

**ESTUDIO FUNDAMENTAL DEL PROCESO DE CEMENTACIÓN CON ZINC
Y ALUMINIO PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA A PARTIR DE
EFLUENTES DE PULIMENTO QUÍMICO EN JOYERÍA**

JULIO CÉSAR PÉREZ DOMÍNGUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
POSTGRADO EN INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA
2005**

**ESTUDIO FUNDAMENTAL DEL PROCESO DE CEMENTACIÓN CON ZINC
Y ALUMINIO PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA A PARTIR DE
EFLUENTES DE PULIMENTO QUÍMICO EN JOYERÍA**

JULIO CÉSAR PÉREZ DOMÍNGUEZ

**Trabajo de Investigación presentado
como requisito para optar al Título de
Magíster en Ingeniería Metalúrgica**

Director: Ph D. Humberto Escalante Hernández

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
POSTGRADO EN INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA
2005**

DEDICATORIA

*A DIOS, a mi familia y a la motivación de
nuestras vidas Daniela y Alejandra.*

Julio César

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander por su excelencia en la formación de profesionales integrales comprometidos con la Sociedad.

La Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales y al Programa de Postgrado en Ingeniería Metalúrgica por su compromiso activo y excelencia académica.

Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, por la disponibilidad de sus integrantes, asesoría técnica y préstamo de equipos.

Colciencias por su aporte en la financiación de equipos y materiales para el desarrollo de la investigación.

Doctores Humberto Escalante Hernandez y Julio Elias Pedraza por su dirección durante el desarrollo de la investigación.

Doctores Gretchen Lapidus Lavine, Ignacio González Martínez, y Rosa Maria Luna, de la Universidad Autónoma Metropolitana de Itzamal "UAM" de México, por su valiosa colaboración e incondicional apoyo, y por su gran aporte al conocimiento.

Profesores Darío Yesid Peña, Custodio Vásquez Quintero y Luz Amparo Quintero por sus grandes aportes en las áreas del conocimiento y formación en investigación durante los estudios de Postgrado.

Ingenieros Paola Juliana Reyes y Carlos Mauricio Ordóñez por su gran colaboración, apoyo y amistad sincera a lo largo de la investigación.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	
2. HIPOTESIS	22
3. MARCO TEORICO	23
3.1. GENERALIDADES	24
3.2. PROCESO DE PULIMENTO QUIMICO “BOMBA”	26
3.3. RECUPERACION DE ORO Y PLATA EN TALLERES DE JOYERIA	27
3.4. QUIMICA DE LA CEMENTACION DE ORO Y PLATA	28
3.5. TERMODINAMICA DE LA CEMENTACION	31
3.5.1. TERMODINAMICA DE SOLUCIONES DE CIANURO	32
3.5.2. ESTUDIO DE LA ESPECIACION QUÍMICA DE SISTEMAS M'(I)/M(0)	34
3.5.3. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS EN SOLUCIÓN CIANURADA	38
3.6. ELECTROQUÍMICA DE LA CEMENTACIÓN DE ORO Y PLATA CON ZINC Y ALUMINIO	40
3.6.1. Reacciones Anódicas	40
3.6.2. Reacciones Catódicas	42
3.7. MODELOS ELECTROQUÍMICOS	46
3.8. FACTORES QUE AFECTAN LA EFICIENCIA DE LA CEMENTACIÓN	52
3.8.1. Concentraciones De Oro, Plata Y Otros Metales En Solución	52
3.8.2. Concentración De Cianuro Y pH De La Solución	53
3.8.3. Tamaño De Partícula Del Metal Precipitante	53
3.8.4. Concentración De Oxígeno Disuelto	53
3.9. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	54
3.9.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA Ó VOLTAMETRÍA DE BARRIDO LINEAL	57
3.9.2. VOLTAMETRÍA DE DISCO ROTATORIO	60

3.9.2.1 Ventajas Y Desventajas De La Técnica De Voltametría De Disco Rotatorio	62
3.9.3. CRONOAMPEROMETRÍA	63
3.9.3.1. Ventajas De La Técnica De Cronoamperometría	64
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	65
4.1. Recolección Y Caracterización Físico-Química De Vertimientos De Pulimento Químico	65
4.2. Análisis Del Comportamiento Termodinámico De Los Sistemas De Recuperación De Oro Y Plata Con Zinc Y Aluminio	67
4.3. Estudio Electroquímico Del Proceso De Cementación	67
4.3.1. Selección Y Montaje De Equipos Para Ensayos Electroquímicos	67
4.3.2. Fabricación De Electrodos De Trabajo	71
4.3.3. Preparación De Soluciones Tipo Efluente De Pulimento Químico Para Ensayos Electroquímicos	73
4.3.4. Condiciones De Experimentación	74
4.4. Desarrollo Experimental	76
5. ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN QUÍMICA Y ANÁLISIS TERMODINÁMICO	77
5.1. QUÍMICA DEL CIANURO	77
5.2. DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES CIANURADAS DE COBRE, PLATA Y ORO EN SOLUCIÓN ACUOSA	79
5.2.1. Distribución De Especies De Cianuro De Cu⁺(I)	79
5.2.2. Distribución De Especies De Cianuro De Ag⁺(I)	83
5.2.3. Distribución De Especies De Cianuro De Au⁺(I)	84
5.3. ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN QUÍMICA (Diagramas Potencial vs pH)	84
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	95
6.1. ELECTROQUÍMICA DEL CIANURO	95
6.1.1. Comportamiento Voltamperométrico Del Cianuro	95
6.1.1.1. Efecto De La Concentración De Cianuro	95
6.1.1.2. Efecto Del pH	98

6.1.1.3. Efecto De La Concentración De Oxígeno Disuelto	101
6.2. ELECTROQUÍMICA DEL COBRE EN SOLUCIÓN CIANURADA	103
6.2.1. Comportamiento Voltamperométrico Del Cobre En Solución De Cianuro	103
6.3. ELECTROQUÍMICA DE LA PLATA EN SOLUCIÓN CIANURADA	108
6.3.1. Comportamiento Voltamperométrico de la Plata en Solución de Cianuro	108
6.4. ELECTROQUÍMICA DEL ORO EN SOLUCIÓN CIANURADA	116
6.4.1. Comportamiento Voltamperométrico Del Oro En Solución De Cianuro Proveniente Del Pulimento Químico De Oro	116
6.4.1.1. Influencia De La Concentración De Cianuro Sobre La Reducción Del Au(I)	117
6.4.1.2. Influencia De La Concentración De Cu(I) Y Ag(I) Sobre La Reducción Del Au(I)	119
6.4.1.2.1. Efecto Del Cu(I) Sobre La Reducción De Au(I)	120
6.4.1.2.2. Efecto Del Cu(I) Sobre La Reducción De Ag(I)	120
6.4.1.2.3. Efecto De La Ag(I) Sobre La Reducción De Au(I)	121
6.4.1.3. Efecto De Las Especies Metálicas De Au(I), Ag(I) Y Cu(I) Sobre La Formación De Depósitos Metálicos A Partir De Soluciones Cianuradas	121
6.5. ELECTROQUIMICA DE LA DISOLUCIÓN ANÓDICA DEL ZINC Y EL ALUMINIO	132
6.5.1. Comportamiento Voltamperométrico Del Zinc En Solución De Cianuro	133
6.5.2. Comportamiento Voltamperométrico Del Aluminio En Solución Cianurada Alcalina	139
6.6. ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO DE LAS REACCIONES DE REDUCCIÓN – OXIDACIÓN OCURRIDAS EN LOS SISTEMAS DE CEMENTACIÓN	143
6.6.1. Cronoamperometría De Las Reacciones De Reducción	144
6.6.2. Cronoamperometría De Las Reacciones De Oxidación	149
CONCLUSIONES	153
BIBLIOGRAFIA	

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Caracterización físico-química de vertimientos de pulimento químico de joyas tomados en taller	66
Tabla 2: Condiciones generales de aplicación del software NIDAQ	70
Tabla 3: Parámetros de trabajo para ensayos de electrolisis (Cronoamperometría)	70
Tabla 4: Parámetros de trabajo para ensayos de Voltametría de Barrido	70
Tabla 5: Condiciones y características de las soluciones preparadas y obtenidas en el laboratorio, para ensayos electroquímicos	75
Tabla 6: Condiciones de experimentación según el ensayo a realizar	76
Tabla 7: Datos de Energías libres de Gibbs para las especies cianuradas de Cu'(I), Ag'(I) y Au'(I) en (J/mol) a 25 °C	78
Tabla 8: Potenciales asociados con las reacciones electroquímicas de reducción de Au'(I), Ag'(I), y Cu'(I)	87
Tabla 9: Condiciones y características de las soluciones cianuradas de Cu'(I) utilizadas en los ensayos electroquímicos	108
Tabla 10: Condiciones y características de las soluciones cianuradas de Ag'(I) utilizadas en los ensayos electroquímicos	109
Tabla 11: Condiciones y características de las soluciones cianuradas de Au'(I) con contenidos de Cu'(I) y Ag'(I) utilizadas en los ensayos electroquímicos	119
Tabla 12: Condiciones y características de las soluciones cianuradas utilizadas en los ensayos electroquímicos de oxidación del zinc y del aluminio, y composición de las especies metálicas disueltas	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama descriptivo del proceso de armado de piezas de joyería	25
Figura 2: Método químico para recuperación de oro y plata	27
Figura 3: Formación de cianuro de hidrogeno y cianuro libre en soluciones acuosas en función del pH	33
Figura 4: Diagrama Potencial vs pH para el sistema CN-H ₂ O a 25°C	33
Figura 5: Diagramas de Pourbaix de las especies químicas solubles e insolubles involucradas en los sistemas redox (a) Au'(I)/Au(0), (b) Ag'(I)/Ag(0), y (c) Cu'(I)/Cu(0), con concentraciones Au'(I) = 10 ⁻⁴ M, Ag'(I) = 10 ⁻⁴ M, Cu'(I) = 0.1 M y NaCN = 0.5 M	35
Figura 6: Diagramas de equilibrio potencial-pH, para los sistemas Zn-H ₂ O-CN ⁻ a 25 °C incluyendo algunos equilibrios entre oro, cianuro y agua a [CN ⁻] = 10 ⁻³ M, [Au(CN) ₂ ⁻] = 10 ⁻⁴ M, p(H ₂) = 1 atm, (a)[Zn _{total}] = 10 ⁻⁵ M y 10 ⁻⁸ M, (b)[Zn _{total}] = 10 ⁻⁴ M, [Zn _{total}] = 10 ⁻³ M	36
Figura 7: Diagramas de distribución de especies cianuradas de (a)cobre y (b)plata vs relación molar CN/Cu y pCN, respectivamente a un pH fijo y 25°C	38
Figura 8: Modelo electroquímico para la cementación de oro sobre zinc	49
Figura 9: Forma general de las curvas corriente-potencial para la precipitación de oro con zinc	50
Figura 10: (a) Barrido lineal de potencial que inicia en E _i (b) Curva Corriente - Potencial resultante (c) Perfiles de concentración de A y A ⁻ para potenciales más allá del E _p	59
Figura 11: (a) Barrido de potencial cíclico. (b) Voltagrama cíclico resultante	60
Figura 12: Diagrama de Flujo de la metodología Experimental	65

