración de ésta es mayor con respecto a la concentración de cobre (52 y 50 ppm respectivamente) como se verá más adelante. Conforme el potencial de inversión se hace más negativo (-1470 mV a -1570 mV) se tiene un incremento en la pendiente ($m_{b3} = -29.73 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) debido al codepósito Cu/Ag o al depósito masivo de Cu. Finalmente a potenciales más negativos de inversión se observa un decremento de la pendiente debido a que se está llevando a cabo la reducción del medio ($m_{b4} = -2.87 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$).

4.1.2.-Estudio voltamperométrico del sistema Au(I) y Cu(I).

La gráfica 4.1.5 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones: cianuro libre de iones metálicos (curva a), cianuro con Au (curva b), cianuro con Cu (curva c) y cianuro con Cu - Au (curva d). Las soluciones libres de iones metálicos y la que contiene sólo cobre ya han sido discutidas en la sección anterior, sin embargo se muestran como referencia para la discusión de las demás soluciones. De manera cuantitativa la reducción del medio se mide a través del potencial necesario para que la densidad de corriente que pase por el electrodo sea de $-200 \mu\text{Acm}^{-2}$ ($E_{-200 \mu\text{Acm}^{-2}}$) y cruce las cuatro soluciones en estudio. Es importante resaltar que el cambio de la densidad de corriente de -400 a -200 mV depende del comportamiento de la respuesta de reducción del voltamperograma que tiene valores más negativos. Este criterio permite la discusión cuantitativa de la reducción del medio.



Gráfica 4.1.5 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.035M CN^- , pH=10) sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mVs^{-1} . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b) $4 \times 10^{-6} \text{ M Au(CN)}_2^-$, (c) $8 \times 10^{-4} \text{ Cu(CN)}_4^{3-}$ y (d) $4 \times 10^{-6} \text{ M AuCN}_2^-$ con $8 \times 10^{-4} \text{ Cu(CN)}_4^{3-}$. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{-200\mu\text{Acm}^{-2}}$.

En la curva b de la gráfica 4.1.5 correspondiente a la solución que contiene Au, no se observan procesos de reducción y oxidación atribuidos al depósito o a la disolución del Au. También se observa que la presencia de Au en la solución cianurada (curva b) desplaza el potencial asociado a la reducción del medio a potenciales más negativos ($E_{-200\mu\text{Acm}^{-2}} = -1550 \text{ mV}$) respecto a la solución cianurada libre de iones metálicos ($E_{-200\mu\text{Acm}^{-2}} = -1238 \text{ mV}$), curvas b y a respectivamente. Así mismo, se observa que la presencia de Au disminuye la densidad de corriente capacitiva, lo cual se atribuye a que el ion Au se compleja con el cianuro y se adsorbe en el CV [29-31].

En la gráfica 4.1.5 curva d, al igual que en la solución que sólo contiene oro no se observan procesos de reducción y de oxidación. Además se aprecia que la

presencia de Au y Cu en la solución cianurada, provoca un desplazamiento más negativo del potencial de la reducción del medio, respecto a la gráfica 4.1.5 curvas a, b y c ($E_{-200\mu\text{Acm}^{-2}} = -1823 \text{ mV}$) como se ha reportado en la literatura [1]. Esto indica que los iones Au y Cu en la solución cianurada contribuyen a la modificación de las densidades de corrientes capacitivas y al proceso de reducción del agua, debido a que ambos metales involucran especies adsorbidas sobre la superficie de CV [1, 28-32].

Es importante mencionar que no es posible detectar el proceso de disolución de Au o el codepósito de Cu/Au a pesar de tener el mismo orden de concentración de Au del trabajo que antecede a esta investigación [1] indica que los iones Cu y los iones CN^- presentes en una mayor concentración (0.1 M) respecto a la solución en estudio ($8 \times 10^{-4} \text{ M}$) modifican el potencial donde se llevan a cabo los procesos de reducción del oro y del codepósito Cu/Au.

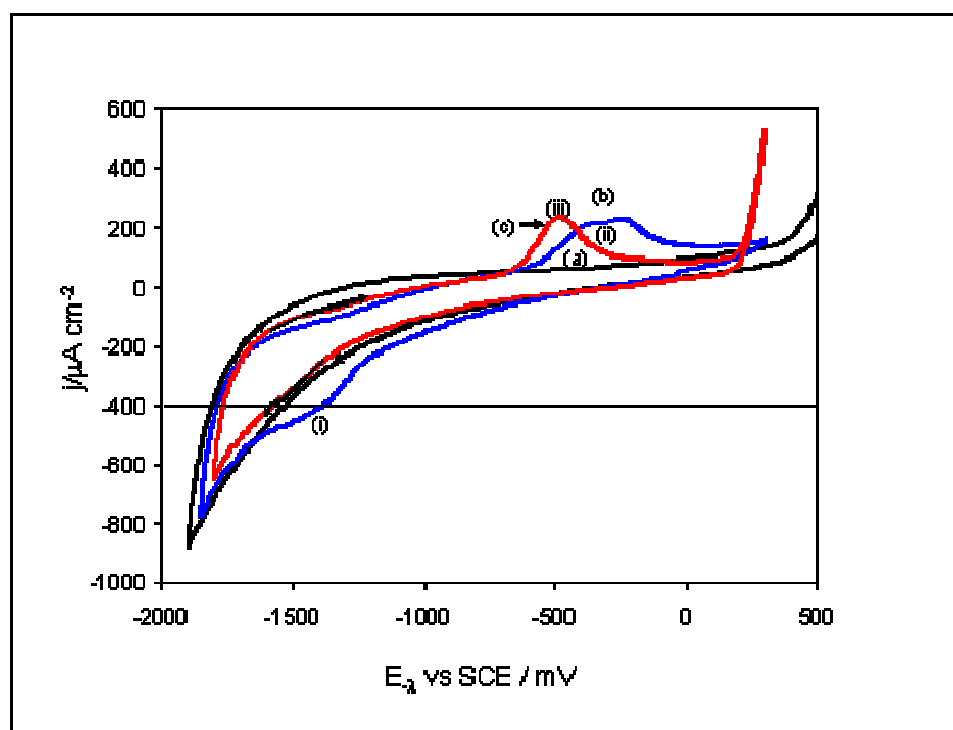
Los resultados voltamperométricos de esta sección indican que no es posible aplicar la metodología del estudio de carga asociada a los procesos de los picos de oxidación (Q_a).

4.1.3.- Estudio voltamperométrico del sistema Au(I), Ag(I) y Cu(I).

La gráfica 4.1.6 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones: cianuro libre de iones metálicos (curva a), cianuro con Au y Ag (curva b), cianuro con Cu, Au y Ag (curva c). De manera cuantitativa la reducción del medio se mide a través del potencial necesario para que la densidad de corriente que pase por el electrodo sea de $-400 \mu\text{Acm}^{-2}$ ($E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}}$).

En esta gráfica se aprecia que la presencia de los iones metálicos de Au y Ag desplazan la densidad de corriente asociada a la reducción del medio a potenciales menos negativos ($E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}} = -1390 \text{ mV}$) respecto a la solución

cianurada libre de iones metálicos ($E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}} = -1547 \text{ mV}$), curvas b y a respectivamente.



Gráfica 4.1.6 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.035 M CN^- , $\text{pH}=10$). Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b) $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, (c) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} 8 \times 10^{-4} - \text{AuCN}_2^- 4 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4} \text{ M}$. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}}$.

Esto indica que la presencia de los depósitos de los iones Au y Ag en la superficie de CV modifican la interfase. El desplazamiento observado de la reducción del medio, es mucho más importante cuando se tiene sólo Au, que cuando se tiene la presencia de Au con Ag (gráficas 4.1.5 curva b y 4.1.6 curva b respectivamente), indicando que la plata es la responsable del comportamiento aquí observado. También se aprecia un proceso de reducción (i) en el intervalo de potencial de -1252 a -1554 mV . Este proceso de reducción se puede atribuir a que la reducción de la plata se ha desplazado a potenciales más negativos o a que se está llevando a cabo el codepósito de Ag/Au. Por otra parte, en el barrido inverso (curva b) se observa un pico de oxidación ancho (proceso ii) en el intervalo de

potencial de -636 mV a -24 mV atribuido a la disolución del Ag/Au depositado en el barrido directo; debido a que este pico de oxidación se presenta en potenciales menos positivos que el pico de oxidación de la plata (gráfica 4.1.6 curva b y gráfica 4.1.5 curva b, respectivamente).

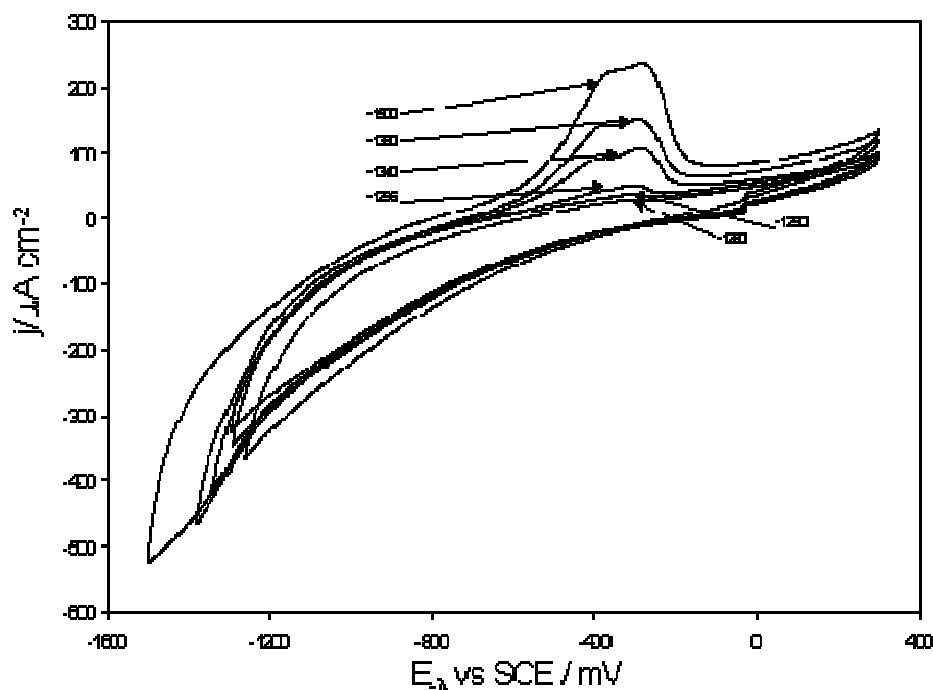
Asimismo, la presencia de Cu en la solución con Au y Ag (gráfica 4.1.6. curva c), desplaza la reducción del medio a potenciales más negativos ($E_{-400\mu\text{Acm}^{-2}} = -1588 \text{ mV}$). Esto indica que el ión Cu tiene un efecto importante en la reducción del medio y en los procesos de adsorción del cianuro y del oro sobre la superficie de CV.

Por otro lado, en la curva c, no se observa algún proceso de reducción de Au o de Ag, debido a que las densidades de corriente capacitiva enmascaran dichos procesos. En el barrido inverso de la curva c se aprecia un proceso de oxidación que se encuentra en potenciales menos positivos (-737 a -118 mV) con respecto al proceso de oxidación de la solución libre de Cu (curva b); el cual se atribuye a la disolución del codepósito de Cu/doré, del depósito de Ag” sobre el depósito de Ag/Au o el codepósito Ag/Au. Sin embargo, la forma del pico y el desplazamiento de éste a potenciales menos positivos respecto a la solución que contiene sólo Ag y Au indican que puede tratarse del codepósito de Cu/doré.

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

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

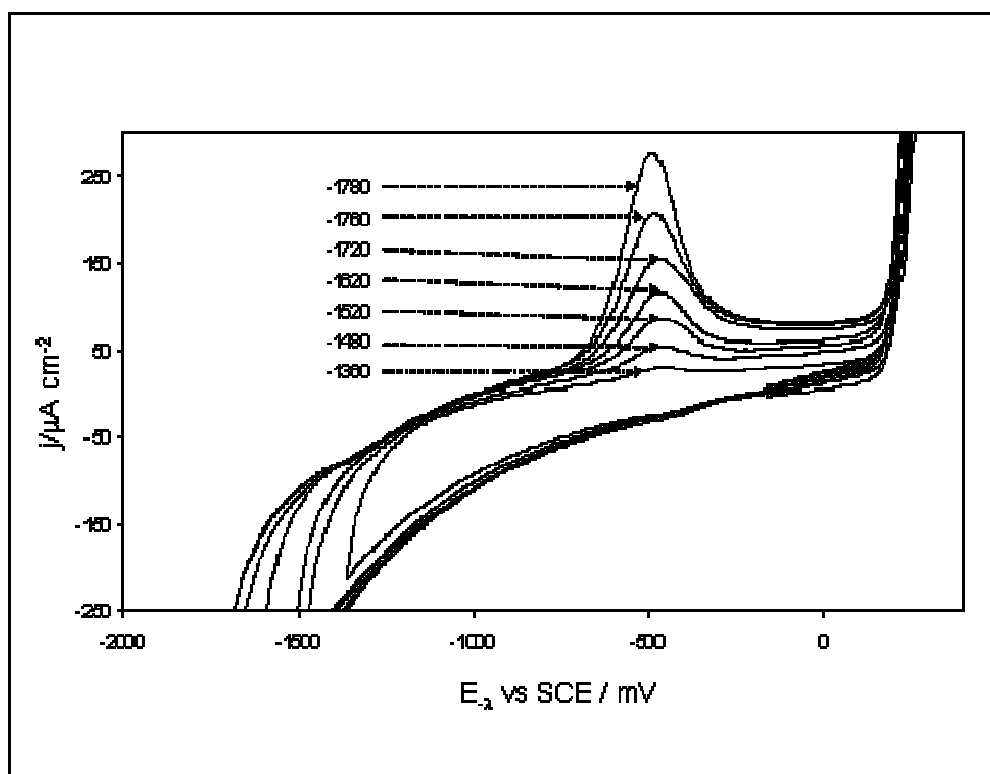
La gráfica 4.1.7 presenta los voltamperogramas obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido directo de potencial ($E_{-\lambda}$), para la solución de cianuro con Au en presencia de Ag.