Figura 13: Equipos para realización de ensayos electroquímicos	68
Figura 14: Montaje del electrodo de trabajo en el dispositivo rotatorio, e inmersión de los electrodos de trabajo, de referencia y del contraelectrodo en la solución	68
Figura 15: Panel de control de aplicación del software NIDAQ PineChem	69
Figura 16: Electrodo de trabajo para ensayos electroquímicos (a) Polvos de zinc y de aluminio en una matriz de pasta de grafito (b) Carbón vítreo	72
Figura 17: Diagramas Potencial-pH para el sistema CN-H ₂ O con actividades de todas las especies de soluto iguales a 1 y $p_{(\text{CN})_2} = 1 \text{ atm}$, a 25°C	78
Figura 18: Diagramas de distribución de las especies cianuradas de cobre vs la relación molar CN/Cu para una concentración total de (a) $\text{Cu}^+(\text{I}) = 10^{-3} \text{ M}$ y (b) $\text{Cu}^+(\text{I}) = 10^{-2} \text{ M}$ a 25°C, pH = 10 (____) y pH = 12 (.....)	80
Figura 19: Diagrama de distribución de especies cianuradas de cobre vs $p\text{CN} = -\log [\text{CN}]$, para una concentración total de (a) $\text{Cu}^+(\text{I}) = 10^{-3} \text{ M}$ a 25°C. Concentraciones de cianuro (a) 0.1 M, (b) 0.24 M, y (c) 0.61 M	82
Figura 20: Diagrama de distribución de especies cianuradas de plata vs $p\text{CN} = -\log [\text{CN}]$, para una concentración total de (a) $\text{Ag}^+(\text{I}) = 10^{-3} \text{ M}$ a 25°C. Concentraciones de cianuro (a) 0.1 M, (b) 0.24 M, y (c) 0.61	83
Figura 21: Diagramas potencial-pH para las especies cianuradas a concentraciones de: a) $\text{Au}^+(\text{I}) = 10^{-6} \text{ M}$, $\text{Ag}^+(\text{I}) = 10^{-5} \text{ M}$, $\text{Cu}^+(\text{I}) = 10^{-3} \text{ M}$ y $\text{CN}^- = 0.1 \text{ M} = 5 \text{ g/l NaCN}$; y b) $\text{Au}(\text{I}) = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{Ag}^+(\text{I}) = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{Cu}^+(\text{I}) = 10^{-1} \text{ M}$ y $\text{CN}^- = 0.61 \text{ M} = 30 \text{ g/l NaCN}$; obtenidos mediante el software HSC4.0	86
Figura 22: Diagramas de Pourbaix para las especies de zinc y aluminio en solución cianurada acuosa a concentraciones de $\text{Zn}(\text{I}) = 10^{-8} \text{ M}$, $\text{Al}(\text{I}) = 10^{-8} \text{ M}$ y NaCN variable, correspondientes a la estabilidad de las especies de zinc obtenidos mediante el software HSC4.0	89
Figura 23: Diagramas de Pourbaix para las especies de zinc y aluminio en solución cianurada acuosa a concentraciones de $\text{Zn}(\text{I}) = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Al}(\text{I}) = 10^{-2} \text{ M}$ y NaCN variable, obtenidos mediante el software HSC4.0	91

Figura 24: Diagramas de Pourbaix para las especies de Zn y Al en solución cianurada acuosa a concentraciones de: (a) Zn(I) variable, (b) Al(I) variable y NaCN = 0.24 M; obtenidos mediante el software HSC4.0	92
Figura 25: Voltamonogramas obtenidos para un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s en solución cianurada aireada a diferentes concentraciones de NaCN; 0.1 M, 0.24 M y 0.61 M a pH =11	96
Figura 26: Voltamonogramas obtenidos para un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s en solución cianurada aireada a diferentes concentraciones de NaCN; 0.1 M, 0.24 M y 0.61 M a pH = 12.5	96
Figura 27: Voltamonogramas obtenidos para un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s en solución cianurada aireada a diferentes pH's: 11, 12, y 12.5 manteniendo la concentración de NaCN = 0.1 M	99
Figura 28: Voltamonogramas obtenidos para un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s en solución cianurada aireada a diferentes pH's: 11, 12, y 12.5 manteniendo la concentración de NaCN = 0.24 M	99
Figura 29: Voltamonogramas obtenidos para un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s en solución cianurada aireada y desaireada a concentraciones de (a) NaCN = 0.24 M, (b) NaCN = 0.61 M	101
Figura 30: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.1 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Cu(I) 13.15 y 150.18 ppm, aireadas y desaireadas, a diferentes pH's	103
Figura 31: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.24 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Cu(I) 36.38 y 423.97 ppm, aireadas y desaireadas a diferentes pH's	104
Figura 32: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.61 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Cu(I) 86.36 y 564.77 ppm, aireadas y desaireadas a diferentes pH's	104

Figura 33: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.1 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Ag(I); (a) 12.08 ppm, (b) 112.11 ppm, aireadas y desaireadas, a pH's diferentes	110
Figura 34: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.24 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Ag(I); (a) 55.22 ppm, (b) 341.15 ppm, aireadas y desaireadas, a pH's diferentes	113
Figura 35: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.61 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Ag(I); (a) 163.42 ppm, (b) 476.88 ppm, aireadas y desaireadas, a pH's diferentes	115
Figura 36: Voltamonogramas obtenidos para soluciones (a) 0.1 M, (b) 0.24 M y (c) 0.61 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Au(I), Cu(I) y Ag(I) similares	117
Figura 37: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.24 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, conteniendo a) Cu(I) b) Ag(I) y c) Au(I), Cu(I) y Ag(I), aireadas y a pH's cercanos	122
Figura 38: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.1 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, conteniendo (a), (b) y (c) Au(I), Cu(I) y Ag(I), y (d) Ag(I) aireadas y a pH's cercanos	126
Figura 39: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.24 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, conteniendo (a), (b) Au(I), Cu(I) y Ag(I), y (c) Ag(I) aireadas y a pH's cercanos	128
Figura 40: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.61 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, conteniendo (a), (b) y (c) Au(I), Cu(I), Ag(I) y (d) Ag(I), aireadas y a pH's cercanos	130
Figura 41: Voltamonogramas obtenidos para zinc metálico en pasta de carbono sobre soluciones (a) 0.1 , (b) 0.24 y (c) 0.61 M de NaCN, aireadas y a pH's cercanos; a 25 mV/s	134
Figura 42: Voltamonogramas obtenidos para zinc metálico en pasta de carbono sobre soluciones 0.24 M de NaCN y pH's: (a) 11.20 y (b) 11.60, aireadas y a 25 mV/s	136

Figura 43: Voltamonogramas obtenidos para zinc metálico en pasta de carbono sobre soluciones 0.61 M de NaCN y pH's: (a) 11.40 y (b) 11.60, aireadas y a 25 mV/s.	136
Figura 44: Voltamonogramas obtenidos para aluminio metálico en pasta de carbono sobre soluciones (a) 0.1 M, (b) 0.24 M y (c) 0.61 M de NaCN a pH's: (a) 11.83, (b) 11.55 y (c) 11.62, respectivamente, aireadas y a 25 mV/s	140
Figura 45: Voltamonogramas obtenidos para aluminio metálico en pasta de carbono sobre soluciones 0.24 M de NaCN a pH's: (a) 11.55, (b) 12.00 y (c) 12.50, aireadas y a 25 mV/s	141
Figura 46: Voltamonogramas obtenidos para aluminio metálico en pasta de carbono sobre soluciones 0.61 M de NaCN a pH's: (a) 11.62, (b) 12.00 y (c) 12.50, aireadas y a 25 mV/s	142
Figura 47: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potencioestáticas obtenidos en electrodo de carbón vitreo-soluciones cianuradas de Cu(I): (a) 36.38 ppm, (b) 423.97 ppm; con 0.24 M de cianuro y pH's cercanos (11.98 - 12.70), muestreadas a 25, 50 y 75 ms	144
Figura 48: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potencioestáticas obtenidos en electrodo de carbón vitreo-soluciones cianuradas de (a) Cu(I): 564.77 ppm, CN: 0.61 M (b) Cu(I): 423.97 ppm, CN: 0.24 M; con pH's cercanos (12.76 - 12.74), muestreadas a 25, 50 y 75 ms	146
Figura 49: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potencioestáticas obtenidos en electrodo de carbón vitreo-soluciones cianuradas de Ag(I): (a) 55.22 ppm, (b) 341.15 ppm; con 0.24 M de cianuro y pH's cercanos (11.42 – 11.13), muestreadas a 25, 50 y 75 ms	147
Figura 50: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potencioestáticas obtenidos en electrodo de carbón vitreo-soluciones cianuradas de Au(I), Cu(I) y Ag(I): (a) 960.33 ppm, 20.19 ppm, 4.57 ppm, (b) 405.51 ppm, 103.51 ppm, 86.78 ppm respectivamente; con 0.24 M de cianuro y pH's cercanos (11.17 – 11.62), muestreadas a 25, 50 y 75 ms	148

- Figura 51:** Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes 148
potenciostáticas obtenidos en electrodo de carbón vitreo-soluciones cianuradas de
Au(I), Cu(I) y Ag(I): (a) 690.42 ppm, 141.97 ppm, 126.24 ppm, (b) 1273.2 ppm, 28.63
ppm, 4.46 ppm respectivamente; con 0.61 M de cianuro y pH's cercanos (12.34 –
11.72), muestreadas a 25, 50 y 75 ms
- Figura 52:** Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes 150
potenciostáticas obtenidos en electrodo de Zinc-pasta de carbono con pH: (a) 11.40,
(b) 12.0 y concentración de cianuro 0.24 M muestreadas a 25, 50 y 75 ms
- Figura 53:** Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes 151
potenciostáticas obtenidos en electrodo de Aluminio-pasta de carbono con pH: (a) 12.0
(b) 11.5 y concentraciones de cianuro 0.1 y 0.24 M respectivamente, muestreadas a 25,
50 y 75 ms

TITLE *: I STUDY FUNDAMENTAL OF THE PROCESS OF CEMENTATION WITH ZINC AND ALUMINUM FOR THE RECOVERY OF GOLD AND SILVER COMING OF EFFLUENTS OF CHEMICAL POLISH IN JEWELER'S

AUTHOR: Pérez Domínguez Julio César * *

Key words: Cementation, thermodynamic, electrochemistry, passivation, complex cyanide, gold, silver, copper, zinc, aluminum, cyclic voltammetry, chronoamperometry, glassy carbon, graphite.

Description: One carries out a thermodynamic study (Chemical speciation) and electrochemical of the systems redox involved in the cementation of precious metals with zinc and with aluminum, which allowed to determine the potential ranges in which it is possible to precipitate the gold and the silver dissolved in solutions coming from the chemical polish of jewels selectively when the copper concentrations and cyanide are present in low and high concentrations. In the same way the potential ranges were determined which it happens the oxidation of the zinc and of the aluminum without the intermediate formation of passivating layers stable as the $Zn(OH)_2$ and the $Al(OH)_3$.

One investigates the effect of the pH, the cyanide concentration, the oxygen concentration, and the initial concentrations of gold, silver and copper in the solution on the phenomena of adsorption and reduction using an electrode of glassy carbon. In the same way you determines the effect of this variables on the processes of oxidation - passivation happened in the zinc and in the aluminum. Electrochemical techniques of cyclic voltametry and chronoamperometry were applied; the first one to determine the potentials and currents associated with the half-reactions of the reduction-oxidation of the metallic complexes as the phenomena of adsorption happened on the surface of the electrode of glassy carbon, and the second to corroborate the presence of the adsorptive processes and the intermediate formation of species of AuCN and CuCN. In the case of the zinc and of the aluminum, both techniques allowed to determine the potentials and currents associated to the oxidation and to observe the behavior of the passivating layers formed on the inhibition of the cementation. To evaluate the processes happened on the zinc and the aluminum electrodes they were manufactured with powders of zinc and of aluminum in graphite paste.

The chemical speciation (Potential vs pH Diagrams) and the found results by means of the cyclic voltametry and the chronoamperometry showed that to the different conditions the reduction of the copper takes place to potentials more negatives that those of the gold and the silver, and in turn it modifies the properties of the interface solution-precipitate metal, reducing the overpotentials required so that the reduction of the gold and of the silver takes place. For the case of the oxidation of the active metals it was found that the process this controlled by the formation of passivating layers to certain pH values, cyanide concentrations and concentrations of zinc and aluminum whose nature depends in the first of the pH and the cyanide concentration and in the alone second of the pH.

*** Thesis**

*** * School of Physical-chemistry Engineerings, Post-Graduate in Metallurgical Engineering, Director: Humberto Escalante Hernández**

TITULO*: ESTUDIO FUNDAMENTAL DEL PROCESO DE CEMENTACIÓN CON ZINC Y ALUMINIO PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA A PARTIR DE EFLUENTES DE PULIMENTO QUÍMICO EN JOYERÍA

AUTOR: Pérez Domínguez Julio César**

Palabras Claves: Cementación, termodinámica, electroquímica, pasivación, complejo cianurado, oro, plata, cobre, zinc, aluminio, voltametría cíclica, cronoamperometría, carbón vítreo, grafito.

Descripción: Se realizó un estudio termodinámico (Especiación química) y electroquímico de los sistemas redox involucrados en la cementación de metales preciosos con zinc y con aluminio, el cual permitió determinar los rangos de potencial en los cuales es posible precipitar selectivamente el oro y la plata disueltos en soluciones provenientes del pulimento químico de joyas cuando las concentraciones de cobre y cianuro están presentes en bajas y altas concentraciones. Del mismo modo se determinaron los rangos de potencial a los cuales ocurre la oxidación del zinc y del aluminio sin la formación intermedia de capas pasivadoras estables como el $Zn(OH)_2$ y el $Al(OH)_3$.

Se investigó el efecto del pH, la concentración de cianuro, la concentración de oxígeno, y las concentraciones iniciales de oro, plata y cobre en la solución sobre los fenómenos de adsorción y reducción empleando un electrodo de carbón vítreo. Del mismo modo se determinó el efecto de dichas variables sobre los procesos de oxidación - pasivación ocurridos en el zinc y en el aluminio. Se aplicaron técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y de cronoamperometría; la primera para determinar tanto los potenciales y corrientes asociados con las reacciones medias de reducción - oxidación de los complejos metálicos como los fenómenos de adsorción ocurridos sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, y la segunda para corroborar la presencia de los procesos adsorptivos y la formación intermedia de especies de $AuCN$ y $CuCN$. En el caso del zinc y del aluminio ambas técnicas permitieron determinar los potenciales y corrientes asociados a la oxidación y observar el comportamiento de las capas pasivadoras formadas sobre la inhibición de la cementación. Para evaluar los procesos ocurridos sobre el zinc y el aluminio se fabricaron electrodos con polvos de zinc y de aluminio en matriz de pasta de grafito.

La especiación química (Diagramas Potencial vs pH) y los resultados encontrados mediante la voltametría cíclica y la cronoamperometría mostraron que a las diferentes condiciones la reducción del cobre ocurre a potenciales más negativos que los del oro y la plata, y a su vez modifica las propiedades de la interface solución-metal precipitado, reduciendo los sobrepotenciales requeridos para que la reducción del oro y de la plata tenga lugar. Para el caso de la oxidación de los metales activos se encontró que el proceso está controlado por la formación de capas pasivadoras a determinados valores de pH, concentraciones de cianuro y concentraciones de zinc y aluminio, cuya naturaleza depende en el primero del pH y la concentración de cianuro y en el segundo solo del pH.

*** Tesis**

**** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Postgrado en Ingeniería Metalúrgica,
Director: Humberto Escalante Hernández**

INTRODUCCIÓN

La industria de la joyería, se ha ido conformando a través del tiempo por artesanos que se han agrupado en un número considerable de pequeños y medianos talleres; aplicando métodos empíricos que han sido transferidos de generación en generación, sin preocuparse por la eficiencia de sus procesos, y por el grado de contaminación causado por los desechos que estos mismos generan.

El proceso de pulimento químico conocido como “**bomba**” utilizado por los joyeros para el abrillantamiento de joyas de oro y plata genera un efluente líquido, cargado de complejos metálicos cianurados, que debido al alto contenido de oro disuelto es acumulado para ser recuperado posteriormente, utilizando indistintamente zinc y aluminio, mediante un proceso de “**Cementación**”. El efluente final y resultante de este proceso es descartado, generando un nivel de contaminación alto, debido a las elevadas concentraciones de Ag, Cu, Al, Zn, Ni, Pd, Sn, Na, y compuestos de CN, que superan los niveles permisibles para vertimientos líquidos; y hasta del mismo Au, el cual muchas veces se pierde en grandes cantidades. Los metales presentes en los vertimientos provienen de las aleaciones de oro pulidas según su composición, ya sea oro amarillo ó blanco, de la plata, ó de los procesos de terminado de la joya. Del mismo modo, los compuestos de cianuro se originan al realizar la bomba, pues el objetivo de ésta, es disolver los óxidos superficiales, complejando los iones metálicos presentes.

El proceso de recuperación de oro llevado a cabo en los talleres de joyería se realiza sobre las soluciones o efluentes productos de la bomba, agregando zinc en viruta, o láminas de aluminio, manteniendo el pH básico mediante el uso de NaOH (Soda cáustica), y dejando en estado de reposo durante 24 horas o más. Estudios anteriores⁽⁴⁵⁾ evaluaron la magnitud

de carga contaminante luego de la recuperación, mostrando altos niveles de contaminación por metales pesados.

Según lo anterior y teniendo en cuenta que el tratamiento que hacen los joyeros sobre los efluentes, no ha sido estandarizado, y que además genera un alto nivel de contaminación; el objetivo principal del presente trabajo de investigación fue realizar un estudio fundamental termodinámico y electroquímico del proceso de recuperación de oro y plata en presencia de altas concentraciones de cobre, desde dichos vertimientos, mediante el uso de metales menos nobles como el zinc y aluminio como agentes precipitantes, que permitieran su precipitación posterior y selectiva; reduciéndose el nivel de carga contaminante en los desechos finales e incrementando la eficiencia de recuperación, con posible regeneración del cianuro.

El estudio termodinámico permitió determinar la existencia y estabilidad de los diferentes compuestos metálicos que intervienen en los sistemas, a las condiciones en que los joyeros realizan el proceso. Para este fin se aplicaron técnicas electroquímicas, con electrodos rotatorios sumergidos en soluciones cianuradas cargadas de metales disueltos productos de la bomba, de modo que pudiera observarse el comportamiento de los sistemas redox: complejos metálicos en solución / metal cementante; y al mismo tiempo determinar los posibles mecanismos de difusión ó transferencia de carga ocurridos, con ausencia ó formación de capas pasivadoras e inhibidoras del proceso.

Finalmente, y haciendo referencia al estudio termodinámico y cinético; mediante éste trabajo se logró observar el comportamiento de los sistemas Au-CN-Zn-H₂O, Au-CN-Al-H₂O y Ag-CN-Zn-H₂O, Ag-CN-Al-H₂O, en amplios rangos de variables y a las condiciones reales de recuperación en joyería; estableciéndose rangos de pH, agitación, y concentraciones de especies metálicas de Au, Ag y Cu, presentes en solución. Por otra parte, se determinaron las condiciones a las cuales se lleva a cabo la formación de precipitados, como óxidos e hidróxidos de zinc y de aluminio, altamente indeseables por causar pasivación, desaceleración e inhibición de la precipitación.

Para llevar a cabo la investigación a nivel de laboratorio se prepararon disoluciones cuyos contenidos de especies metálicas y cianuro, fueron muy similares a los de los residuos acumulados procedentes de la bomba en los talleres de joyería.

2. HIPÓTESIS

- Contemplando el uso del Zn, en compañía de Al y el NaOH, la reacción de precipitación procederá sin la presencia de películas pasivadoras e inhibidoras formadas sobre la superficie, y se mejorará la eficiencia de la recuperación tanto del Au como de la Ag presentes en los vertimientos.
- Es posible reducir ó eliminar la cantidad de NaOH a ser incorporado por los joyeros durante el proceso de precipitación, propiciándose simultáneamente las reacciones de oxidación-reducción con el Zn, el Al y los complejos cianurados de Au y Ag; permitiendo además la regeneración del cianuro en forma de NaCN.
- Al ocurrir la reducción de los complejos cianurados de oro y plata en presencia de aluminio y NaOH, el cianuro se regenera en forma de NaCN, pudiendo llevarse al proceso de recuperación con zinc donde al disociarse se generen CN^- libres en exceso que permitan la precipitación del oro y la plata con formación de complejos de zinc y NaOH, y eviten la pasivación de los metales cementantes.
- El oro y la plata precipitan eficiente y selectivamente controlando las concentraciones de cianuro, el pH y las concentraciones de metales cementantes, evitándose la formación de películas pasivadoras y la coprecipitación de otras especies metálicas como el cobre al interior de los precipitados de los metales preciosos.

3. MARCO TEÓRICO

La recuperación de metales preciosos (oro y plata) presentes en soluciones, puede llevarse a cabo mediante cementación, aún variando drásticamente la concentración del oro y de la plata, y la pureza de las mismas; pero dicha variación afecta extensamente la eficiencia del proceso. En un proceso de cementación de oro y de plata, con zinc ó con aluminio, además de ocurrir las reacciones típicas de oxidación de los metales cementantes y reducción del oro y de la plata, pueden darse la formación de otras especies químicas en solución como: óxidos, hidróxidos y complejos metálicos cianurados; cuya aparición depende entre otros factores, del pH, de la concentración de cianuro, de oxígeno y de las especies metálicas presentes en la solución.

Termodinámicamente, existen referencias bibliográficas con diversos diagramas termodinámicos para sistemas Zinc-Oro-Agua-Cianuro, y Aluminio-Plata-Agua-Cianuro, contruidos solo para rangos específicos de variables, que permiten bajo ciertas condiciones determinar el comportamiento de algunos sistemas que involucran dichas especies en solución. Para el caso de efluentes provenientes del pulimento químico de joyas, las condiciones son diferentes a los sistemas de recuperación llevados a cabo en minería, por lo cual el comportamiento de la cementación bajo nuevas condiciones de pH's, concentraciones de especies, y potenciales de reducción es desconocido.

Cinéticamente, la formación de precipitados de hidróxido de zinc e hidróxido de aluminio es altamente indeseable por recubrir la superficie del zinc y el aluminio, y causar pasivación, e inhibición de la precipitación. Este inconveniente se encuentra directamente relacionado con el efecto que ejerce el pH, y las concentraciones de cianuro, de zinc y de aluminio sobre la formación de dichos hidróxidos; así como el efecto combinado de las

concentraciones de los mismos sobre la solubilidad de las especies de los metales cementantes. Del mismo modo, la presencia de otras especies metálicas en solución, como iones de Cu y altas concentraciones de oxígeno disuelto, provocan reacciones indeseables bajo ciertas condiciones de recuperación, si se tiene en cuenta que la deposición electroquímica del cobre ocurre a potenciales diferentes a los del oro y la plata, siendo su precipitación más o menos sensible a la de los metales preciosos. Esto genera inconvenientes en cuanto a la eficiencia del proceso, puesto que el cobre podría quedar camuflado en los depósitos de recuperación; además de ocasionar un mayor consumo de metal cementante, el cual se incrementa además, a medida que la concentración de oxígeno disuelto en solución aumenta.

3.1. GENERALIDADES

Con base en estudios preliminares llevados a cabo por el Nodo Regional de Producción más Limpia de Santander⁽²¹⁾, y a través de visitas realizadas a talleres de joyería se ha podido llegar a describir el proceso de elaboración y terminado de joyas y recuperación final de metales preciosos a partir de los efluentes de la bomba, tal y como se realiza actualmente. El primer proceso es el “*Armado*”, y comprende las siguientes etapas: diseño de la pieza, fundición del metal y llevado a las lingoteras. Luego, el laminado de la pieza a trabajar está seguido por los cortes, el repujado y ensamble de la joya, valiéndose del recocido para facilitar el trabajo. Posteriormente, se lleva a cabo la aplicación de soldadura, el conformado, y el decapado, cuyo fin es el de limpiar la joya ensamblada de todas las impurezas que ha adquirido durante el proceso. Por último, se realiza el pulimento que puede ser mecánico ó químico.

En la figura 1 se muestra el diagrama de flujo que describe el proceso de armado utilizado en la elaboración y terminado de las joyas, y los efluentes generados en cada etapa, destacándose el vertimiento del pulimento químico, que es acumulado por el joyero para recuperar los metales preciosos.