Gráfica 4.1.7. Voltamperogramas cíclicos obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo (E_{λ}), para soluciones cianuradas de 0.035M CN^- , $5 \times 10^{-4}\text{M Ag}(\text{CN})_2^-$ y $4 \times 10^{-6}\text{M Au}(\text{CN})_2^-$ a $\text{pH}=10$.

En esta gráfica se observa que conforme E_{λ} toma valores más negativos, la densidad de corriente asociada al pico de oxidación se incrementa y el correspondiente potencial del pico se desplaza a valores más positivos en el intervalo de -1260 a -1296 mV, lo cual indica el depósito de oro sobre el electrodo de CV. A partir de E_{λ} de -1296 a -1500 mV, el pico cambia de forma apreciándose dos procesos de oxidación traslapados y el potencial del pico correspondiente se desplaza a valores menos positivos. Este comportamiento indica que la superficie del depósito de Au se ha modificando y se ha formado el codepósito de Ag/Au.

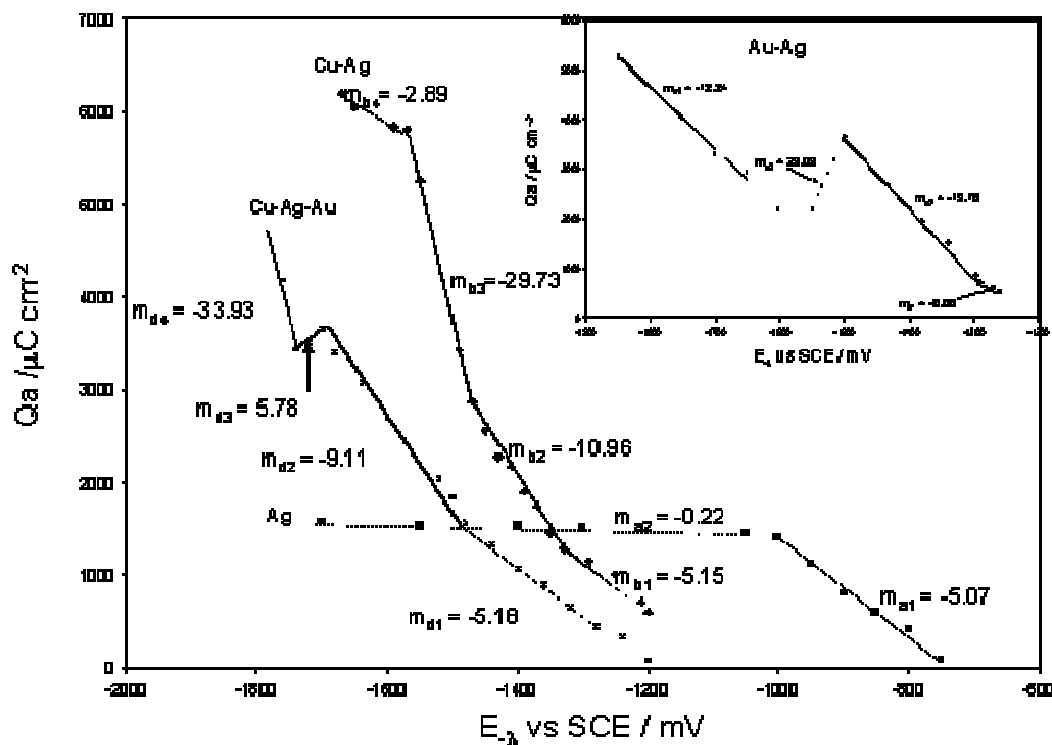
En la gráfica 4.1.8, correspondiente a la solución que contiene Cu, Au y Ag, se observa que en los primeros cuatro potenciales de inversión (de -1280 a -1440 mV) la densidad de corriente asociada al pico de oxidación se incrementa y el correspondiente potencial del pico se desplaza a valores más positivos, atribuido al depósito de Au.



Gráfica 4.1.8. Voltamperogramas cíclicos, obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo (E_3), para soluciones cianuradas de 0.035M CN^- , $5 \times 10^{-4}\text{M Ag(CN)}_2^-$, $4 \times 10^{-6}\text{M Au(CN)}_2^-$ y $8 \times 10^{-4}\text{M Cu(CN)}_4^{3-}$ a $\text{pH}=10$.

Conforme el potencial de inversión se hace más negativo (-1480 a -1620 mV) la densidad de corriente asociada a la disolución del pico aumenta y el potencial de pico de oxidación se desplaza a potenciales menos positivos. Este proceso está asociado a la oxidación del codepósito de Ag/Au ya que en el estudio de la **sección 4.1.2** se mostró que no se observan procesos de reducción y oxidación de Au en una solución cianurada (libre de plata), sobre un electrodo de CV atribuido a que las corrientes capacitivas del medio no permiten observar el proceso de reducción [1] y a la baja concentración de cobre presente en la solución. En el intervalo de potencial de inversión el pico de oxidación se desplaza a potenciales más positivos atribuido al codepósito de $\text{Ag}^+/\text{Ag}/\text{Au}$. Finalmente en el intervalo de potencial de inversión (-1640 a -1780 mV) se observa que el pico de oxidación se desplaza a potenciales menos positivo y la densidad de corriente se incrementa notablemente, indicando la formación del codepósito Cu/doré o el depósito masivo de Cu.

Del estudio aquí realizado se puede apreciar que el proceso de la disolución del doré (Ag/Au) no es simple, dado que los procesos de disolución de la aleación Cu/doré aparecen a potenciales muy cercanos.



Gráfica 4.1.9. Variación de la carga asociada a los picos de disolución de plata (Q_a) en función del potencial de inversión negativo ($E_{-\lambda}$), a partir de una solución que contiene 0.035 M CN^- : 5×10^{-4} M $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (a), 5×10^{-4} M $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ - 8×10^{-4} M $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ (b), 5×10^{-4} M $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ - 4×10^{-6} M $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (c) y 5×10^{-4} M $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ - 4×10^{-6} M $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ - 8×10^{-4} M $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ (d).

Por tal motivo, no se puede realizar la identificación precisa del intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito de doré libre de Cu. Por esta razón se decidió realizar un análisis cuantitativo de las curvas voltamperométricas en donde se determina la carga asociada a los procesos de oxidación Q_a (en el intervalo de potencial de -1280 a -1780 mV), a partir del área bajo la curva de los voltamperogramas reportados en las gráficas 4.1.7 y 4.1.8, obtenidos de las soluciones de Au - Ag en ausencia y presencia de cobre en función de $E_{-\lambda}$ (gráfica 4.1.9).

Con el fin de hacer una comparación, en esta misma gráfica se representan las curvas Q_a vs $E_{-\lambda}$ para la solución cianurada que contiene los iones de Ag y Cu, discutida en la sección anterior (gráfica 4.1.4 curva b), así como la curva a de la solución de Ag discutida en la gráfica 4.1.4 sección 4.1.2.

En la gráfica 4.1.9 curva c, se observa que la variación de la carga Q_a en función de $E_{-\lambda}$, para la solución cianurada que contiene los iones Au y Ag, se presenta una correlación lineal de la curva Q_a vs $E_{-\lambda}$ de $m_{c1} = -6.08 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ en el intervalo de potenciales de inversión de -1260 a -1280 mV y esta puede ser atribuida al depósito de la primera fase de plata/CV. Sin embargo, la velocidad de transformación es mayor con respecto a la pendiente calculada en la solución que contiene solo Ag y a la pendiente de la solución de Ag con Cu (-5.07 y -5.15 $\mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ respectivamente) indicando que se tiene el depósito de doré sobre el electrodo de CV que favorece el depósito de la primera fase de plata en este intervalo de potencial. Por otra parte, hacia potenciales de inversión más negativos, la correlación lineal de la curva Q_a vs $E_{-\lambda}$ presenta tres pendientes diferentes: a) una en potenciales de inversión de -1280 a -1500 mV, atribuida al codepósito de Ag” depositada sobre el doré ($m_{c2} = -13.76 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$), b) otra en el intervalo de potenciales de inversión de -1500 a -1550 mV donde se observa un declive en la pendiente ($m_{c3} = 29.02 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$), atribuida a una disminución del depósito Ag” debida a que se tiene una reacción secundaria del medio y c) por último otra en el intervalo de potencial de -1550 a -1780 mV donde se aprecia un cambio en la pendiente ($m_{c4} = -12.24 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) atribuida al nuevamente codepósito de Ag””. Es importante mencionar que la variación en la pendiente respecto a la solución de Cu-Ag ($m_{b2} = -10.96 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) es atribuida nuevamente a que el doré depositado en el CV incrementa la velocidad de transformación.

En la gráfica 4.1.9 curva d, se muestran las cargas anódicas correspondientes al área bajo la curva de los voltamperogramas realizados a la

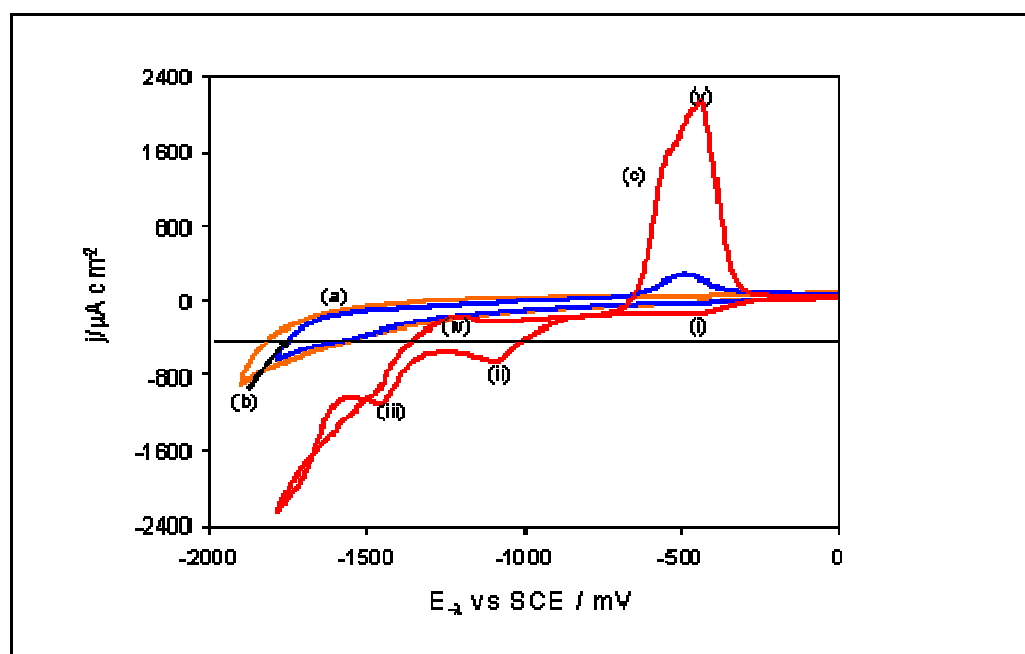
solución que contiene los iones Au-Ag-Cu, en función de los potenciales de inversión. Como se puede observar en el intervalo de potencial de -1200 a -1480 mV la pendiente calculada es de $m_{d1} = -5.18 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$, la cual puede ser atribuida al depósito de doré sobre el electrodo de trabajo. Sin embargo la pendiente es similar a las determinadas en las soluciones que contienen la especie iónica de plata sin y con cobre ($m_{a1}=-5.07$ y $m_{b1}=-5.15 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$, respectivamente), por lo que se indica que se está depositando la primera fase de Ag. A potenciales de inversión más negativos (de -1480 a -1700 mV) se observa que la pendiente aumenta ($m_{d2} = -9.11 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) y es similar a la calculada en la curva b ($m_{b2} = -10.96 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) atribuida a Ag”, como se verá más adelante, en el estudio cronoamperométrico de la sección 4.3. Al continuar aumentando el potencial de inversión desde -1700 hasta -1740 mV la pendiente decrece ($m_{d3} = 5.78 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) debido a una reacción secundaria del medio impidiendo que se siga depositando Ag” y finalmente, en el intervalo de potencial de -1740 a -1780 mV la pendiente aumenta ($m_{d4} = -33.93 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) debido al depósito de Cu/Ag” o depósito masivo de cobre.

La metodología desarrollada hasta este momento permite establecer el estudio electroquímico sistemático a realizar para identificar dónde se lleva a cabo el codepósito de doré o el depósito selectivo de Au y Ag, sin que se deposite cobre, a partir de soluciones con concentraciones de Au y Ag que simulan las condiciones de un baño de lixiviación con cianuros. Esta metodología se aplica ahora en un *baño de lixiviación industrial de Tayoltita*.

4.2 Estudio voltamperométrico de una solución industrial proveniente de Tayoltita.

El estudio voltamperométrico se realizó en una solución lixivante industrial de cobre (65.5 ppm), plata (117.5 ppm) y oro (1.35 ppm), con un electrodo de trabajo de CV; utilizando un intervalo de potencial de -1900 a 500 mV.

La gráfica 4.2.1 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones: cianuro libre de iones metálicos (curva a), cianuro con Cu-Au y Ag (curva b) y la solución industrial (curva c). De manera cuantitativa la reducción del medio se mide a través del potencial necesario para que la densidad de corriente que pase por el electrodo sea de $-400 \mu\text{Acm}^{-2}$ ($E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}}$). Los procesos de reducción y de oxidación de las soluciones sintéticas y el electrolito soporte ya han sido discutidos en secciones anteriores sin embargo se muestra la gráfica como referencia para la discusión de la solución industrial.



Gráfica 4.2.1 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.035M CN^- , $\text{pH}=10$) sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mVs^{-1} . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} 8 \times 10^{-4} - \text{AuCN}_2^- 4 \times 10^{-6} \text{ M} - \text{Ag}(\text{CN})_2^- 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ y (c) solución industrial. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{-400 \mu\text{Acm}^{-2}}$.

En la curva c se aprecia una meseta de reducción en el intervalo de potencial de -318 a -745 mV (proceso i), atribuido a la reducción de la primera fase de plata o al depósito de Ag/Au sobre la superficie del electrodo de CV. Esta meseta no se observa en la solución sintética (curva b), lo cual puede ser atribuido a que en la solución industrial se tiene doble concentración de plata (117.5 ppm) y

a la presencia de otras especies iónicas metálicas que modifican la interfase del CV. A potenciales más negativos se observa un pico de reducción (proceso ii) en el intervalo de potencial de -850 a -1253 mV, atribuido al depósito de Ag". Finalmente, antes de la reducción de hidrógeno, se presenta un pico de reducción en el intervalo de potencial de -1364 a -1578 mV (proceso iii) atribuido al codepósito de Cu/Ag" o al depósito masivo de cobre. Además de los procesos de reducción antes mencionados la gráfica muestra dos entrecruzamientos en los potenciales de -1663 y -1584 mV, característicos de procesos de cristalización.

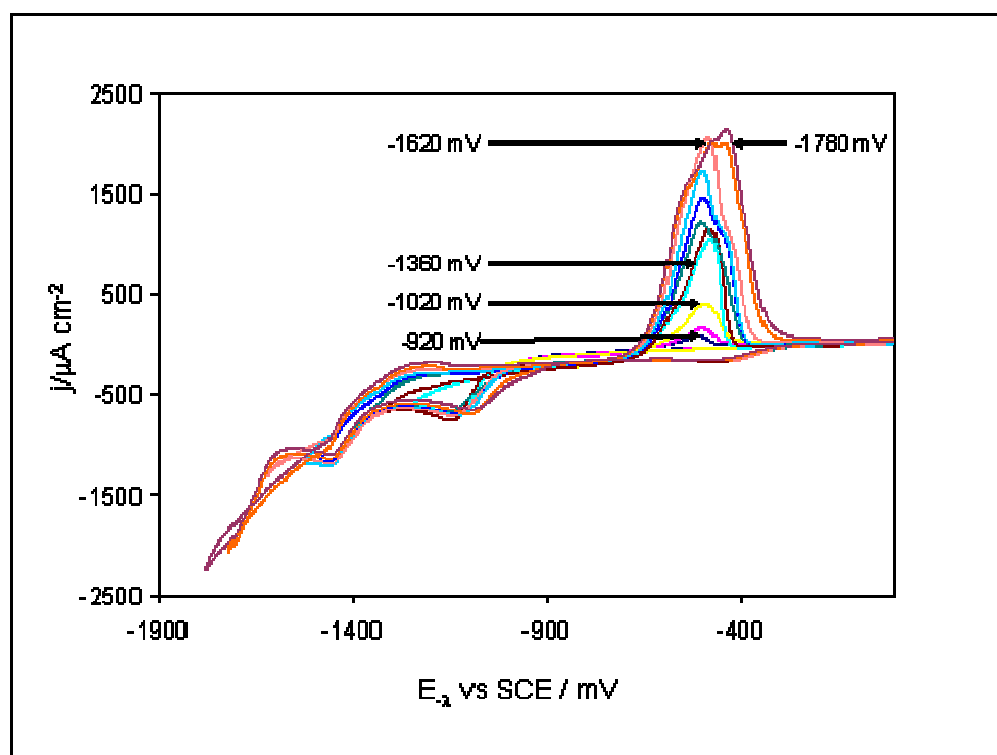
Es importante mencionar que la curva c presenta un desplazamiento importante en la densidad de corriente asociada a la reducción del doré y el medio, a potenciales menos negativos respecto a la solución sintética ($E_{-400 \mu Acm^{-2}} = -1042$ mV y -1502 mV, curvas a y b respectivamente). Este comportamiento es atribuido a la diferencia de concentración de especie iónica de plata presente en la solución industrial.

En el barrido inverso de la curva c, se observa un primer pico de oxidación (proceso iv) en el intervalo de -1410 a -1110 mV, atribuido a la disolución del Codepósito de Cu/Ag" o del Cu masivo. A potenciales más positivos se aprecia un pico de oxidación (proceso v) en el intervalo de potencial de -729 mV a -213 mV, el cual se atribuye a la disolución del codepósito de: Ag"/Ag o Ag"/ doré. También se aprecia que este último pico de oxidación se encuentra dentro del intervalo de potencial de -665 a -281 mV de la solución sintética (curva b) y tiene densidad de corriente de 4 veces más grande respecto a la solución sintética. Este comportamiento podría indicar que las condiciones de la solución industrial, la doble concentración de los iones plata (117.5 ppm) y la presencia de otros iones metálicos incrementan el depósito selectivo de doré.

Siguiendo con la metodología, se lleva a cabo el estudio de potencial de inversión ($E_{-λ}$) hacia potenciales negativos con el fin de establecer de forma más acotada el potencial donde es posible depositar oro y plata sin el depósito de cobre.

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

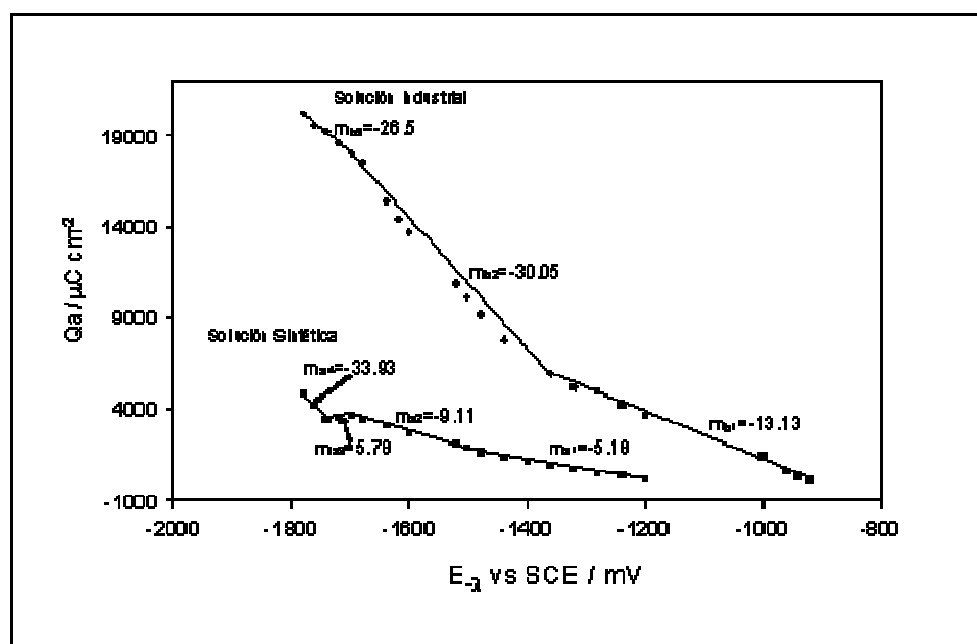
En la gráfica 4.2.2, correspondiente a la solución industrial, se observa que en los primeros potenciales de inversión (-920 a -1320 mV) la densidad de corriente asociada al pico de oxidación se incrementa y el pico se desplaza a valores más positivos, atribuido al depósito de Ag/CV o al depósito del doré/CV. Conforme el potencial de inversión se hace más negativo (-1320 a -1480 mV) la densidad de corriente asociada a la disolución aumenta y el pico de oxidación se desplaza a valores menos positivos. Este proceso está asociado a la disolución del codepósito de la Ag^+/Ag o el codepósito de $Ag^+/doré$. 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 formación del codepósito de cobre/ Ag^+/Ag .



Gráfica 4.2.2. Voltamperogramas cíclicos, obtenidos modificando el potencial de inversión en el barrido de potencial negativo (E_{λ} , indicados en la figura, obtenidos sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25 mVs^{-1} para la solución lixiviante industrial a $\text{pH}=10$.

A partir de los resultados obtenidos durante el potencial de inversión se determinó la carga asociada a los procesos de oxidación (Q_a) en el intervalo de potencial de -920 a -1780 mV, con la finalidad de identificar el intervalo de potencial en el cual se deposita Au y Ag selectivamente.

En la gráfica 4.2.3 curva b, se observa una correlación lineal de la curva Q_a vs E_{-i} ($m_{b1} = -13.13 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) en el intervalo de potencial de inversión de -920 a -1320 mV, debida al Ag" /CV y no al doré o a la Ag como se mencionó anteriormente. Es importante mencionar que los estudios de carga de la solución sintética de la sección 4.1.3.1 mostraron que bajo las condiciones de concentración de Au, Cu y CN no es posible determinar el intervalo de potencial donde se deposita el oro; y la pendiente que se observa es similar a la obtenida en la solución sintética de Ag con Au ($m_{c2} = -13.76 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) atribuida a la Ag".



Gráfica 4.2.3. Variación de la carga asociada a los picos de disolución de plata (Q_a) en función del potencial de inversión negativo (E_{-i}), a partir de una solución sintética que contiene 0.035 M CN^- , $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} 8 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6} \text{ M}$ (a) y una solución industrial (b).

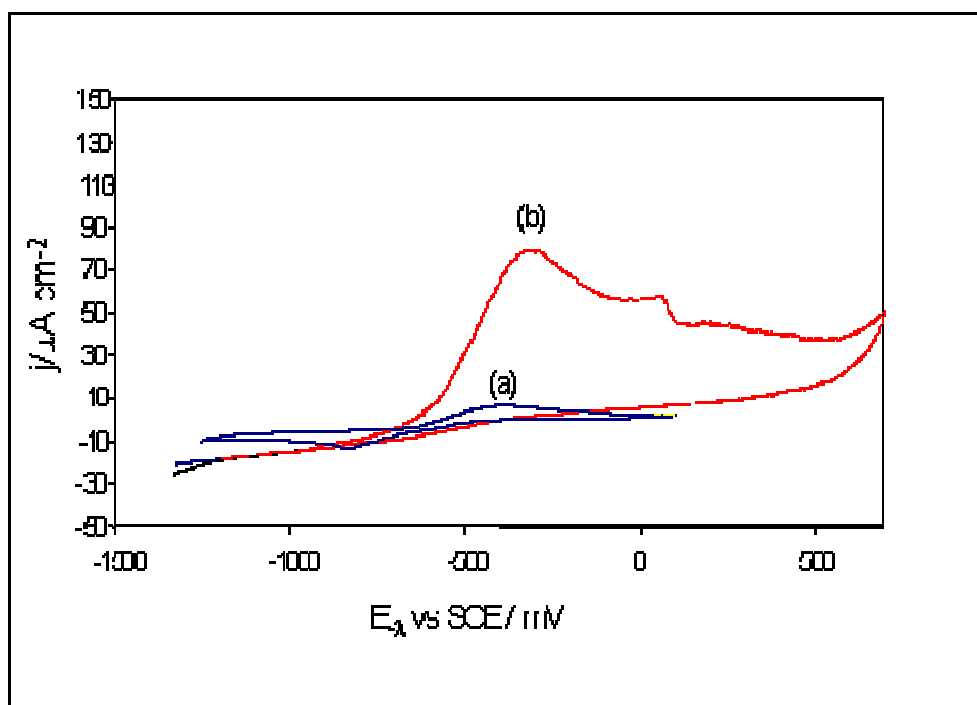
La diferencia en las pendientes de la solución sintética de los 3 iones con respecto a la solución industrial ($m_{a2} = -9.11 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ y $m_{b1} = -13.13 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$, respectivamente) indican que la velocidad del depósito de la Ag^+ sobre el CV es mayor en la industrial. Por otra parte, se observa un desplazamiento del inicio del depósito de la Ag^+ a potenciales menos negativos. El desplazamiento del potencial y el incremento en velocidad de transformación se atribuye a que los núcleos de oro depositados (no observados en el estudio electroquímico) favorecen el depósito de plata. Este comportamiento ya ha sido observado en el trabajo que antecede a esta investigación [1].