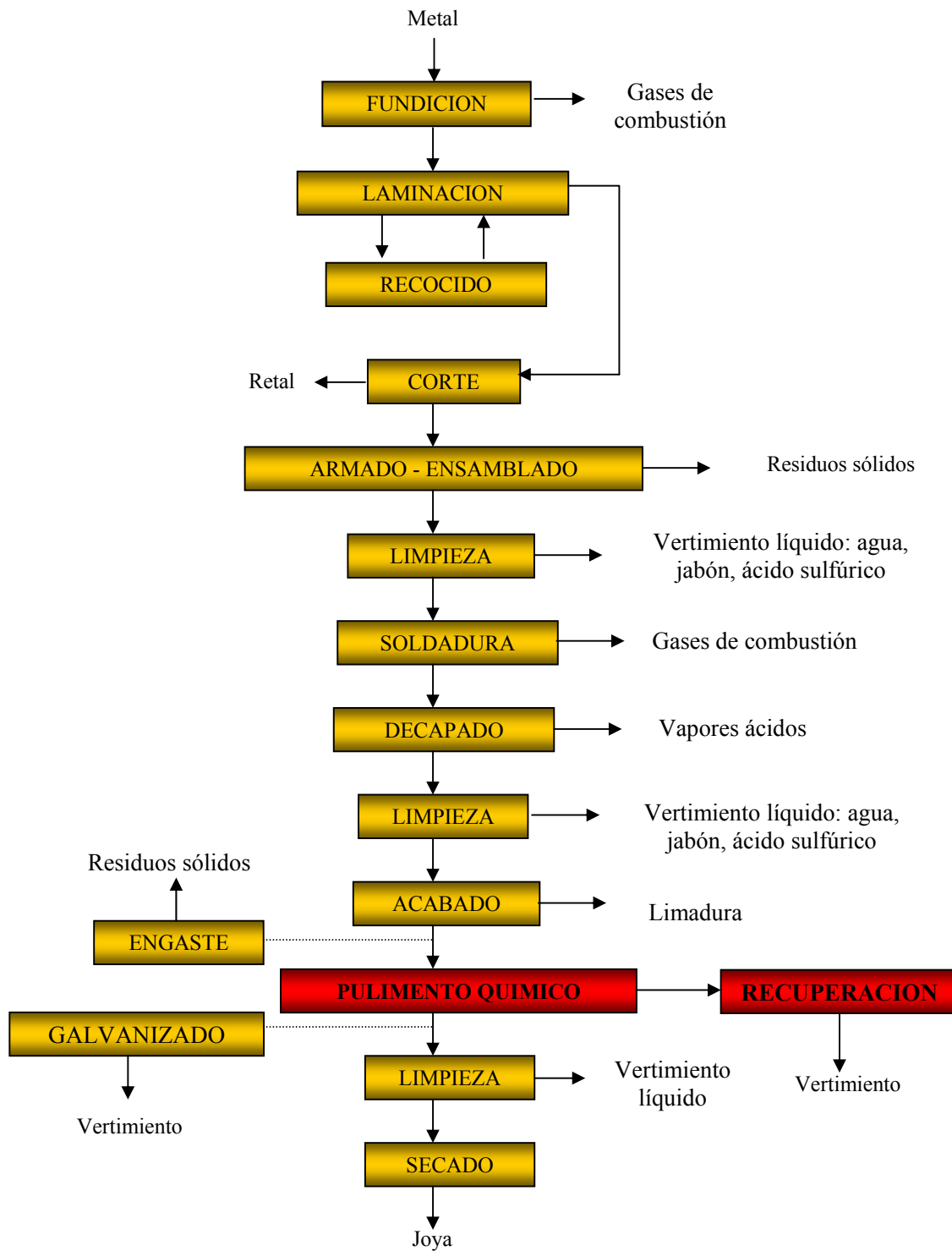


Figura 1: Diagrama descriptivo del proceso de armado de piezas de joyería⁽²¹⁾.

3.2. PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO “BOMBA”

En joyería, el “*pulimento químico*”, es el proceso mediante el cual se proporciona brillo a la pieza terminada. Para tal fin se sumerge en una solución de cianuro de sodio NaCN (10 g/l) ó de cianuro de potasio KCN (25 g/l) y peróxido de hidrógeno al 50 % de pureza. En el gremio joyero se le conoce como '*la Bomba*', y recibe éste nombre debido a que en la reacción se genera oxígeno el cual emerge como una gran burbuja.

El proceso consiste en dejar ebullicir la solución de cianuro hasta su disolución completa, retirándose luego de la llama y agregándose el peróxido de hidrógeno, para introducir posteriormente la joya. Durante la ebullición, la solución comienza a producir espuma, y al cabo de pocos segundos reacciona violentamente, generándose la explosión ya mencionada. Es durante este periodo que se da el brillo a la joya, por disolución de óxidos superficiales. Debido a que el proceso no está estandarizado, los joyeros lo realizan hasta tres veces para cada pieza.

En general, el proceso se basa en que bajo condiciones oxidantes y pHs básicos, el oro y la plata pueden ser disueltos y complejados por soluciones diluidas de cianuro para posteriormente ser recuperados de la solución. De esta manera, se logran más altos niveles de oxígeno disuelto, generados por la adición controlada de solución diluida de peróxido de hidrógeno, que aceleran el proceso de disolución y disminuyen las pérdidas de oro, plata y cianuro.

La bomba, es aplicada eficazmente en el abrillantado de piezas de joyería de diferente aleación, kilataje y tipo de material, con resultados similares a los que proporciona el abrillantado electroquímico, con la diferencia que este proceso químico no presenta ningún problema para llegar a los sitios más pequeños y escondidos de la joya.

3.3. RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA EN LOS TALLERES DE JOYERÍA

En joyería, al realizarse el pulimento químico con solución cianurada y bajo condiciones alcalinas, el efluente generado tendrá características particulares de pH's básicos (9.5 a 12), y altos contenidos de oxígeno disuelto en solución debido a la adición controlada de solución diluida de peróxido de hidrógeno. Muchas veces, por la forma empírica y rudimentaria en que se realiza este proceso el efluente va a tener excesos tanto de cianuro, como de NaOH, generando vertimientos altamente contaminantes, cargados además de las especies metálicas disueltas. El proceso de cementación resulta ser el más indicado y efectivo para la recuperación de metales, pues permite la precipitación del oro y la plata hasta de un 97%, en condiciones eficientemente establecidas, permitiendo tratar volúmenes muy grandes de vertimiento.

En un taller de joyería, la recuperación se realiza agregando hidróxido de sodio (NaOH), y láminas de aluminio y/o virutas de zinc, al vertimiento proveniente de la "bomba"; una vez se hayan almacenado cantidades suficientes y significativas. El NaOH ataca el aluminio, proporcionando el pH adecuado para que la reacción proceda; precipitándose el oro y la plata disueltos en la solución por acción del zinc y el aluminio, en forma de capas muy delgadas que finalmente son separadas de la solución por decantación. Dicha solución se deja reaccionar durante más de 20 horas, obteniéndose mejores resultados al incrementarse el tiempo de permanencia en contacto. El diagrama que muestra la cementación a partir de la SPB (Solución Posterior a la Bomba) se observa en la Figura 2.

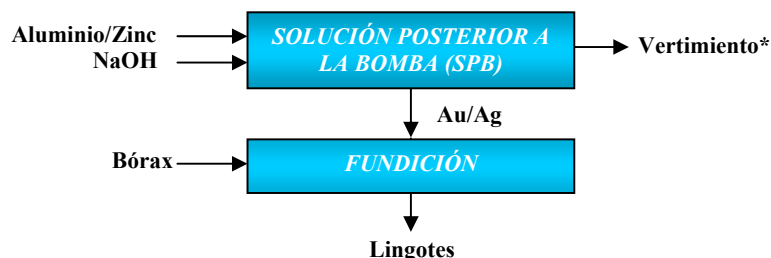


Figura 2: Método químico para recuperación de oro y plata⁽²¹⁾
***Uno de los vertimientos más contaminante de los generados en joyería**

Debe tenerse en cuenta que la solución desechada luego de la cementación, contiene otros metales, que fueron disueltos durante la bomba, y cuya presencia depende del tipo de aleación pulida.

3.4. QUÍMICA DE LA CEMENTACIÓN DE ORO Y PLATA

Respecto al problema de la recuperación de metales por metales; a lo largo de la historia científica se ha venido realizando estudios y discusiones al respecto. Es así como desde 1890, cuando se introdujo la cianuración como proceso principal para la producción de la mayor parte del oro y de una significativa proporción de plata⁽¹⁸⁾, y cuya química esta basada en el hecho, que bajo condiciones oxidantes, estos metales pueden ser complejados y disueltos en soluciones de cianuro alcalino; la recuperación de dichos metales en solución mediante la cementación con zinc y aluminio se dio como consecuencia primordial.

La “*cementación de metales por metales*” es un sistema redox heterogéneo, en el cual los iones cianurados metálicos y el cianuro son transferidos a la superficie del metal cementante; sitio donde los reactantes son adsorbidos y donde toma lugar la reacción de reducción. Posterior a esto los productos de reacción son transferidos hacia el seno de la solución. En el proceso la velocidad de todos y cada uno de los pasos que ocurren, es proporcional al área superficial del metal precipitante, siendo la etapa más lenta, la controlante de la velocidad de cementación⁽¹⁸⁾. El orden electroquímico de los metales en soluciones de cianuro determinará su solubilidad relativa en dicho solvente. Según lo anterior, la secuencia de metales en solución de cianuro, de positivo a negativo es: Mg, Al, Zn, Cu, Au, Ag, Hg; donde cualquier metal de esta secuencia tenderá a disolverse en solución de cianuro más rápido que el metal de su derecha, desplazando a esos metales de la solución y haciéndolos precipitar. Por ejemplo el Al, precipitará al Au y a la Ag, más rápido que el Zn.

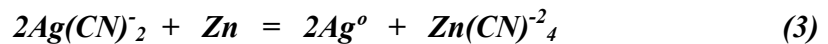
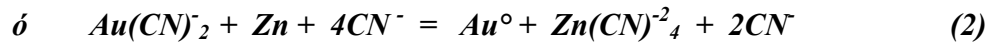
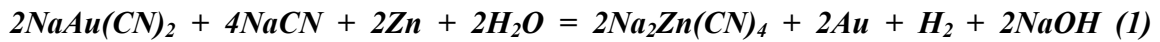
La química de la cementación está basada en el hecho de que el metal a ser recuperado, ya sea oro ó plata (para el caso en estudio), a partir de una solución ó licor lixiviado, debe ser más noble que el metal usado para la cementación (zinc ó aluminio). Es importante tener en cuenta que aunque el oro es un metal muy noble en comparación con la mayoría de los metales, el hecho de que se encuentre presente como un complejo de cianuro en solución básica limita en cierto modo la selección de metales que puedan ser usados para su precipitación.

En minería, el zinc continúa siendo el metal comúnmente usado para la cementación de oro; la cual se realiza bajo condiciones fuertemente reductoras con desaireación, seguida por la adición de polvo de zinc y a pH's entre 10 y 12, de manera que los iones de cianuro de zinc ($\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$) sean las especies estables en solución. Lo más importante del proceso es que es extremadamente eficiente en la precipitación de oro desde niveles de concentración de 0.01 ppm en solución. La química y la eficiencia de la recuperación se aplica de manera similar a la plata, dando también muy buenos resultados.

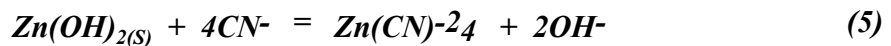
En joyería, el aluminio junto con el zinc, cumplen un papel importante en la recuperación de oro y plata. La mayoría de los talleres utiliza solo el aluminio como cementante, puesto que este puede disolverse fácilmente en solución básica como iones de aluminato. Otras variables importantes del proceso son la concentración de NaOH y la temperatura ya que afectan de forma significativa el grado de selectividad (oro vs plata y cobre) y la cinética del proceso de cementación a partir de soluciones muy ricas en oro, de hasta 1800 ppm. Para el caso de la recuperación de oro a partir de efluentes de joyería, la precipitación se realiza actualmente en presencia de aire, y a temperatura ambiente.

A nivel global, este proceso es descrito por las siguientes reacciones:

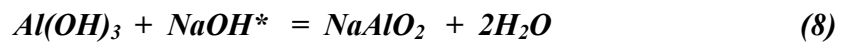
a. Reacción global de precipitación de Au y Ag con Zn.



Con formación intermedia de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a concentraciones de cianuro libre por debajo del valor mínimo requerido (3.5×10^{-3} M) según:



b. Reacción de precipitación de Au y Ag con Al y regeneración del Cianuro



*Álcali libre en exceso.