A potenciales de inversión más negativos (-1360 a -1640 mV), la correlación lineal de la curva Q_a vs E_{-i} presenta una pendiente de $m_{b2} = -30.05 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$, que puede ser atribuida al codepósito de Cu/Ag^+ ó depósito de Cu masivo.

Con el fin de confirmar la hipótesis de la presencia de la segunda fase cristalográfica de plata (Ag^+), se realizaron microelectrólisis a potencial controlado en la solución sintética, eligiendo primero un potencial intermedio del intervalo de -1200 a -1480 mV de la pendiente donde está atribuido el depósito de Ag y otro en el intervalo de potencial de -1480 a -1700 mV, en el cual está atribuido el depósito de la Ag^+ . De la misma manera se eligen los potenciales de depósito según las pendientes de cargas calculadas de la solución industrial (-1100, -1240 y -1440 mV).

Las microelectrólisis se realizaron cinco veces en intervalos de tiempo de 1 minuto imponiendo el potencial elegido para realizar el depósito, por último el electrodo de trabajo se sumerge dentro de una solución cianurada (0.035 M) donde se realiza una voltamperometría cíclica a potenciales anódicos, esto con la única finalidad de obtener en solución lo depositado y analizarla por ICP.

En la gráfica 4.2.4 se muestra la comparación voltamperométrica de una solución cianurada que contiene: Ag, Au y Cu (curva a) y una solución con cianuro libre de iones metálicos en la cual se realizó la disolución anódica de la plata depositada en el CV (curva b). En esta gráfica se observa que el pico de oxidación que se tiene en las dos curvas (a y b) se encuentran en el mismo intervalo de potencial (-150 mV a -627mV) indicando que se trata de la misma especie (en este caso la disolución de plata) además se observa una diferencia considerable en la corriente de oxidación debida a la concentración de plata depositada.



Gráfica 4.2.4. Comparación voltamperométrica de la solución cianurada que contiene: a) Ag, Au y Cu y b) una solución con cianuro y iones metálicos obtenida a partir de la disolución anódica de la plata depositada en el CV

Por otra parte, los análisis realizados en las soluciones por ICP demostraron que para el primer y segundo potencial elegidos de la solución sintética (-1360 y -1640 mV respectivamente) contenían plata (0.3 ppm y 0.5 ppm), en cuanto a los potenciales seleccionados para la solución industrial se apreció una mayor cantidad

de plata depositada (2.0 ppm). Además, cabe mencionar que, debido a la concentración de oro que se pudo haber formado en el depósito, no se logró detectar en este equipo (límite de detección de 100 ppb), para lo que se recomienda emplear otra técnica analítica que permita detectarlo, como ICP MS.

Como se mencionó en los antecedentes en este trabajo, la industria hidrometalúrgica presenta problemas para la extracción de metales preciosos debido a que, cada vez se extraen cantidades de estos en más baja concentración y con altos contenidos de cobre ocasionando que la recuperación de los metales preciosos sea más cara. Por lo anterior en la siguiente sección analizaremos soluciones sintéticas con concentraciones mayores de cobre (9×10^{-3} M) y bajas concentraciones de Ag y Au ($< 6 \times 10^{-6}$ M) y una solución industrial (Nukayita).

Para llevar a cabo este estudio se empleará la misma metodología aplicada en las secciones anteriores.

4.3.- Estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas del sistema Ag(I)-Cu(I), Au(I) - Cu(I) y Ag(I) - Au(I) - Cu(I) que simulan los valores provenientes de Nukayita

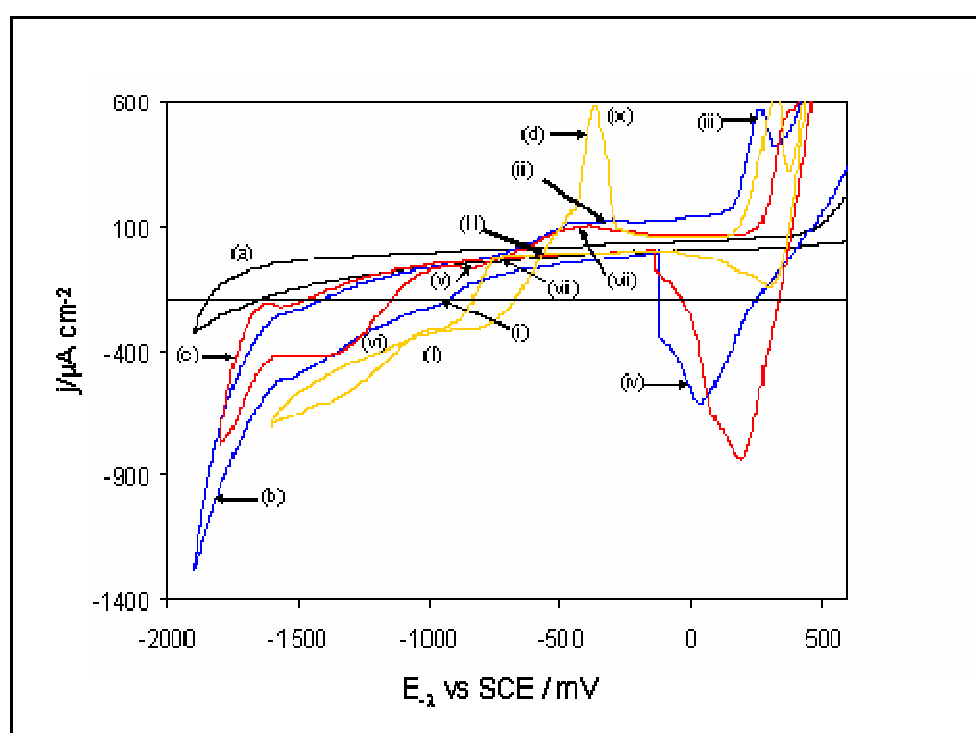
La concentración de los iones metálicos en la solución sintética en estudio son: Au (4×10^{-6} M), Ag (6×10^{-6} M) y Cu (9×10^{-3} M) en una solución cianurada al 0.0173 M.

4.3.1.-Estudio voltamperométrico del sistema Ag(I) - Cu(I) y Au (I) – Cu(I)

La gráfica 4.3.1 muestra la comparación voltamperométrica de las soluciones: cianuro libre de iones metálicos (curva a), cianuro con Cu (curva b), cianuro con Ag - Cu (curva c), y cianuro con Cu - Au (curva d). De manera cuantitativa la reducción del medio se mide a través del potencial necesario para

que la densidad de corriente que pase por el electrodo sea de $-200 \mu\text{Acm}^{-2}$ ($E_{-200} \mu\text{Acm}^{-2}$).

En la gráfica se observa que la solución libre de iones metálicos (curva a), presenta una densidad de corriente capacitiva en el proceso de reducción, en el intervalo de -1740 a -1890 mV, atribuida a las especies adsorbidas de cianuro sobre la superficie del electrodo, además, no se aprecian procesos de reducción u oxidación debidos a los iones CN^- .



Gráfica 4.3.1 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.017M CN^- , $\text{pH}=10$) sobre un electrodo de CV (0.07 cm^2) a 25mVs^{-1} . Se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: (a) libre de iones metálicos, (b) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 9 \times 10^{-3} \text{ M}$, (c) $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-6} 6 \times 10^{-6} \text{ M} - \text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 9 \times 10^{-3} \text{ M}$ y (d) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3} 9 \times 10^{-3} \text{ M} - \text{Au}(\text{CN})_2^{-4} 4 \times 10^{-6} \text{ M}$. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{-200} \mu\text{Acm}^{-2}$.

En la solución que contiene sólo cobre (curva b), se observa un proceso de reducción (pico i) en el intervalo de potencial de -850 a -1577 mV atribuido al depósito de cobre en la superficie del electrodo de trabajo; mientras que, en el

barrido inverso se aprecia un proceso de oxidación (pico ii) en el intervalo de -736 a -161 mV atribuido a la disolución del cobre depositado. Hacia potenciales más positivos (de 102 a 308 mV) se presenta otro proceso (pico iii) atribuido a la oxidación catalítica de cianuros y en el barrido inverso uno de los procesos de reducción de los productos formados en la oxidación de CN^- (pico iv) de esta especie de cobre (387 a -119 mV) [1]. Por otra parte se aprecia un desplazamiento de la reducción del medio a potenciales menos negativos ($E_{\lambda -200 \mu\text{Acm}^{-2}} = -947$ mV), respecto a la solución libre de iones metálicos ($E_{\lambda -200 \mu\text{Acm}^{-2}} = -1642$ mV), este comportamiento es atribuido a la competencia de especies adsorbidas de cobre y CN^- [1].

En cuanto a la solución cianurada que contiene los iones cobre y plata (curva c), se observan dos procesos de reducción en el barrido directo, uno en el intervalo de potencial de -707 a -913 mV (pico v), el cual se atribuye al depósito de Ag/CV o al codepósito de Cu/Ag/CV y otro en el intervalo de potencial de -1107 mV a -1455 mV (pico vi). Este proceso es atribuido al depósito masivo de cobre, al invertir el potencial se aprecia un proceso de oxidación (pico vii) en el intervalo de -741 a -141 mV atribuido a la disolución del codepósito de Cu/Ag/CV.

Por otra parte en la curva d (Cu-Au) se aprecia un proceso de reducción en el intervalo de potencial de -647 a -873 mV (pico viii) que podría ser atribuido al depósito de Au/CV o al codepósito de Cu/Au/CV. El depósito de Au/CV se descarta por que se tiene una baja concentración de Au y una densidad de corriente de reducción considerable. En el barrido inverso se observan dos entrecruzamientos, uno en -980 mV (I) y otro en -554 mV (proceso II) debidos a procesos de cristalización, además de los entrecruzamientos se tiene un proceso de oxidación (pico viii) en el intervalo de potencial de -557 a -161 mV atribuido a la disolución del codepósito de Cu/Au/CV. En esta gráfica también se observa un incremento considerable en la densidad de corriente en el proceso de oxidación debido a la cantidad de cobre depositada. Este comportamiento se ve favorecido por los núcleos de Au depositados en el barrido directo. Al igual que en la curva b y c se

presentan nuevamente los procesos de oxidación del CN^- y la reducción de los productos formados.

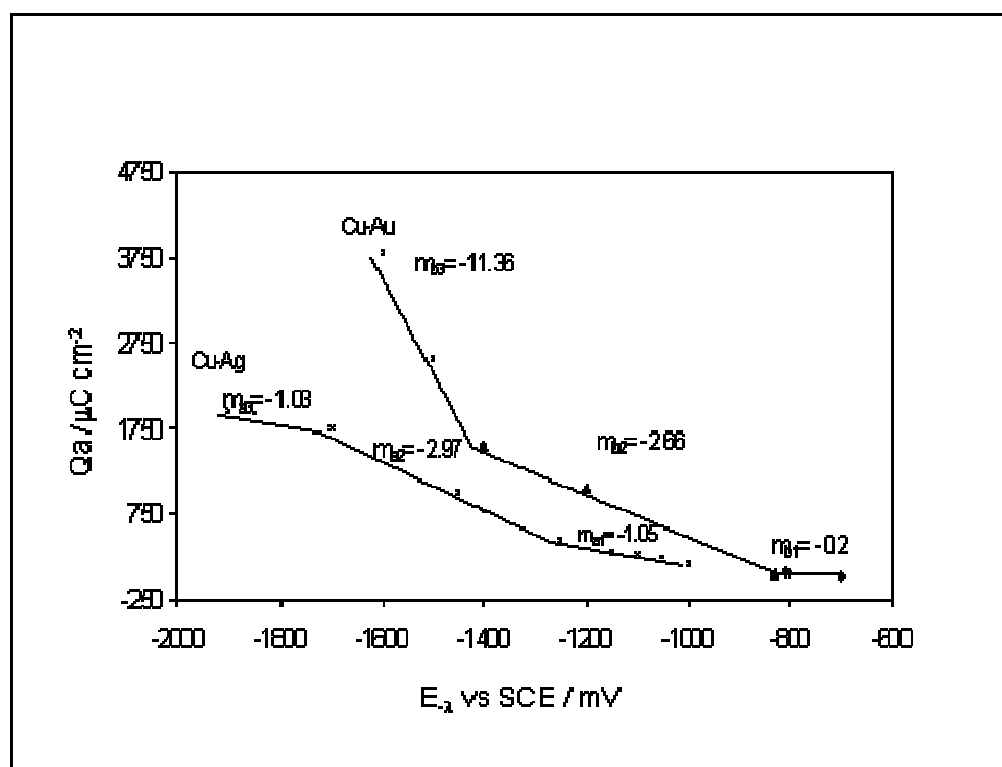
Por otra parte en la curva d (solución de Cu-Au) se tiene que el desplazamiento de la reducción del medio es mucho más importante ($E_{\lambda -200 \mu\text{Acm}^{-2}} = -676 \text{ mV}$) con respecto a las soluciones que contienen solo Cu y Cu-Ag, indicando que el oro es el responsable del comportamiento aquí observado. Esto indica que los iones Au en la solución contribuyen a la modificación de las densidades de corrientes capacitivas, debido a que involucra especies adsorbidas sobre la superficie de CV [1].

Con el fin de establecer el potencial en donde es posible depositar plata y oro sin que se deposite cobre, se lleva a cabo el correspondiente estudio de cargas anódicas a partir de los estudios del potencial de inversión ($E_{-\lambda}$) en cada una de las soluciones.