Teniendo en cuenta la termodinámica del proceso de cementación con los dos metales, y considerando que por su ubicación en la escala electroquímica el aluminio brinda mejores condiciones de precipitación que el zinc, se pueden establecer dos mecanismos posibles. En primer caso puede considerarse, que al ocurrir la reducción del complejo cianurado de oro y plata en presencia de aluminio y NaOH, el cianuro se regenera en forma de NaCN, llevándose este mismo al proceso de recuperación con zinc donde se requieren cianuros libres que permitan la precipitación de oro y plata metálicos con formación de complejos de

zinc y NaOH; ó el segundo caso donde es posible considerar que luego de la reacción global del complejo cianurado del oro y la plata con el zinc, se genere parte del NaOH necesario, el cual en compañía del álcali agregado inicialmente, provea el pH adecuado para que se dé la reducción de los iones cianurados de oro y de plata con el aluminio, sin la interferencia de películas pasivadoras de $\text{Al}(\text{OH})_3$ insoluble. Finalmente, si se tiene en cuenta que la recuperación de la plata con aluminio es más efectiva que la del oro; pero involucra un mayor consumo de cianuro, la precipitación con aluminio tanto para el oro como para la plata, puede ser aparentemente más ventajosa pues permite la regeneración del cianuro en forma de NaCN, y la eliminación del pasivante hidróxido de aluminio insoluble ($\text{Al}(\text{OH})_3$), al formar aluminato sódico soluble (NaAlO_2)⁽¹²⁾.

3.5. TERMODINÁMICA DE LA CEMENTACIÓN

En un proceso de cementación de oro y plata con zinc ó con aluminio, además de llevarse a cabo las reacciones de oxidación de los metales cementantes, y de reducción del oro y de la plata, puede ocurrir la formación de otras especies químicas en solución como: óxidos, hidróxidos y complejos metálicos cianurados, cuya aparición depende del pH, la concentración de cianuro, el oxígeno y los metales en solución.

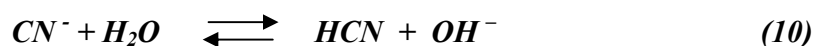
Termodinámicamente es posible observar mediante diagramas Potencial vs pH (Pourbaix) y distribución química, las regiones de estabilidad de las especies en solución en amplios rangos de condiciones de pH, concentración de las mismas y potenciales de reducción, y la existencia de diferentes complejos metálicos cianurados según las relaciones cianuro-ión metálico.

3.5.1. TERMODINAMICA DE SOLUCIONES DE CIANURO

Sales simples de cianuro, tales como cianuros de sodio, potasio y calcio, pueden ser disueltas e ionizados en agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre:



La solubilidad en agua y el contenido de cianuro relativo del NaCN son 48 g/100cc a 25 °C y 53.1 %, respectivamente. Por otra parte, los iones de cianuro hidrolizados en agua forman HCN e iones hidroxilo (OH⁻), con un incremento correspondiente en el pH:



Siendo el cianuro de hidrógeno un ácido débil, el cual se disocia incompletamente en agua, de la siguiente manera:



En la Figura 3, se puede observar la extensión de esta reacción de equilibrio como una función del pH. A un valor de pH = 9.3 la mitad del cianuro total existe como HCN y la otra mitad como ión CN⁻. Del mismo modo, a pH's mayores que 10.2, más del 90% del cianuro total se encuentra como ión CN⁻, y a pH's menores que 8.4, como HCN. Es importante tener en cuenta que el cianuro de hidrógeno tiene una presión de vapor relativamente alta, 100 kPa a 26°C, por lo cual volatiliza rápidamente en superficie líquida a condiciones ambientales, causando un decrecimiento de la concentración de cianuro en la solución. La velocidad de volatilización depende entonces de la concentración de HCN en función de la concentración de cianuro total, del pH, del área superficial, de la profundidad de la solución, la temperatura y de los fenómenos de transporte asociados con la mezcla.

Por consiguiente, se prefiere que los sistemas de lixiviación con cianuro sean operados a pH's que minimicen las pérdidas de cianuro, manteniéndose si es posible por encima de 10; siendo esto es un factor importante a tener en cuenta en el proceso de cementación.

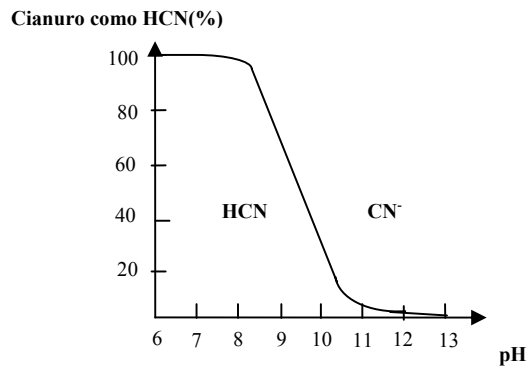


Figura 3: Formación de cianuro de hidrogeno y cianuro libre en soluciones acuosas en función del pH.

Por otra parte, se tiene que tanto el cianuro de hidrógeno como el cianuro libre pueden oxidarse a cianato en presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes adecuadas, tal y como se muestra en el diagrama Potencial vs pH para el sistema CN-H₂O, observado en la Figura 4:

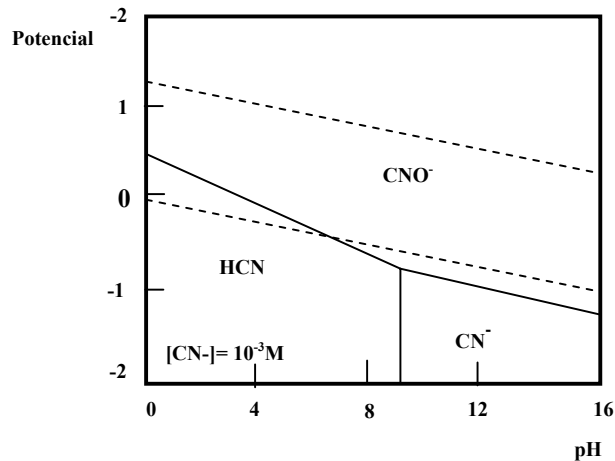
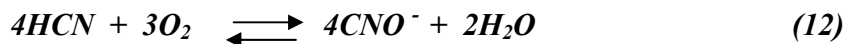


Figura 4: Diagrama Potencial vs pH para el sistema CN-H₂O a 25°C.

Las reacciones correspondientes son:



Estas reacciones son indeseables durante la lixiviación ya que reducen la concentración de cianuro libre y las especies de cianuro formadas no disuelven los metales básicos.

3.5.2. ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN QUÍMICA EN SISTEMAS M'(I)/M(0)

La especiación química se realiza para establecer la naturaleza de las especies electroactivas de los metales en solución cianurada, a partir de datos termodinámicos, teniendo en cuenta las especies solubles e insolubles que intervienen. Para tal efecto y el caso en estudio se escogieron tres especies particulares M'(I)/M(0) a través de las cuales se discute el comportamiento electroquímico de reducción. Estas especies corresponden a especies químicas generalizadas del ión metálico en solución, las cuales se representan de la forma **Au'(I)**, **Ag'(I)** y **Cu'(I)**, donde la simbología determina la existencia del metal en forma de complejo coordinado⁽³⁹⁾.

En la figura 5 se presentan diagramas típicos Potencial vs pH, contruidos por Vilchis-Carvajal Lapidus en el 2002, correspondientes a los sistemas metálicos cianurados **(5a) Au'(I)/Au(0)**, **(5b) Ag'(I)/Ag(0)**, y **(5c) Cu'(I)/Cu(0)**, en donde para diferentes condiciones se observa la estabilidad o predominio de una especie particular del ión metálico, respecto a las otras especies cianuradas del mismo ión. La figura 5 muestra que bajo las condiciones químicas de lixiviación, en la solución van a existir cuatro especies cianuradas de cobre, dos de plata y una de oro. En los diagramas, las líneas representan el límite de los rangos de pH donde una especie particular del ión metálico de Au(I), Ag(I) ó Cu(I) predomina con respecto a las otras especies cianuradas del mismo ión metálico. Para el caso del $\text{CuCN}_{(s)}$ la línea corresponde al límite de solubilidad de este compuesto al pH

dato, existiendo la posibilidad de que para determinadas condiciones el compuesto $\text{AgCN}_{(s)}$ también esté presente.

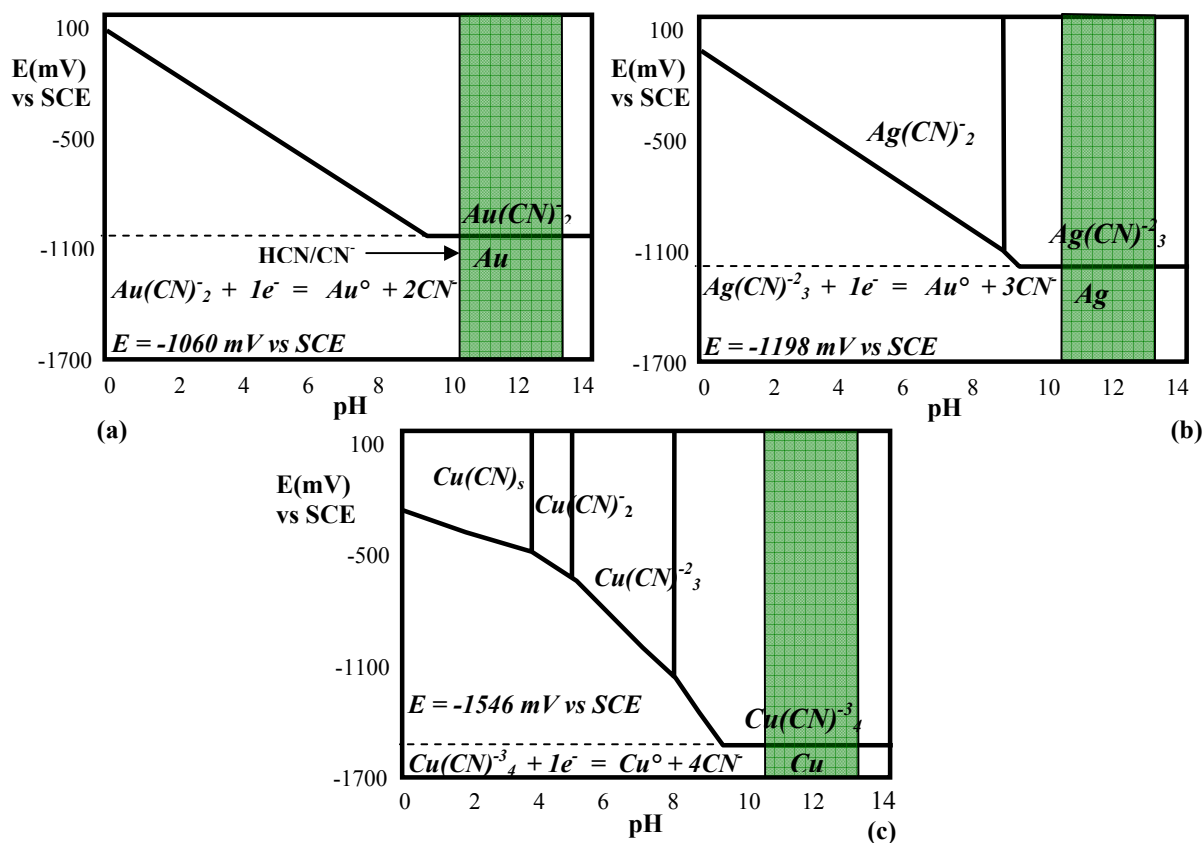


Figura 5: Diagramas de Pourbaix de las especies químicas solubles e insolubles involucradas en los sistemas redox (a) $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{0}}$, (b) $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{0}}$, y (c) $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{0}}$, con concentraciones $\text{Au}^{\text{I}} = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{Ag}^{\text{I}} = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{Cu}^{\text{I}} = 0.1 \text{ M}$ y $\text{NaCN} = 0.5 \text{ M}$.

Con respecto al comportamiento termodinámico de los sistemas aurocianurados durante la recuperación, Finkelstein⁽¹⁸⁾ en 1972, discutió la química de estas reacciones de cementación, tanto de oxidación del zinc, como de reducción del complejo cianurado de oro; presentando los resultados más importantes mediante un diagrama Potencial – pH, y analizando bajo diferentes valores de pH y concentraciones de iones metálicos en solución, la estabilidad de las especies y la eficiencia de la cementación.

Dicho diagrama se observa en la Figura 6, y muestra para determinadas concentraciones, las especies estables en solución que pueden estar presentes durante la cementación de oro con zinc.

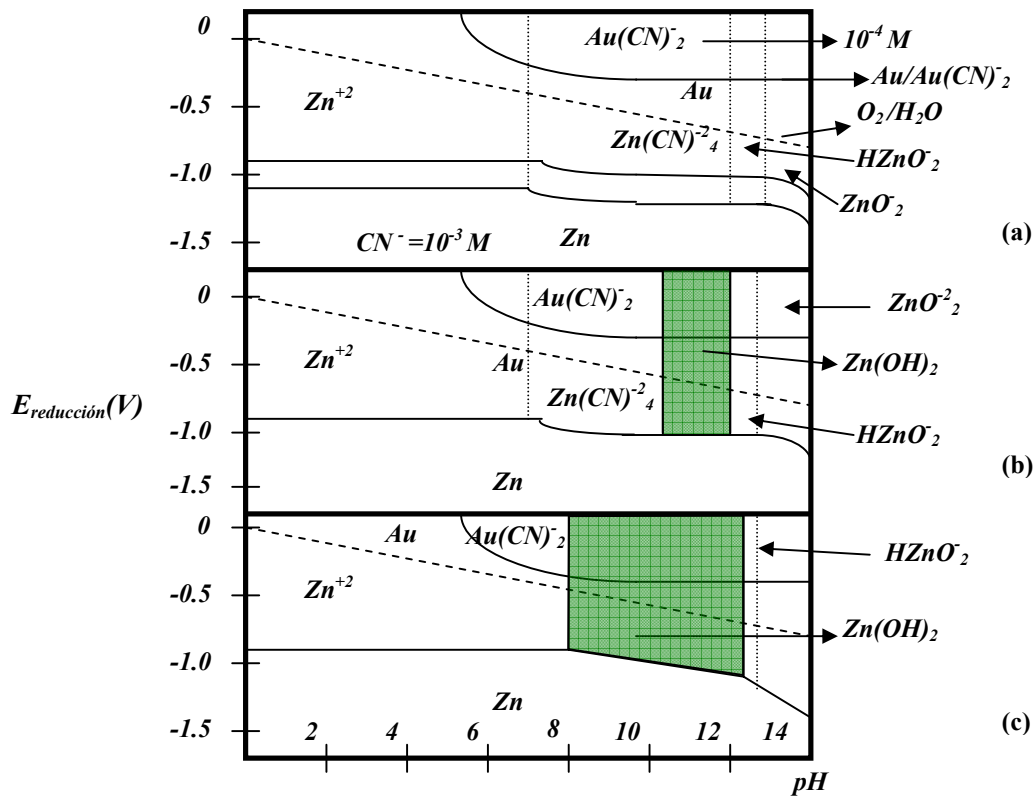
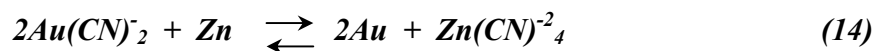
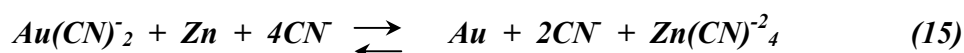


Figura 6: Diagramas de equilibrio potencial-pH, para los sistemas Zn-H₂O-CN⁻ a 25 °C incluyendo algunos equilibrios entre oro, cianuro y agua a [CN⁻] = 10⁻³ M, [Au(CN)₂⁻] = 10⁻⁴ M, p(H₂) = 1 atm, (a)[Zn_{total}] = 10⁻⁵ M y 10⁻⁸ M, (b)[Zn_{total}] = 10⁻⁴ M, [Zn_{total}] = 10⁻³ M.⁽²⁷⁾

Termodinámicamente, puede observarse en el diagrama de la Figura 6 el comportamiento de las reacciones de oxidación- reducción que intervienen en el proceso de cementación con zinc. A partir de dichas reacciones medias, se obtiene la reacción global de precipitación:



Sin embargo, esta expresión combina netamente las dos reacciones medias y elimina las especies de cianuro libre asociadas con cada reacción, lo cual puede ser probablemente engañoso puesto que las reacciones catódica y anódica pueden no ocurrir en proximidades físicas cerradas, requiriéndose una transferencia directa de los iones de cianuro entre las dos especies de oro y la única especie de Zn. Dicha transferencia directa es improbable, en alguna extensión significativa, si las concentraciones de oro en solución producidas durante la cianuración son bajas (<0.0005 M). Por lo tanto debe plantearse una expresión que represente de manera adecuada la estequiometría global de la reacción, teniendo en cuenta los cianuros libres:



Esta reacción se verifica puesto que la velocidad de reacción es de primer orden con respecto a la concentración de cianuro sobre un cierto valor límite de este, estableciéndose que la velocidad de cementación de oro está controlada por el transporte de masa de los iones $Au(CN)_2^-$; mientras que la disolución del zinc ocurre con formación intermedia del $Zn(OH)_2$ según las reacciones siguientes:



El anterior planteamiento fue establecido por B. Ihsan, B.Hermann y Y. Atila en 1980, al afirmar que la oxidación del zinc ocurrirá a través de un producto intermedio de $Zn(OH)_2$ cuya estabilidad es más importante a bajas concentraciones de cianuro, dependiendo de la cantidad de zinc utilizado para la cementación. En el diagrama de Pourbaix de la Figura 6c, se confirma lo anteriormente mencionado, al observarse una mayor región de estabilidad del hidróxido de zinc cuando la concentración de este es mayor, siendo el cianuro en solución el mismo para los tres casos 6a, 6b y 6c.

Por otra parte, en el diagrama de estabilidad electroquímica de la Figura 6 puede observarse como a pH's entre 9.5 y 11 sobre el rango de las concentraciones de cianuro libre, zinc y oro, la diferencia de potenciales para las dos reacciones medias está en exceso de 0.5 V, indicando una gran fuerza de conducción termodinámica para que la reacción de precipitación proceda.

3.5.3. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS EN SOLUCIÓN CIANURADA

Teniendo en cuenta la termodinámica de los sistemas formados en solución durante la recuperación de oro, plata y cobre, además de los diagramas de Pourbaix, ó diagramas Potencial-pH existen los diagramas de distribución de especies, que representan la existencia de los complejos metálicos cianurados en solución a un pH fijo, a medida que varía la relación de concentraciones de los principales componentes del sistema, como son; CN^- , Ag, Au, Cu, Al ó Zn. En la figura 7 se presenta el comportamiento de los complejos metálicos, para sistemas cianurados de cobre y plata.

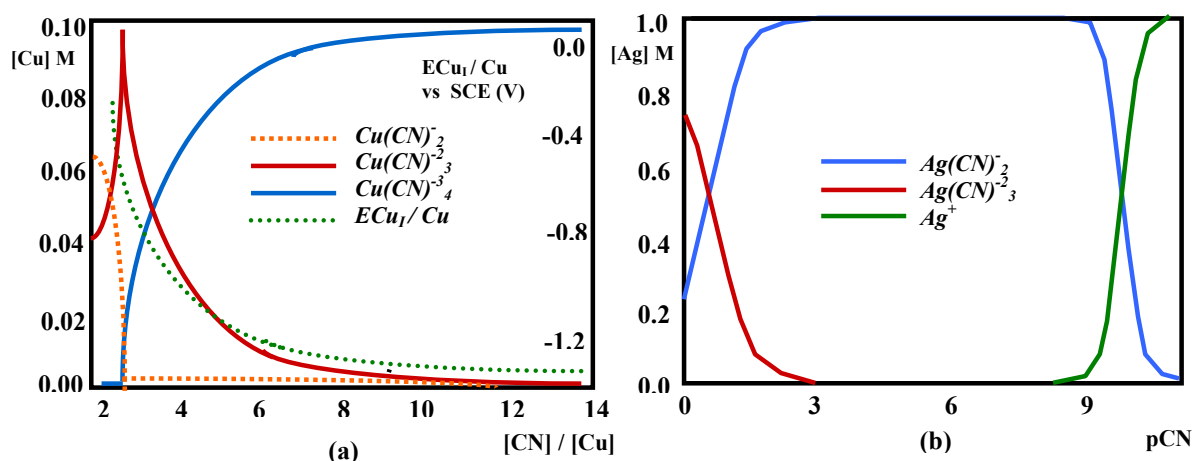


Figura 7: Diagramas de distribución de especies cianuradas de (a)cobre y (b)plata vs relación molar CN/Cu y pCN, respectivamente a un pH fijo y 25°C.

Puesto que la termodinámica de los complejos cianurados ya sea de oro, de plata o de cobre en solución acuosa, es necesaria para resolver problemas fundamentales y aplicados en sistemas de lixiviación-recuperación, es determinante el conocimiento de la distribución de las especies cianuradas de metal, tanto en función de la concentración total del metal disuelto y de cianuro, como de la temperatura y del pH, las cuales pueden ser calculadas y comprobadas experimentalmente. Esto implica realizar los balances de masa correspondientes a las especies metálicas y de cianuro existentes.

Para el caso del Cobre, correspondiente a la Figura 7(a), dichos balances son:

$$[\text{Cu(I)}]_{\text{Total}} = [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + [\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] + [\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] \quad (18)$$

$$[\text{CN}]_{\text{Total}} = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] + 2[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + 3[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] + 4[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] \quad (19)$$

Considerando entonces las reacciones de formación de complejos metálicos y resolviendo las ecuaciones anteriores para los balances de masa de las especies, es posible calcular la distribución de las especies cianuradas.

Según la Figura 7(a), para una relación molar CN/Cu < 3, la distribución de las especies cinocupratos dependen exclusivamente de la relación molar CN/Cu, y tienen poca dependencia de la concentración de cobre; dominando el tricianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]$ y el dicianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]$, y siendo despreciable en solución el tetracianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$. Ahora, si la relación CN/Cu es igual a 3 la mayor parte del cobre existe en forma de tricianuro $[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]$, dominando en la solución. De este modo, a medida que se avanza en el valor de la relación molar se puede determinar la especie ó especies presentes en un sistema a las condiciones dadas tanto de cianuración, como de precipitación. Para el caso de la plata, en la Figura 7(b) se observa que para un valor de $\text{pCN} = -\log [\text{CN}^-] = 3$, la mayor parte de la plata se encuentra en solución en forma de dicianuro de plata $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$, despreciándose prácticamente la existencia en solución del complejo tricianuro de plata $[\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}]$.

3.6. ELECTROQUÍMICA DE LA CEMENTACIÓN DE ORO Y PLATA CON ZINC Y ALUMINIO

Un estudio fundamental de la cinética y mecanismo del proceso de cementación de oro y plata, incluye estudios electroquímicos que permitan definir los mecanismos de precipitación, mediante análisis experimental de la disolución anódica del zinc y el aluminio y la deposición catódica de los metales preciosos. Si se tiene en cuenta que la precipitación de un metal noble, por un metal menos noble es un proceso de naturaleza “electroquímica”; se puede establecer el mecanismo de precipitación de oro y de plata con zinc y aluminio desde una solución de cianuro; por lo cual para un estudio electroquímico, las reacciones medias de oxidación - reducción deben analizarse por separado. Según lo anterior, es necesario un conocimiento de los potenciales de oxidación - reducción de los metales tanto cementantes como a recuperar y de la forma como se realiza la precipitación.

3.6.1. Reacciones Anódicas

a. Disolución anódica del zinc en solución cianurada.

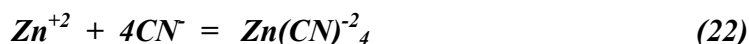
En solución acuosa el zinc se oxida según la reacción⁽²⁷⁾:



$$E = -0.763 + 0.0295 \log[\text{Zn}^{+2}] \text{ V} \cong -0.763 \text{ V} \quad (21)$$

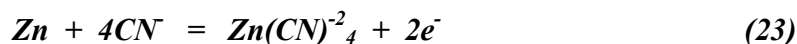
Donde E: es el potencial electroquímico expresado en voltios.

En solución cianurada, el zinc forma un complejo cianurado estable:



Para lo cual $\beta = 3.98 \times 10^{19}$; expresa la constante de formación global del complejo $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$.