4.3.1.1 Estudio de cargas anódicas

En la gráfica 4.3.2 curva a (solución Cu-Ag), se observa que la correlación lineal de la curva Q_a vs $E_{-\lambda}$ de los primeros potenciales de inversión (de -1000 a -1250 mV) presenta una pendiente de $m_{a1} = -1.05 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ atribuida al depósito de Ag^+ . Esta atribución se debe a que la pendiente determinada es similar en un orden de magnitud mayor con respecto a la calculada ($m = -10.95 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) en la solución que contiene mayor concentración de plata. Por otra parte, al seguir invirtiendo el potencial a valores más negativos (de -1250 a -1700 mV), la pendiente se incrementa $m_{a2} = -2.97 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$. Este comportamiento se atribuye al codepósito de Cu/Ag o al depósito masivo de cobre por último, en el intervalo de potencial de -1700 a -1900 mV la pendiente calculada disminuye ($m_{a3} = -1.03 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$), esto se atribuye a que la reducción del medio baja la eficiencia del depósito del cobre metálico.

En la solución que contiene Cu-Au (curva b) la pendiente calculada en el intervalo de potencial de -700 a -830 mV es de $m_{b1} = -0.20 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$, este valor se atribuye al depósito de Au/CV. En el intervalo de potencial de inversión de -830 a -1400 mV se observa un cambio en la pendiente, ($m_2 = -2.66 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$), atribuido al codepósito de Cu/Au o al depósito masivo de cobre. Finalmente a potenciales más negativos de inversión se observa un aumento de la pendiente y esto es atribuido al depósito masivo de cobre ($m_3 = -11.36 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$).



Gráfica 4.3.2. Variación de la carga asociada a los picos de disolución de plata y del oro (Q_a) en función del potencial de inversión negativo (E_λ), a partir de una solución que contiene 0.017 M CN^- : a) $6 \times 10^{-6} \text{ M Ag(CN)}_2^- - \text{Cu(CN)}_4^{3-} 9 \times 10^{-3} \text{ M}$ y b) $\text{Au(CN)}_2^- 4 \times 10^{-6} \text{ M}$, - $\text{Cu(CN)}_4^{3-} 9 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Como se pudo observar en este estudio, la presencia de grandes concentraciones de cobre permite apreciar picos de reducción asociados al depósito de Au y Ag o a codepósitos de éstos con cobre en cada una de las

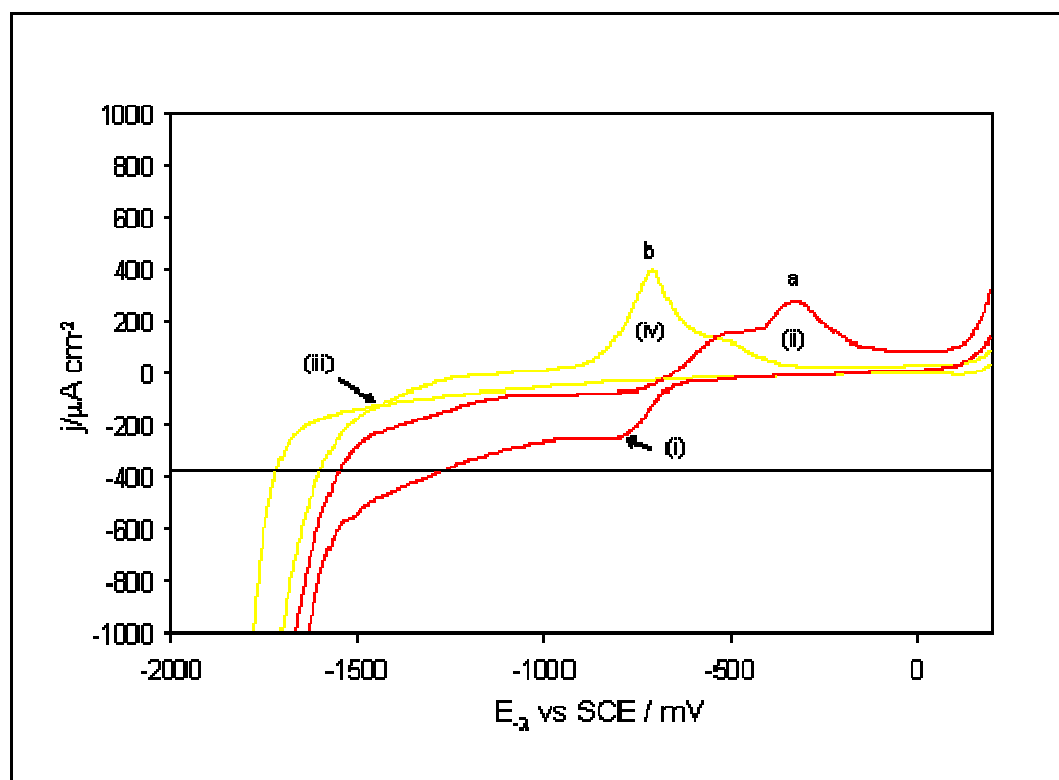
soluciones sintéticas. Por lo que ahora se estudia el comportamiento de la solución sintética con los 3 iones en estudio (Cu-Ag y Au) y el comportamiento de los iones en estudio en la solución industrial de Nukayita.

4.3.2 Estudio voltamperométrico del sistema Au(I) - Ag(I) - Cu(I) y solución industrial Nukayita.

La concentración de los iones en la solución industrial es: Au (5×10^{-6} M), Ag (8×10^{-6} M), Cu (8×10^{-3} M) en una solución cianurada 0.02 M.

La gráfica 4.3.3 muestra la comparación voltamperométrica de la solución sintética de Cu-Ag-Au (curva a) e industrial (curva b). En la curva a, se aprecia que la densidad de corriente asociada a la reducción del medio está desplazada a potenciales menos negativos debido a que las especies adsorbidas de Cu modifican el potencial de reducción a valores menos catódicos ($E_{-\lambda, 400 \mu\text{Acm}^{-2}} = -762$ mV) respecto a la curva b ($E_{-\lambda, 400 \mu\text{Acm}^{-2}} = -1602$ mV). Además, se aprecia un proceso de reducción (pico i) en el intervalo de potencial de -681 a -947 mV, éste se atribuye al depósito de doré/CV o al codepósito de Cu/doré/CV. Estas atribuciones se hacen debido a que el pico (i) de reducción se presenta en los intervalos de potencial de reducción tanto para la solución sintética 2 (bajos valores de Au y Ag, con altos contenidos de cobre) que contiene Cu-Ag como para la que contiene Cu-Au. Además este comportamiento de reducción no fue posible observarlo en la solución sintética 1, dada la concentración de Cu (8×10^{-4} M).

Por otra parte, en el barrido inverso se observa un pico de oxidación ancho (proceso ii) en el intervalo de potencial de -665 mV a -108 mV que se puede atribuir a la disolución del Cu/doré/CV depositado en el barrido directo. Esta atribución se hace debido a que este pico de oxidación se presenta en potenciales similares a los picos de oxidación de las curvas b y c de la gráfica 4.3.3, descritas en la sección anterior (4.3.1).



Gráfica 4.3.3 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos de una solución cianurada (0.017M CN^- , $\text{pH}=10$) donde se estudia la influencia de diferentes iones en la solución cianurada: a) $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6}\text{ M}$, $-\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} 9 \times 10^{-3}\text{ M}$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 6 \times 10^{-6}\text{ M}$ y b) solución industrial. La densidad de corriente seleccionada para el análisis de la reducción del agua $E_{-400} \mu\text{Acm}^{-2}$.

En la curva b (solución industrial), durante el barrido directo no se observa algún proceso de reducción atribuido al codepósito de Ag/Au/CV o al codepósito de Cu/Ag/Au debido a que las densidades capacitivas enmascaran dichos procesos. Sin embargo, en el barrido inverso se observa un entrecruzamiento (iii) indicando un proceso de cristalización metálica sobre el electrodo de trabajo. Hacia potenciales más positivos (de -992 a -772 mV) se aprecia un pico de oxidación (iv) ancho y este se atribuye a la disolución del codepósito de Cu/Ag/Au. Por otra parte, se observa que el pico de oxidación (iv) está desplazado a potenciales menos positivos con respecto a la solución sintética y esto se debe a que en la solución industrial se encuentran otros iones metálicos que originan este comportamiento, al modificar las condiciones interfaciales del electrodo CV.

Siguiendo con la metodología de trabajo, a continuación se describen las gráficas del estudio de cargas anódicas obtenidas a partir del estudio de potencial de inversión en cada una de las soluciones (sintética e industrial).

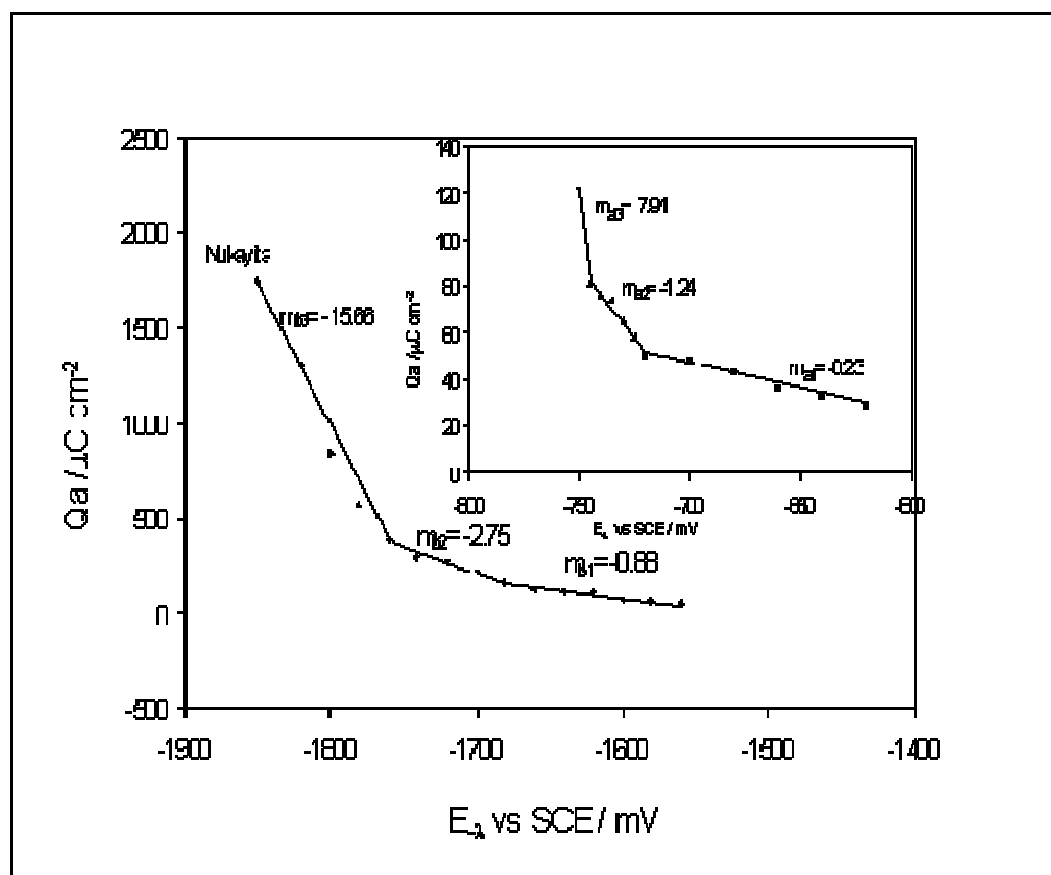
4.3.2.1.- Estudio de cargas anódicas

Para determinar el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de plata y oro sin la presencia de cobre, se realiza el análisis cuantitativo de las curvas voltamperométricas obtenidas del estudio de potencial de inversión para cada una de las soluciones (sintética e industrial); en donde se determina la carga asociada a los procesos de oxidación Q_a , a partir del área bajo la curva.

En la gráfica 4.3.4, curva a (solución sintética) se tiene que, en el intervalo de potencial de -620 a -720 mV la pendiente calculada es de $m_{a1} = -0.23 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ y este valor se atribuye al depósito de Au/CV. El valor de esta pendiente es similar a la calculada en la sección 4.4.1.1, para la solución sintética que contiene Cu-Au ($m = -0.20 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$). Por otra parte, hacia potenciales más negativos (de -720 a -745 mV), la pendiente se incrementa a $m_{a2} = -1.24 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ y se atribuye al depósito de Ag/Au/CV debido a que la pendiente calculada es similar a la obtenida en la solución sintética de Cu-Ag ($m = -1.05 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$). Finalmente a potenciales más negativos el valor de la pendiente se incrementa a $m_{a3} = -7.94 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ atribuido al depósito masivo de cobre.

En la curva b (solución industrial), no se observa la pendiente correspondiente al depósito de Au/CV debido probablemente a la presencia de otros iones en la solución. Además en la figura se observa que en el intervalo de potencial de -1570 a -1680 mV se tiene una pendiente de $m_{b1} = -0.9 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ la cual es atribuida al depósito de Ag'/CV. Este valor de la pendiente es similar a la calculada en la solución sintética de Cu-Ag- Au ($m = -1.05 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$). Al seguir invirtiendo el potencial a valores más negativos (-1680 a -1760 mV) se aprecia un

incremento de la pendiente ($m_{b2} = -2.75 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) atribuida al codepósito de Cu/Ag". Por último a potenciales más negativos se tiene un incremento considerable de la pendiente ($m_{b3} = -15.66 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) y éste es atribuido al depósito masivo de cobre.



Gráfica 4.3.4. Variación de la carga asociada a los picos de disolución (Q_a) en función del potencial de inversión negativo (E_λ), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de CV (0.07 cm^{-2}) a 25 mV s^{-1} , a partir de una solución 0.017 M CN^- a pH 10 que contiene: a) $\text{Au}(\text{CN})_2^- 4 \times 10^{-6} \text{ M}$ con $\text{Ag}(\text{CN})_2^- 6 \times 10^{-6} \text{ M}$ en presencia de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} 9 \times 10^{-3} \text{ M}$, b) Solución industrial.

A partir de los estudios de cargas anódicas previamente realizados, se hará una analogía de las soluciones industriales con respecto a los reportados en la literatura que antecede este trabajo [1].

4.4.- Estudio de cargas anódicas de las soluciones industriales.

En la gráfica 4.4.1, 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 [1].

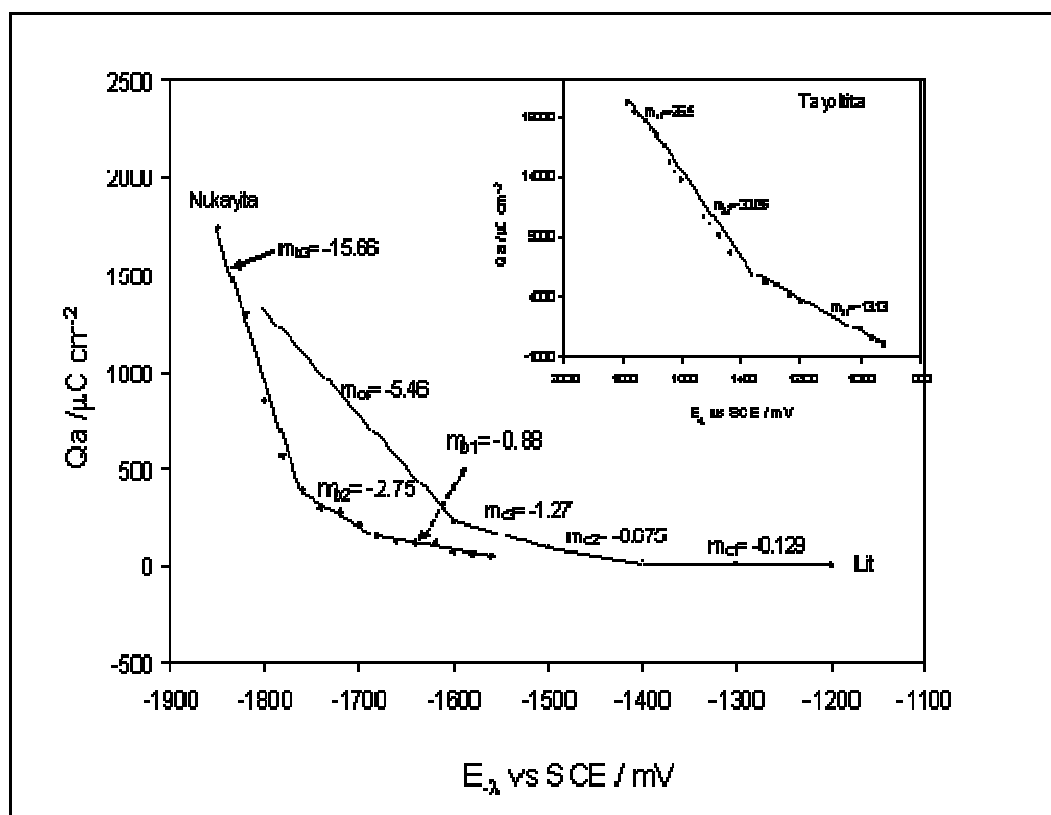
Partiendo de la curva c (solución de la literatura) se tiene que, en el primer intervalo de potencial, la pendiente calculada es de $m_{c1} = -0.129 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ y fue atribuida al codepósito de Ag-Au. Esta pendiente concuerda con la obtenida en las soluciones sintéticas Cu-Au y Cu-Au-Ag de la sección 4.3.1.1 y 4.3.2.1 respectivamente y en este trabajo son atribuidas al depósito de Au/CV y Doré/CV.

La segunda pendiente calculada en la investigación que antecede este trabajo es de $m_{c2} = -0.675 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ y fue atribuida al depósito Ag/CV. Esta pendiente es similar a las pendientes obtenidas en las soluciones sintéticas de Ag, Au-Ag, Cu-Ag y Cu-Ag-Au (-5.05 , -6.08 , -5.17 y $-5.18 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$, respectivamente) de este trabajo, con una diferencia de un orden de magnitud debido a la concentración de plata (52.0 ppm). Hacia potenciales más negativos se determinó una pendiente de $m_{c3} = -1.27 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$, que fue atribuida al depósito de Cu/Ag'; en este trabajo esta pendiente es asignada al depósito de una segunda fase cristalográfica de Ag''/CV. Esta asignación se hace debido a que la pendiente presenta una similitud con las calculadas en las soluciones industriales de Tayoltita y Nukayita ($m_{a1} = -13.13 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ y $m_{b1} = -0.88 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ respectivamente); cabe mencionar que la diferencia de la correlación lineal de la solución industrial de Tayoltita es debida a la concentración de plata (117.5 ppm).

Finalmente se tiene una pendiente de $m_{c2} = -5.62 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$ y es dada al codepósito de Cu/Ag'' o al depósito masivo de cobre, de igual manera en las

soluciones industriales las pendientes calculadas hacia potenciales más catódicos fueron atribuidas a codepósitos de Cu/Ag" o al depósito masivo de cobre.

Por otra parte, en la figura 4.4.1 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 lixiviante de cianuros (ver tabla 4.4.1); cumpliendo con la Ley de Nernst.



Gráfica 4.4.1. Variación de la carga asociada a los picos de disolución (Q_a) en función del potencial de inversión negativo (E_λ), de los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de CV (0.07 cm^{-2}) a 25 mV s^{-1} , a partir de una solución: a) Industrial de Tayoltita, b) industrial de Nukayita, c) literatura que antecede este trabajo [1].

Los estudios voltamperométricos realizados en este trabajo y el que lo antecede muestran que la concentración de cobre juega un papel importante para determinar el depósito selectivo de Doré. El no poder observar la presencia de Au en las soluciones de este trabajo a pesar de que éste está en el mismo orden de

magnitud indica que la concentración de cianuro también juega un papel importante en depósito selectivo.

Es por ello que en la figura también se aprecia que conforme la relación de CN^-/Cu disminuye (ver tabla 4.4.1) 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. 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.

Tabla 4.4.1 Concentración de soluciones

Solución	Ag (M)	Au (M)	Cu (M)	CN^- (M)	CN^-/Cu
Tayoltita	1×10^{-3}	7×10^{-6}	1×10^{-3}	0.035	35
Literatura [1]	3×10^{-5}	5×10^{-6}	8×10^{-3}	0.025	3.12
Nukayita	8×10^{-6}	5×10^{-6}	8×10^{-3}	0.013	1.62

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de investigación, se utilizó una estrategia experimental previamente establecida [1] 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 establecer los siguientes puntos:

- ❖ El estudio de especiación química de la solución que simula las condiciones industriales con altos valores de plata y bajos valores de cobre en pH 10 muestra que las especies predominantes son: $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ además, que el potencial del par redox $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(0)$ se presenta a potenciales más negativos con respecto al potencial del par redox $\text{Au}(\text{I})/\text{Au}(0)$, $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}(0)$; indicando de esta forma que el cobre no interfiere termodinámicamente en el depósito selectivo de oro y plata.

- ❖ El estudio de especiación química de la solución que simula las condiciones industriales con bajos valores de plata y altos valores de cobre a pH 10 muestra que las especies predominantes son: $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ además que el potencial del par redox $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(0)$ se presenta a potenciales más negativos con respecto al potencial del par redox $\text{Au}(\text{I})/\text{Au}(0)$, $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}(0)$. Por otra parte la diferencia del potencial condicional E'' de los metales preciosos (Au y Ag) es menor a la requerida teóricamente (180mV) para el depósito selectivo de dos metales [18], dando lugar a la formación de un codepósito.

- ❖ Asimismo, el estudio de especiación química en los sistemas aquí analizados, determinó que el cobre es el metal menos noble y el más noble es

el oro, por lo que, con esta información se hizo posible la discusión de formación de aleaciones metálicas durante el codepósito.

❖ La presencia de altas y bajas concentraciones de Ag no permiten distinguir el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de Au, siendo en este caso la presencia de Au la que ayuda a distinguir el depósito de la primera fase cristalográfica de Ag, en la solución que contiene bajos valores de plata.

❖ Los resultados de la microelectrólisis a potencial controlado (-1240 mV) realizada en la solución industrial con altos valores de plata demuestran que se tiene una segunda fase cristalográfica de plata.

❖ Los estudios voltamperométricos muestran que las altas y bajas concentraciones de cobre modifican las corrientes capacitivas del medio. Además se aprecia que las altas concentraciones de cobre permiten observar los procesos de reducción y oxidación de oro y plata. Las bajas concentraciones de cobre originan que los intervalos de potencial de los depósitos selectivos de oro y plata se vean desplazados hacia valores más catódicos.

❖ Es conveniente emplear la metodología del análisis de la cargas anódicas (Qa) para obtener el intervalo de potencial donde se realiza el depósito selectivo de los metales preciosos aunque estos tengan bajos valores de concentración (<1 ppm).

❖ Del estudio de cargas anódicas (Qa) realizado para la solución industrial de Tayoltita se determinó que el depósito de Ag⁺/CV se presenta en el intervalo de potencial de -920 a -1320 mV; la cual es similar a la obtenida en la solución sintética de Ag con Au ($m = -13.76 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) atribuida a Ag⁺. Por otra parte

el desplazamiento del potencial y el incremento en velocidad de transformación observados se atribuyen a que los núcleos de oro depositados (no observados en el estudio electroquímico) favorecen el depósito de plata. A potenciales de inversión más negativos (-1362 a -1640 mV) la pendiente calculada ($m = -30.05 \mu\text{Ccm}^{-2}\text{mV}^{-1}$) es atribuida al codepósito de Cu/Ag⁺ o depósito de Cu masivo.

❖ En el estudio de cargas anódicas (Q_a) realizado para la solución industrial de Nukayita no se observó la pendiente correspondiente al depósito de Au/CV debido probablemente a la presencia de otros iones en la solución. Por otra parte, se determinó que en el intervalo de potencial de -1570 a -1680 mV se lleva a cabo el depósito de Ag⁺ y que a potenciales más catódicos se da el codepósito de Cu/Ag⁺ o el depósito masivo de Cu

❖ A partir de la analogía realizada en la solución que antecede este trabajo y de las soluciones industriales 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, así como el codepósito de Cu/doré, a pesar de que la concentración de cobre es de diferente magnitud en las tres soluciones industriales. Sin embargo, se requiere de más estudios de la relación CN^-/Cu para comprobar la influencia observada en este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

1. Reyes Cruz V. E., (2002). Recuperación Selectiva de Doré (Au-Ag) de Disoluciones Provenientes de de la Lixiviación de Minerales, Utilizando un Reactor Electroquímico FM01-LC. México, D. F. Tesis de Doctorado, UAM-I.
2. Guilber J.M. t, Park C.F, (1986). "Geology of ores deposits", Freeman (USA), p985.
3. Roel Cruz G., (2000). Caracterización Electroquímica del Estado Superficial de Sulfuros Minerales de Hierro. México, D. F. Tesis de Doctorado en Ciencias, UAM-I.
4. Waterman B., Olson F. A. and Andersen T. N., "The Electrowinning of gold with a fluidized-bed electrode", in S. Srinivasan, R. Woods and P. E. Richardson (Eds.), Electrochemistry in Mineral and Metal Processing I, Electrochem. Soc. Pennington (1984) p611.
5. Reyes Cruz V. E., Oropeza M. T., González I. and Ponce de León C., "Electrochemical recovery of silver from cyanide leaching solutions", J. Appl. Electrochem., 32 (2002) 473.
6. Reyes Cruz V. E., Ponce de León C., González I. and Oropeza M. T., "Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions" Elsevier Science, Hidrometallurgy 65 (2002) 187-203.
7. Stavart A., Leroy C. and Van Lierde A., "Potential use of carbon felt in gold hidrometallurgy", Minerals Engineering 12 (1999) 545.

8. www.cec.itam.mx agosto 2005.
9. www.inegi.gob.mx agosto 2005.
10. Poisot D. M. E., (2006) Estudio de la Naturaleza de la electrodeposición de Metales Preciosos en función de la Composición de Soluciones Complejas de Tiourea. México, D.F. Tesis de Maestría, UAM-I.
11. Mac Arthur D. M. and Forrest R.W., (1889), US Patent 403202.
12. Kordosky G. A., Sierakosky J.M., Virnig M.J. and Mattison P.L., "Gold Solvent Extraction from Typical Cyanide Leach Solutions", Hydrometallurgy 30 (1992) 291.
13. Fleming C.A., "Hydrometallurgy of precious metals recovery", Hydrometallurgy 30 (1992) 127.
14. Lovera D., Quiñones J., Vidal A., Gagiuffi P. y Puente L. "Procesos de Tostación-Lixiviación de Minerales Auríferos con Metales Cianicidas".
15. Oropeza, M.T., Ponce de León, C., y González, I., (1995). Ingeniería Electroquímica Principios y Aplicaciones. México, D. F., Ed. Sociedad Mexicana de Electroquímica.
16. Jha M. C., "Recovery of Gold and Silver from Cyanide solutions: A comparative study of various processes", The First International Symposium on Precious Metals Recovery. Reno Nevada (1984).