La disolución anódica del zinc, como ión complejo tetracianuro se da por transferencia de electrones a través del metal de acuerdo a la reacción:

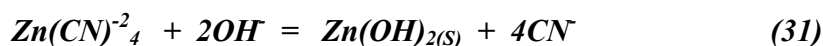
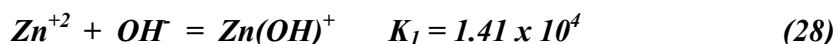


$$\mathbf{E = -1.25 + 0.00295 \log[Zn(CN)^{-2}_4] + 0.118pCN^- V} \quad (24)$$

En soluciones alcalinas suficientemente oxidantes y dependiendo de la concentración de cianuro en solución, el zinc se corroe para formar otras especies estables:



Generando los productos de oxidación del zinc, otras reacciones en solución acuosa tales como:



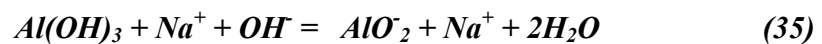
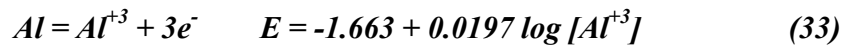
Siendo K; los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones dadas.

De este modo se introduce al proceso la formación de precipitados pasivadores de hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$), por lo cual se debe considerar el efecto del pH, y la concentración de cianuro y zinc sobre la formación de estos, así como su efecto combinado

sobre la solubilidad de las especies de zinc formadas⁽²⁷⁾. Estas especies en solución se observan en los diagramas de estabilidad electroquímica de la Figura 6.

b. Disolución Anódica del Aluminio en Solución Cianurada Alcalina

Las condiciones de recuperación de oro y plata a partir de soluciones cianuradas requieren ciertas condiciones. Por tanto, el aluminio como precipitante del oro y de la plata requiere de la presencia de soda cáustica (NaOH) en solución, para que puedan ocurrir las siguientes reacciones:



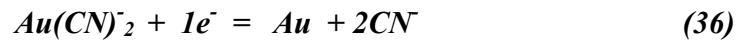
Según estas, la reacción de precipitación procede sin la interferencia de películas formadas en la superficie, debido a que preferentemente se forman aluminatos solubles (AlO_2^-) en lugar de hidróxidos de aluminio insoluble ($Al(OH)_3$),⁽¹²⁾.

3.6.2. Reacciones Catódicas

Acompañando a las reacciones de disolución del zinc y del aluminio en soluciones cianuradas, se llevan a cabo una serie de reacciones medias catódicas, que completan el modelo electroquímico. Dichas reacciones acompañantes, son las de precipitación del oro, la plata, y el cobre; además de aquellas que resultan algunas veces indeseables, como las de reducción del agua, el oxígeno, y otras especies en solución. Dentro de los complejos metálicos cianurados contemplados termodinámicamente a las condiciones dadas se pueden presentar: $Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$, $Cu(CN)_4^{3-}$, $Ag(CN)_2^-$, $Ag(CN)_3^{2-}$ y $Au(CN)_2^-$.

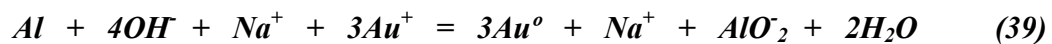
a. Reducción Catódica del Oro

La reducción catódica del oro en soluciones cianuradas alcalinas se expresa según las reacciones:



$$E = -0.63 - 0.118 \log[CN^-] + 0.0591 [\log[Au(CN)_2^-]] \quad V \quad (37)$$

Por otra parte, el oro en presencia de aluminio y soda cáustica se reduce según:



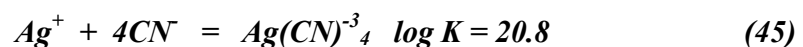
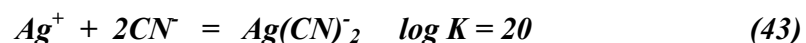
b. Reducción Catódica de la Plata

En soluciones cianuradas con contenidos de oro y plata, es posible recuperar la plata por cementación según la reacción:



$$E = -0.45 + 0.059 \log[Ag(CN)_2^-] - 0.118 \log[CN^-] \quad V \quad (41)$$

Encontrándose además los siguientes iones complejos cianurados de plata, dependiendo de las condiciones del sistema ⁽¹²⁾:



c. Reacciones Colaterales

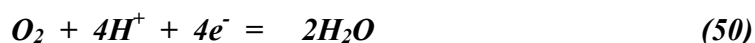
Otros complejos metálicos cianurados, como Cu, Fe, y Ni, que son más positivos que el zinc en la serie electroquímica, pueden reducirse y coprecipitar con el oro y con la plata al interior del producto sólido. Puesto que los sobrepotenciales de la plata son considerablemente mayores que aquellos del oro, esta puede precipitar de manera efectiva; contrario al cobre y al níquel que tienen pequeños sobrepotenciales, por lo cual su precipitación es menos eficiente. Sin embargo bajo ciertas condiciones químicas, el cobre como metal acompañante y predominante en la solución cianurada, podría tener un efecto sobre la precipitación selectiva del oro y de la plata, a pesar de que bajo consideraciones termodinámicas no debería ocurrir. El Fe y el Ni se descartaron de la presente investigación por su baja concentración en los efluentes de pulimento químico; teniendo en cuenta solo los complejos de cobre, los cuales se reducen en solución de la siguiente manera:



$$E = -0.75 + 0.059 \log [Cu(CN)_3^{2-}] - 0.177 \log [CN^-] \quad (48)$$



Por otra parte, dentro de las reacciones colaterales se presentan las de reducción del agua y del oxígeno, afectando en cierto manera la precipitación, pues la disolución del zinc ocurre a potenciales más negativos que ellas, pudiendo corroerse por mecanismos que las involucran, favoreciendo la formación de $Zn(CN)_4^{2-}$, pero incrementando al mismo tiempo el consumo de zinc, aumentándose de 5 a 30 veces el requerimiento estequiométrico. Estas reacciones de reducción son:



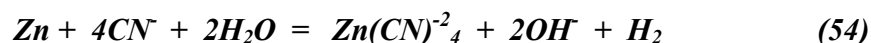
$$E = 1.229 - 0.0591pH + 0.0147 \log p(O_2) \text{ V} \quad (51)$$



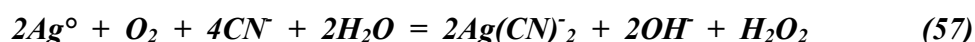
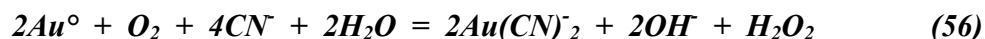
$$E = -0.828 - 0.0591pH - 0.0295\log p(H_2) \text{ V} \quad (53)$$

En las dos ecuaciones anteriores, las presiones parciales del oxígeno y el hidrógeno se toman como la unidad a condiciones atmosféricas.

Las reacciones que consumen zinc son:



Del mismo modo el oxígeno disuelto ocasiona la redisolución del oro y de la plata precipitados según el mecanismo de cianuración, formando con el cianuro libre complejos cianurados de oro y plata y peróxido de hidrógeno (H_2O_2)⁽²⁷⁾. Estas ecuaciones fueron dadas por Bodangler en 1896.



A pesar de esto; mientras el oro precipitado esté en contacto eléctrico con el zinc, éste continuará siendo corroído, y contrarrestará la redisolución⁽²⁷⁾. Sin embargo, la redisolución puede ocurrir en sistemas operacionales y es común encontrar altas concentraciones de oro en efluentes de soluciones de precipitación, comparados con el oro alimentado, debido a cambios en las condiciones de operación, ó por las altas concentraciones de oxígeno disuelto.

3.7. MODELOS ELECTROQUÍMICOS

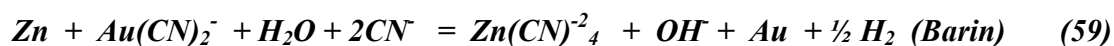
Un modelo electroquímico permite definir los posibles mecanismos de precipitación, mediante el análisis de la disolución anódica del agente cementante y la deposición catódica de los metales preciosos. Para el caso en estudio, dichos mecanismos pueden estar controlados por el transporte de masa de los iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, ó por la difusión en la interface; y se determinan mediante curvas corriente-potencial, y Potencial-tiempo, obtenidas por técnicas electroquímicas de voltametría, cronoamperometría, barridos de potencial, y espectroscopia de impedancia electroquímica^{(2) (28)}.

Respecto al mecanismo de control en un proceso de cementación de oro con zinc, diversos autores han encontrado variadas respuestas frente al modelo electroquímico planteado. Es así como Eisenman en 1978, propuso que las cinéticas estaban dominadas primero por un equilibrio de adsorción, seguido por una transferencia del electrón; a pesar de que muchos autores habían expresado que el paso controlante en la cementación era el transporte del ión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ hacia la superficie del zinc.

Por otra parte, en 1979 Nicol⁽¹⁸⁾ y sus colaboradores presentaron un estudio fundamental detallado de la cinética y el mecanismo del proceso de cementación de oro, incluyendo en sus estudios electroquímicos experimentos basados en la disolución anódica del zinc, la deposición catódica del oro, y la cementación de oro sobre un disco rotatorio de grafito con zinc. Su principal descubrimiento fue que la velocidad de cementación de oro era controlada por el transporte de masa de los iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$.

Dicho descubrimiento fue confirmado años después por Barin⁽¹⁸⁾, y sus colaboradores en Alemania; y sugirieron que para concentraciones de cianuro libre menores a 3.5×10^{-3} M, la cementación de oro se lleva a cabo con formación intermedia de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, el cual resulta perjudicial por recubrir la superficie del zinc, pasivando e inhibiendo la precipitación.

Encontraron también que la aparición de dicho hidróxido esta fuertemente influenciada por incremento en el pH, siendo descrito esto por las reacciones químicas globales siguientes:



Por otra parte, Nicol⁽¹⁸⁾ y sus investigadores reportaron los efectos de las diferentes impurezas anódicas y metálicas presentes en el licor cianurado, sobre la cementación de oro. Manifestaron que la concentración de oro tiene una influencia directa sobre la velocidad de cementación, siendo este un efecto esencialmente de primer orden, controlado por el transporte de masa de los iones de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Descubrieron además, que una variación en el pH de la solución desde 9 hasta 12 no produce un efecto notable sobre la velocidad de cementación, teniendo este sin embargo, influencia sobre la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ como un producto intermedio a un pH mayor. Observaron también que durante la cementación se requiere una concentración mínima del ión cianuro libre, pues por debajo de esta, la velocidad de cementación decrece debido a que en tales condiciones la velocidad de disolución del zinc es controlada por la difusión de los iones cianuro libre a la superficie del zinc; aún cuando por encima de dicho valor la velocidad de cementación no fuera afectada. Tales valores de concentración del ión cianuro libre presentes en los licores provenientes de cianuración fueron reportados por Nicol⁽¹⁸⁾ y por Barin, como 0.002 M y 0.035 M, respectivamente.

Según estos antecedentes, puede plantearse un diagrama simplificado de la reacción de precipitación en términos del modelo electroquímico; donde la cinética de precipitación de oro sobre zinc estará controlada por:

1. El transporte de masa de las especies cianuradas de oro ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) y el cianuro libre (CN^-) desde el seno de la solución hasta la superficie del zinc.

2. La adsorción de las especies cianuradas de oro ($Au(CN)_2^-$), sobre la superficie del zinc, la cual puede involucrar la formación de una especie adsorbida intermedia $AuCN$. Aquí, el oro es eléctricamente desplazado desde la solución cianurada acuosa alcalina de acuerdo a la reacción:



$$E = -0.63 - 0.118 \log[CN^-] + 0.059 \log[Au(CN)_2^-] \text{ V} \quad (61)$$

De este modo, el mecanismo de deposición del oro, probablemente proceda por adsorción del complejo cianurado de oro en la superficie del zinc, seguido por la reducción de la especie adsorbida, de la siguiente manera:

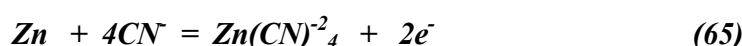


Este último paso podría estar controlado por la transferencia de electrón. Sin embargo, el paso de reducción es seguido luego por la disociación de la especie reducida así:



Debe tenerse en cuenta que a altos sobrepotenciales catódicos el paso controlado por transferencia de electrón es probablemente directo, y la especie adsorbida intermedia posiblemente no se forma.