17. Gupta C.K., Ph.D., Mukherjee T.K., Ph.D. " Hidrometallurgy in Extraction Processes Vol 1", 1990.
18. Bard A. J. and Faulkner L.R., Wiley J. & Sons (Eds.), Electrochemical methods, (1980) 372-380, 229.
19. Marsden, J., House, I. "The Chemistry of Gold Extraction". Ellis Horwood, 1992.
20. Bindra P. and Light D. "The Effect of Base Metal Ions on the Electrochemical and Structural Characteristic of Electrodeposited Gold Films". J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 12 (1989).
21. Sánchez, H., Chainet, E., Nguye, B., Ozil, P., and Meas, Y., (1996). Electrochemical Deposition of Silver from Low Cyanide Concentration Bath. Journal of Electrochemical Society, 143, p12799-2804.
22. Miranda M. and González I. "Study of the Electrodeposition with Non-Stationary Techniques in an Ethylamine Aqueous Medium. J. Electrochem. Soc., Vol. 42, No. 15 (1997).
23. Palomar Pardavé, M., Miranda Hernández, M., Batina, N., and González, I., (1998). Identification of Different Silver Nucleation Processes on Vitreous Carbon Surfaces from an Ammonia Electrolytic Bath, J. Electrochem. 433, p81-93.
24. Reyes Cruz V. E., Ponce de León C., González I. and Oropeza M. T., "Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions" Elsevier Science, Hidrometallurgy 65 (2002) 187-203.
25. Alonso Gómez A., Lapidus, G. T., (2004). Estudio de la eficiencia de electrodeposición de plata a partir de soluciones amoniacales de tiosulfato en

- presencia de altas concentraciones de cobre. México, D.F. Tesis de Maestría, UAM-I.
26. Ringbom A., *Complexation in Analytical Chemistry* Wiley-Interscience, New York (1963).
27. 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).
28. Reyes Cruz V. E., González I and Oropeza M. T "Voltammetric evaluation of the electrode material on the oxidation of cyanide catalyzed by copper ions" *J. Solid State Electrochem* (2005) 9: p. 566-573.
29. Soto A.B., Palomar-Pardavé M. and González I., " Electrochemical Nucleation of Cobalt onto Glassy Carbon Electrode from Ammonium Chloride Solutions", *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2647.
30. Mac Arthur D. M.. "A Study of Gold Reduction and Oxidation in Aqueous Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 672.
31. Kirk D.W., Foulkes F.R. and Graydon W.F., "Gold Passivation in Aqueous Alkaline Cyanide", *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1962.
32. Schlesinger M. and Paunovic M., "Modern Electroplating" fourth edition. P 10-15

ANEXO A. ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DE SOLUCIONES PREPARADAS

Solución sintética 1.

A.1.-Estudio de especiación de oro en medio de cianuros, $[\text{CN}^-]=0.035\text{M}$ y $[\text{Au(I)}] = 4 \times 10^{-6}\text{M}$.

Datos de Au(I):

Especie	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	Referencia
Au-CN		38.3	26
HCN	9.2		26

Datos para realizar Diagrama de Zonas de Predominio para Au(I).

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^-$	pCN'
$0 \leq \text{pH} < 9.2$	$\text{Au}^+ + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+$	$9.95 + \text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} < 14$	$\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^-$	19.15

Datos para realizar Diagrama Tipo Pourbaix para Au a $\text{pCN}'=1.46$ y $\text{pAu}''=5.39$

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Au(I)}'' + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au(0)}''$	E'' (v) vs SCE
$0 \leq \text{pH} < 9.2$	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au(0)} + 2\text{HCN}$	$0.6732 - 0.12\text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} < 14$	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au(0)} + 2\text{CN}^-$	-0.4308

A.2.-Estudio de especiación de plata en medio de cianuros, [CN]=035 M y [Ag(I)]=5X10⁻⁴ M.

Datos de Ag(I):

Especie	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄	Referencia
Ag-CN		20.48	21.4	21.9	26
AgCN _(s)	15.66				26
Ag-(OH)	2.3	3.6	4.8		26
Ag(OH)CN	13.2				26
H-CN	9.2				26

Datos para realizar Diagrama de Zonas de Predominio para Ag(I).

pH	Equilibrio Generalizado $Ag^+ + 2CN'^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2'^-$	pCN'
0 pH ≤ 9.2	$Ag^+ + 2HCN \rightleftharpoons Ag(CN)_2'^- + 2H^+$	1.04+pH
9.2 ≤ pH ≤ 11.7	$Ag^+ + 2CN'^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2'^-$	10.24
11.7 ≤ pH ≤ 12.7	$AgOH + 2CN'^- + H^+ \rightleftharpoons Ag(CN)_2'^- + H_2O$	16.09–0.5pH
12.7 ≤ pH ≤ 12.8	$Ag(OH)_2^- + 2CN'^- + 2H^+ \rightleftharpoons Ag(CN)_2'^- + 2H_2O$	22.75–pH
12.8 ≤ pH ≤ 14	$Ag(OH)_3^{2-} + 2CN'^- + 3H^+ \rightleftharpoons Ag(CN)_2'^- + 3H_2O$	28.84–1.5pH
	Equilibrio Generalizado $Ag(CN)_2'^- + CN'^- \rightleftharpoons Ag(CN)_3'^-$	
0 pH ≤ 9.2	$Ag(CN)_2'^- + HCN \rightleftharpoons Ag(CN)_3'^- + H^+$	-8.28+pH
9.2 ≤ pH ≤ 14	$Ag(CN)_2'^- + CN'^- \rightleftharpoons Ag(CN)_3'^-$	0.92
	Equilibrio Generalizado $Ag(CN)_3'^- + CN'^- \rightleftharpoons Ag(CN)_4'^-$	
0 pH ≤ 9.2	$Ag(CN)_3'^- + HCN \rightleftharpoons Ag(CN)_4'^- + H^+$	-8.7+pH
9.2 ≤ pH ≤ 14	$Ag(CN)_3'^- + CN'^- \rightleftharpoons Ag(CN)_4'^-$	0.5

Datos para realizar Diagrama de Existencia Predominio para Ag(I) a $pCN'=1.46$

pH	Equilibrio Generalizado $Ag^+_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+$	$pAg(I)''$
$0 \leq pH \leq 0.42$	$AgCN_{(s)} + H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + HCN$	$5 - pCN' + pH$
$0.42 \leq pH \leq 9.2$	$AgCN_{(s)} + HCN \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + H^+$	$5.84 + pCN' - pH$
$9.2 \leq pH \leq 14$	$AgCN_{(s)} + CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	$-4.82 + pCN'$

Datos para realizar Diagrama Tipo Pourbaix $pCN'=1.46$ y $pAg''=3.36$

pH	Equilibrio Generalizado $Ag(I)'' + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0)''$	E''' (v) vs SCE
$0 \leq pH \leq 2.53$	$Ag(CN)_s + H^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0) + HCN$	$0.1634 + ((0.06)(pCN' - pH))$
$2.53 \leq pH \leq 9.2$	$Ag(CN)_2^- + 2H^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0) + 2HCN$	$0.4262 + 0.12pCN' - 0.12pH - 0.06pAg''$
$9.2 \leq pH \leq 14$	$Ag(CN)_2^- + 1e^- \rightleftharpoons Ag(0) + 2CN^-$	$-0.6778 + 0.12pCN' - 0.06pAg''$

A.3.-Estudio de especiación de cobre en medio de cianuros, $[CN^-]=0.035M$, $[Cu(I)]=8 \times 10^{-4} M$.

Datos de Cu(I):

Especie	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	Referencia
Cu-CN		24	28.6	30.3	26
$Cu(OH)_{(s)}$	-14				26
$CuCN_{(s)}$	-19.1				26
HCN	9.2				26

Datos para realizar Diagrama de Zonas de Predominio del Cu(I)

pH	Equilibrio Generalizados $\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	pCN'
$0 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Cu}^+ + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+$	$2.8 + \text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	12
	Equilibrio Generalizado $\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	
$0 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{H}^+$	$-4.6 + \text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	4.6
	Equilibrio Generalizado $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	
$0 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} + \text{H}^+$	$-7.5 + \text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	1.7

Datos para realizar Diagrama de Fases Condensadas para Cu(I)

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} \rightleftharpoons \text{CuCN}_{(s)}$	pCN'
$0 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{CuCN}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	9.9
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + \text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuCN}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	$19.1 - \text{pH}$

Datos para realizar Diagrama de Existencia Predominio del Cu(I), pCN' = 1.46

pH	Equilibrio Generalizados $\text{Cu}(\text{I})_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{I})$	pCu''
$0 \leq \text{pH} \leq 6.06$	$\text{CuCN}_{(s)} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{H}^+$	$5.75 + \text{pH}$
$6.06 \leq \text{pH} \leq 8.9$	$\text{CuCN}_{(s)} + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + 2\text{H}^+$	$11.8 - 2\text{pH}$
$8.9 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{CuCN}_{(s)} + 3\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} + 3\text{H}^+$	$20.78 - 3\text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{CuCN}_{(s)} + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	-6.82

Datos para realizar Diagrama Tipo Pourbaix $p\text{CN}'=1.46$ y $p\text{Cu}''=3.09$

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Cu(I)}'''+1\text{e}^-===\text{Cu(0)}'''$	E''' (v) vs SCE
$0 \leq \text{pH} \leq 2.65$	$\text{Cu(CN)}_s + \text{H}^+ + 1\text{e}^- === \text{Cu(0)} + \text{HCN}$	$-0.074 + ((0.06)(p\text{CN}' - \text{pH}))$
$2.65 \leq \text{pH} \leq 6.06$	$\text{Cu(CN)}_2^- + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^- === \text{Cu(0)} + 2\text{HCN}$	$0.184 + 0.12p\text{CN}' - 0.12\text{pH} - 0.06p\text{Cu}'$
$6.06 \leq \text{pH} \leq 8.9$	$\text{Cu(CN)}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 1\text{e}^- === \text{Cu(0)} + 3\text{HCN}$	$0.46 + 0.06(3p\text{CN}') - 0.06p\text{Cu}' - 0.06(3\text{pH})$
$8.9 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Cu(CN)}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 1\text{e}^- === \text{Cu(0)} + 4\text{HCN}$	$0.91 + 0.06(4p\text{CN}') - 0.06p\text{Cu}' - 0.06(4\text{pH})$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Cu(CN)}_4^{3-} + 1\text{e}^- === \text{Cu(0)} + 4\text{CN}^-$	$-1.298 + 0.06(4p\text{CN}') - 0.06p\text{Cu}'$

Solución sintética 2.

A.4.-Estudio de especiación de oro en medio de cianuros, $[\text{CN}^-]=0.017\text{M}$ y $[\text{Au(I)}] = 4 \times 10^{-6}\text{M}$.

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

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- === \text{Au(CN)}_2^-$	$p\text{CN}'$
$0 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Au}^+ + 2\text{HCN} === \text{Au(CN)}_2^- + 2\text{H}^+$	$9.95 + \text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- === \text{Au(CN)}_2^-$	19.15

Datos para realizar Diagrama Tipo Pourbaix $p\text{CN}'=9.9$ y $p\text{Au}'=5.41$

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Au(I)}''' + 1e' === \text{Au(0)}'''$	E''' (v) vs SCE
$0 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Au(CN)}_2^- + 2\text{H}^+ + 1e' === \text{Au(0)} + 2\text{HCN}$	$0.376 - 0.12\text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Au(CN)}_2^- + 1e' === \text{Au(0)} + 2\text{CN}^-$	-0.72

A.5.-Estudio de especiación de plata en medio de cianuros, $[\text{CN}^-]=0.0173 \text{ M}$ y $[\text{Ag(I)}]=6 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Datos para realizar Diagrama de Zonas de Predominio de Ag(I).

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}' === \text{Ag(CN)}_2'$	$p\text{CN}'$
$0 \leq \text{pH} < 9.2$	$\text{Ag}^+ + 2\text{HCN} === \text{Ag(CN)}_2^- + 2\text{H}^+$	$1.04 + \text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 11.7$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}' === \text{Ag(CN)}_2^-$	10.24
$11.7 \leq \text{pH} \leq 12.7$	$\text{AgOH} + 2\text{CN}' + \text{H}^+ === \text{Ag(CN)}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$16.09 - 0.5\text{pH}$
$12.7 \leq \text{pH} \leq 12.8$	$\text{Ag(OH)}_2^- + 2\text{CN}' + 2\text{H}^+ === \text{Ag(CN)}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$22.75 - \text{pH}$
$12.8 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Ag(OH)}_3^{2-} + 2\text{CN}' + 3\text{H}^+ === \text{Ag(CN)}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$28.84 - 1.5\text{pH}$
	Equilibrio Generalizado $\text{Ag(CN)}_2' + \text{CN}' === \text{Ag(CN)}_3'$	
$0 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Ag(CN)}_2^- + \text{HCN} === \text{Ag(CN)}_3^{2-} + \text{H}^+$	$-8.28 + \text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Ag(CN)}_2^- + \text{CN}' === \text{Ag(CN)}_3^{2-}$	0.92
	Equilibrio Generalizado $\text{Ag(CN)}_3' + \text{CN}' === \text{Ag(CN)}_4'$	
$0 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Ag(CN)}_3^{2-} + \text{HCN} === \text{Ag(CN)}_4^{3-} + \text{H}^+$	$-8.7 + \text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Ag(CN)}_3^{2-} + \text{CN}' === \text{Ag(CN)}_4^{3-}$	0.5

Datos para realizar Diagrama de Existencia Predominio para Ag(I) a pCN'=1.76

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Ag}^+_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	pAg(I)''
$0 \leq \text{pH} \leq 0.72$	$\text{AgCN}_{(s)} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{HCN}$	$4.7 - \text{pCN}' + \text{pH}$
$0.72 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{AgCN}_{(s)} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{H}^+$	$4.38 + \text{pCN}' - \text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{AgCN}_{(s)} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$-4.82 + \text{pCN}'$

Datos para realizar Diagrama Tipo Pourbaix pCN'=1.76 y pAg'=5.2

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Ag(I)}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(0)}$	E''' (v) vs SCE
$0 \leq \text{pH} \leq 0.513$	$\text{Ag}(\text{CN})_s + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(0) + \text{HCN}$	$0.167 + ((0.06)(\text{pCN}' - \text{pH}))$
$0.513 \leq \text{pH} \leq 0.927$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(0) + \text{HCN}$	$0.167 + ((0.06)(\text{pCN}' - \text{pH}))$
$0.927 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(0) + 2\text{CN}^-$	$0.426 + 0.12\text{pCN}' - 0.06\text{pAg}' - 0.12 \text{pH}$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(0) + 2\text{CN}^-$	$-0.6778 + 0.12\text{pCN}' - 0.06\text{pAg}'$

A.6.-Estudio de especiación de cobre en medio de cianuros, [CN⁻]=0.0173M, [Cu(I)]=9 X 10⁻³ M.

Datos para realizar Diagrama de Zonas de Predominio del Cu(I)

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Cu}^+ + 2\text{CN}' \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2'$	pCN'
0 ≤ pH ≤ 9.2	$\text{Cu}^+ + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2' + 2\text{H}^+$	2.8 + pH
9.2 ≤ pH ≤ 14	$\text{Cu}^+ + 2\text{CN}' \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2'$	12
	Equilibrio Generalizado $\text{Cu}(\text{CN})_2' + \text{CN}' \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3'$	
0 ≤ pH ≤ 9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_2' + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3'^{2-} + \text{H}^+$	-4.6 + pH
9.2 ≤ pH ≤ 9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_2' + \text{CN}' \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3'^{2-}$	4.6
	Equilibrio Generalizado $\text{Cu}(\text{CN})_3' + \text{CN}' \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4'$	
0 ≤ pH ≤ 9.2	$\text{Cu}(\text{CN})_3'^{2-} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4'^{3-} + \text{H}^+$	-7.5 + pH
9.2 ≤ pH ≤ 14	$\text{Cu}(\text{CN})_3'^{2-} + \text{CN}' \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4'^{3-}$	1.7

Datos para realizar Diagrama de Fases Condensadas para Cu(I).

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Cu}(\text{OH})_{(s)}' \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})'$	pCN'
0 ≤ PH ≤ 9.2	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{CuCN}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	9.9
9.2 ≤ PH ≤ 14	$\text{Cu}(\text{OH})_{(s)} + \text{CN}' + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuCN}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	19.1 - pH

Datos para realizar Diagrama de Existencia Predominio del Cu(I) a pCN'= 1.46

pH	Equilibrio Generalizados $\text{Cu(I)}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)}$	pCu''
$0 \leq \text{pH} \leq 6.3$	$\text{CuCN}_{(s)} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu(CN)}_2^- + \text{H}^+$	$6.06 - \text{pH}$
$6.3 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{CuCN}_{(s)} + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Cu(CN)}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	$12.4 - 2\text{pH}$

Datos para realizar Diagrama Tipo Pourbaix pCN'=1.46 y pCu'=2.0

pH	Equilibrio Generalizado $\text{Cu(I)} \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 1\text{e}^-$	E''' (v) vs SCE
$0 \leq \text{pH} \leq 4.0$	$\text{Cu(CN)}_s + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + \text{HCN}$	$-0.073 + ((0.06)(\text{pCN}' - \text{pH}))$
$4.0 \leq \text{pH} \leq 6.0$	$\text{Cu(CN)}_2^- + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 2\text{HCN}$	$0.185 + 0.12\text{pCN}' - 0.12\text{pH} - 0.06\text{pCu}'$
$6.0 \leq \text{pH} \leq 9.2$	$\text{Cu(CN)}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 3\text{HCN}$	$0.46 + 0.06(3\text{pCN}') - 0.06\text{pCu}' - 0.06(3\text{pH})$
$9.2 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Cu(CN)}_4^{3-} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(0)} + 4\text{CN}$	$-1.297 + 0.06(4\text{pCN}') - 0.06\text{pCu}'$

ANEXO B. VOLTAMPEROMETRÍA

La voltamperometría es una técnica potenciodinámica, en la cual se hace variar el potencial de manera controlada (generalmente de forma lineal con respecto al tiempo), y se registra el cambio de la corriente con respecto al tiempo, como se muestra en la figura B.1.

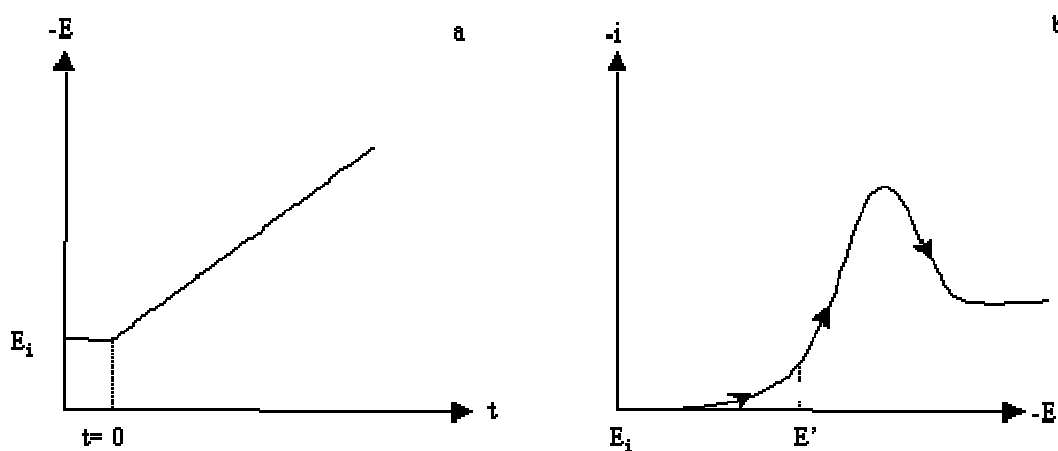


Figura B.1. (a) Esquema del cambio controlado del potencial con respecto al tiempo. (b) Cambio registrado de la corriente con respecto al tiempo en una voltamperometría de barrido lineal

Una variante de esta técnica es el barrido de potencial cíclico que consiste en la imposición al electrodo de una variación lineal cíclica de potencial (E), de modo que el potencial vuelva a su valor original se denomina voltamperometría cíclica. Esta técnica es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermediarios. En el caso de una reacción de electrodo sencilla, a medida que aumenta el potencial crece la corriente hasta que aparece un pico de corriente a un potencial característico de la reacción electroquímica que tiene lugar. La señal aplicada de esta técnica es mostrada en la figura B.2a.

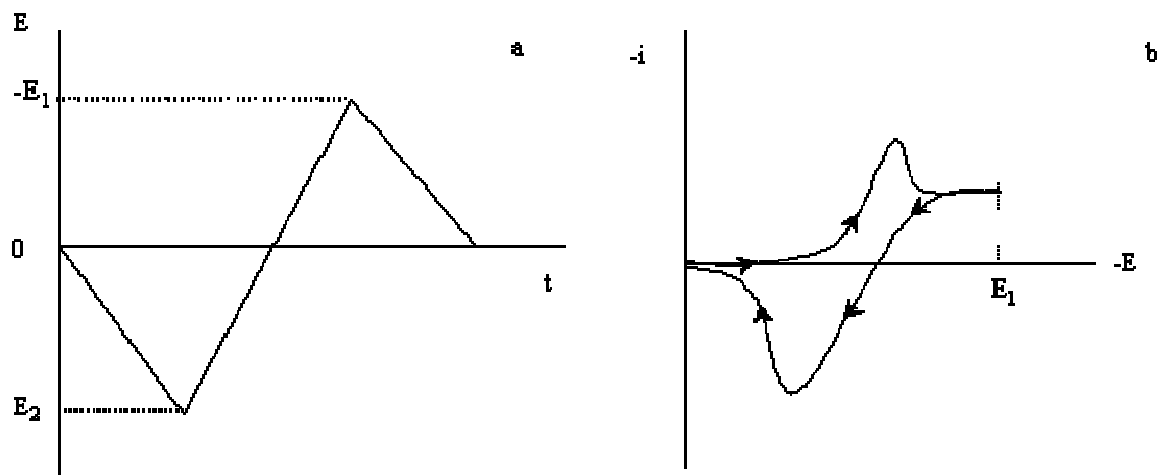


Figura B.2. (a) Esquema del cambio de potencial con respecto al tiempo en una voltamperometría cíclica. (b) Respuesta típica del cambio de corriente con respecto al potencial en una voltamperometría, cíclica.

El uso de esta técnica permite, entre otras cosas, obtener un “espectro electroquímico” de la solución de manera rápida, realizar análisis sobre los mecanismos de reacción, y encontrar intervalos de potencial en los que presenten procesos de óxido-reducción en un sistema.

Por otra parte, la voltamperometría cíclica proporciona información referente a los procesos redox en sistemas multicomponentes; **por ejemplo la reducción de una sustancia O en:**



Si $E^{\circ}_1 > E^{\circ}_2$ se observan dos picos separados, donde el primero corresponde a la reducción de O a R_1 y el segundo pico indica que O se sigue reduciendo formando a R_2 . Finalmente para el depósito selectivo de un metal (M_1) sin la presencia de un segundo metal (M_2) la diferencia de potenciales ($E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1$) debe de ser mayor a -180 mV, el depósito selectivo se da en un 99.9%; además de esta diferencia de potencial para tener un buen depósito selectivo se deben de tomar algunas condiciones como la concentración, el electrolito soporte y la temperatura [18].

ANEXO C EVALUACIÓN DE LAS CARGAS Qa ASOCIADAS A LOS PICOS DE OXIDACIÓN.

El análisis de cargas asociadas a los picos de oxidación está relacionada con la Ley de Faraday, “la cantidad de reacción electroquímica que ocurre en un electrodo es proporcional a la cantidad de la carga (Q) eléctrica que pasa a través de la celda electroquímica” [32].

$$Q=nFm/PM \quad (C.1)$$

Donde n es el número de moles, F es la constante de Faraday (96.487 coulombs), m , es la masa y PM , peso molecular.

Por otra parte la carga transferida desde el comienzo del proceso hasta un tiempo determinado, esta dada por la ecuación:

$$Q= \int Idt \quad (C.5)$$

La carga se determina a partir de la integración del área bajo la curva en los picos de oxidación obtenidos en los resultados experimentales del capítulo 3; trazando curvas base debajo de los picos de oxidación, por lo que la integración se realizó empleando el software GPES (General Purpose Electrochemical System) de la compañía AUTOLAB, en el intervalo de potencial del pico de oxidación obtenidos en el potencial de inversión de cada una de las soluciones sintéticas e industriales.

La figura C.1 muestra gráficamente el procedimiento de integración de la carga Q_a asociada a los picos de oxidación.

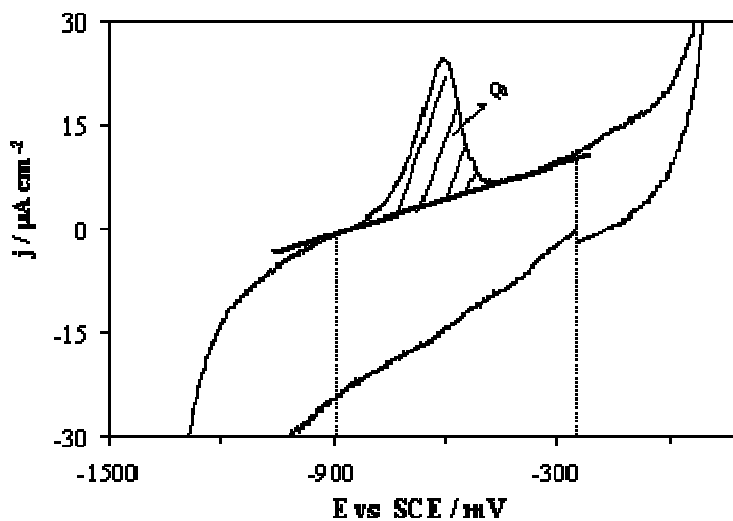


Figura C.1. Evaluación de la carga Q_a asociada a los picos de oxidación. La línea continua gruesa es la línea base y las líneas punteadas representan el intervalo de potencial donde se integra la carga Q_a .