3. Transferencia de electrón entre la especie cianurada de oro $Au(I)$ adsorbida y formación del complejo cianurado de zinc:



4. Desorción de las especies cianuradas de zinc $Zn(CN)^{-2}_4$, desde la superficie del zinc.
5. transferencia de masa de las especies cianuradas de zinc hacia el seno de la solución.

En la Figura 8 se representa el mecanismo anteriormente descrito.

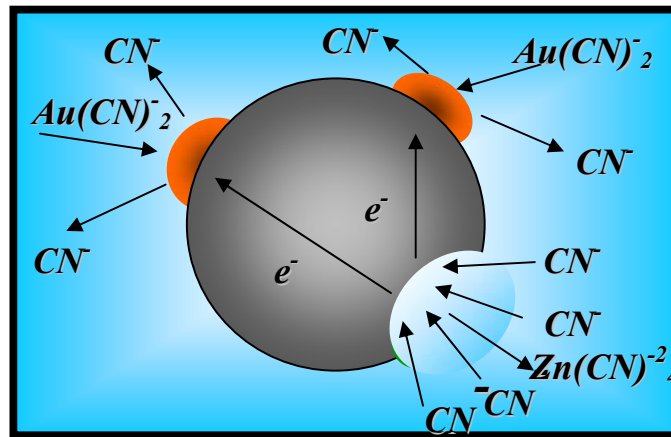


Figura 8: Modelo electroquímico para la cementación de oro sobre zinc.

La velocidad de cementación será proporcional tanto al área superficial de los polvos metálicos y láminas de zinc y aluminio respectivamente, como a la diferencia de concentraciones del oro y de la plata, entre la solución y la superficie metálica. Es interesante destacar que la velocidad de precipitación de la plata según el modelo electroquímico está entre tres y cuatro veces más rápida que la del oro debido al evidente sobrepotencial dado para la reacción de precipitación. De este modo, si la cinética es controlada por el transporte de masa puede usarse la siguiente relación para describir la velocidad de cementación global de un metal por otro⁽¹²⁾:

$$J = dm/dt = V(dC_b/dt) = -KA(C_b - C_s) \quad (66)$$

Siendo; J : Velocidad de transporte de masa (mol/s), m : Masa de los iones metálicos (mol), t : tiempo (s), V : Volumen de la solución (m^3), C_b , C_s : Concentración de los iones metálicos en el seno de la solución, ó en la superficie del metal (mol/m^3), K : Constante de la velocidad (m/s), A : Área superficial expuesta del polvo metálico (m^2)⁽¹²⁾

De lo contrario, si el paso de la difusión de los iones de oro y plata desde la solución hacia la superficie metálica es el predominante, entonces para la velocidad de cementación global la ecuación anterior se reescribe asumiendo que $C_s=0$, así:

$$\text{Log}(C_b/C_o) = - (K)(A)(t) / 2.3030V_o \quad (67)$$

Las cinéticas de los procesos de electrodos, pueden ser estudiadas en términos de la variación de las velocidades de las reacciones de reducción (catódica) u oxidación (anódica) con el potencial electroquímico, las cuales se relacionan directamente según las leyes de Faraday con la corriente. Por tanto la medición experimental de la corriente en función del potencial, es fundamental si se quiere realizar un estudio cinético electroquímico; donde se obtienen curvas corriente-potencial. Las curvas corriente – potencial que podrían obtenerse para las reacciones anteriores en una solución de cianuro conteniendo oro se muestran en la Figura 9.

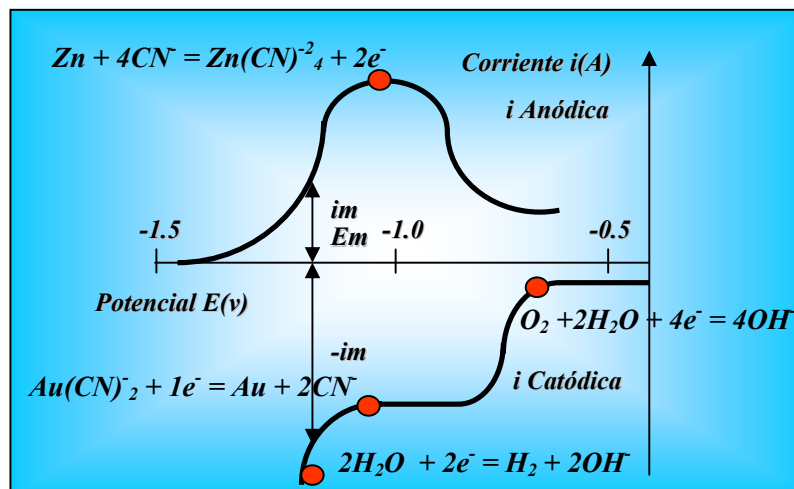


Figura 9: Forma general de las curvas corriente-potencial para la precipitación de oro con zinc⁽²⁷⁾.

La cementación ocurrirá sobre la superficie del electrodo a una velocidad que está determinada por la condición de que la velocidad ó corriente de la reacción anódica debe ser igual pero opuesta a la de la reacción catódica. Esta condición satisface al potencial E_m ,

ó potencial mixto, para el cual la velocidad es equivalente a una corriente i_m . Cualquier cambio en la corriente ocasionará una alteración importante en el potencial mixto con un posible cambio resultante en la velocidad de precipitación⁽¹⁸⁾. Finalmente, los resultados experimentales de cementación bien controlada se pueden explicar en base al modelo electroquímico. Es interesante destacar que la velocidad de precipitación de la plata según el modelo electroquímico, es tres y cuatro veces más rápida que la del oro, debido al evidente sobrepotencial dado para la reacción de precipitación.

La forma general y típica de las curvas corriente-potencial, y los campos cinéticos de precipitación, pueden obtenerse mediante estudios con electrodo de disco rotatorio, a condiciones reales de trabajo. En estudios realizados anteriormente sobre soluciones cianuradas con determinadas concentraciones de cianuro, determinados pHs, a temperatura ambiente y con burbujeo de nitrógeno, se ha encontrado que la velocidad de precipitación de metales preciosos está controlada por transferencia de masa, con una difusión de película de los iones cianurados sobre la superficie del zinc como paso determinante de la velocidad. Por otra parte, se ha indicado que las cinéticas de precipitación son generalmente de primer orden, aunque pueden ocurrir desviaciones debidas a la morfología del precipitado formado, y a la aparición de capas pasivadoras sobre la superficie del metal cementante; tal y como ocurre con el zinc y el aluminio, donde sobre su superficie se forma el $Zn(OH)_2$, ó el $Al(OH)_3$ insoluble, respectivamente.

A las condiciones en que se obtuvieron las curvas corriente-potencial de la Figura 9; puede observarse que los potenciales de equilibrio para las dos reacciones medias están cercanos a (-0.57 V) y (-1.14 V) para las reacciones de reducción de complejo cianurado de oro y disolución del zinc, respectivamente. Según esto puede decirse que no existe restricción termodinámica sobre la precipitación cuando la diferencia en los potenciales de equilibrio excede 0.5 V; por lo tanto una precipitación ineficiente no puede atribuirse a la falta de fuerza de avance para que ocurra la reacción, sino a factores cinéticos y físicos que pueden estar interviniendo.

3.8. FACTORES QUE AFECTAN LA EFICIENCIA DE LA CEMENTACIÓN

3.8.1. Concentraciones De Oro, Plata Y Otros Metales En Solución: En la mayoría de los casos, un licor de lixiviación pueden contener desde 2 a 10 ppm de oro; aunque algunas veces puede presentar 1 ppm o menos. Generalmente la plata acompaña al oro en los procesos de cianuración, siendo su grado de disolución más baja que la del oro. En cuanto a los aniones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, son los iones producidos durante el pulimento químico de las joyas en taller y sobre los cuales se va a llevar a cabo la reducción para precipitar el oro y la plata. Se ha encontrado que la concentración de oro tiene una influencia directa sobre la velocidad de cementación, siendo su efecto de primer orden controlado por el transporte de masa de los iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ⁽²⁰⁾. En soluciones de oro diluidas la velocidad de precipitación aumenta con el incremento de la concentración de oro, como se espera para una reacción controlada por el transporte de masa de las especies cianuradas sobre la superficie del metal cementante.

Sin embargo, cuando la concentración de oro es muy alta, ocurre una disminución en la velocidad de precipitación, debido a la morfología del precipitado formado (depósito poroso ó no poroso y muy denso), ó por un fenómeno de agregación de partícula que se da a bajas temperaturas. Cada uno de estos mecanismos restringe el acceso de la solución cianurada de oro a la superficie del metal cementante, pues el oro precipitado genera a su alrededor una clausura anódica que detiene completamente la reacción.

Los vertimientos procedentes del proceso bomba pueden contener impurezas metálicas de zinc, de cobre, de níquel y de paladio, dependiendo de la composición y del tipo de aleación pulida. Además, en algunos casos el plomo puede estar presente si se utiliza durante la recuperación. Estas especies influyen sobre la recuperación retardándola ó causando pasivación del metal cementante. La presencia de cantidades relativamente pequeñas de plomo puede causar un efecto inhibitor considerable sobre la velocidad de cementación cuando se tienen bajas concentraciones de oro. El efecto del Cu y del Ni,

sobre la misma es casi despreciable debido a que sus sobrepotenciales son muy bajos, en comparación a los del oro y la plata⁽¹⁸⁾.

3.8.2. Concentración De Cianuro Y pH De La Solución: La variación en las concentraciones de cianuro y el pH en soluciones cianuradas de oro y plata procedentes del proceso bomba, altera el mecanismo controlante de las reacciones que ocurren. La concentración de cianuro libre afecta la velocidad de precipitación, solo si está por debajo de un valor límite, el cual depende de la concentración de oro y del pH; pues por debajo de dicho valor, la velocidad es controlada por la difusión de cianuro a la superficie del metal cementante, ó es retardada por la formación de capas pasivadoras. De otro modo, si dicha concentración es mayor, la velocidad de cementación se afecta. Se ha encontrado que un pH en el rango de 9 a 12 no tiene efectos notables sobre la velocidad de cementación; sin embargo, tiene gran influencia en la formación de los hidróxidos de zinc ($Zn(OH)_2$), como producto intermedio de la cementación a pH mayor, y cuya presencia a determinadas condiciones puede causar pasivación del zinc e inhibición de la precipitación⁽²⁷⁾.

3.8.3. Tamaño De Partícula Del Metal Precipitante: Puesto que la precipitación de un metal sobre otro metal es una reacción controlada por el transporte de masa, un incremento en el área superficial disponible incrementará la cinética. Por lo tanto, para el caso del zinc y el aluminio, se recomienda trabajar de manera más efectiva reemplazando la viruta ó la lámina por el metal en forma de polvos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el incremento en el área superficial genera un aumento en la velocidad de las reacciones colaterales, incrementándose el consumo de metal cementante.

3.8.4. Concentración De Oxígeno Disuelto: Su presencia reduce la cinética de precipitación, pues se da una competencia entre la reacción de reducción del oxígeno, con la de reducción del oro y de la plata. Este problema se debe además del oxígeno disuelto a la temperatura y a la concentración de oro en solución. En soluciones cianuradas de oro, diluidas y a temperatura ambiente, el efecto llega a ser significativo a concentraciones de oxígeno disuelto mayores a 0.5 y 1 ppm, por lo cual se hace necesario desairearlas antes de

la precipitación hasta reducir la concentración a un valor por debajo de la indicada, de modo tal que se incremente la precipitación. Existen evidencias⁽²⁷⁾ que a bajas concentraciones de oxígeno disuelto se incrementa la precipitación, lo cual se atribuye a la acción depolarizante del oxígeno en las áreas catódicas de la superficie del zinc por reacción con el hidrógeno a medida que esta se desarrolla.

3.9. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS⁽⁴⁰⁾⁽⁴⁶⁾

Las mediciones electroquímicas sobre un determinado sistema químico permiten obtener datos termodinámicos de una reacción, estudiar el comportamiento de un ión radical, analizar iones metálicos en solución ó especies inorgánicas a nivel de trazas, etc ⁽⁴⁰⁾. Los procesos electroquímicos implican la transferencia de electrones y de especies electroactivas desde el seno de la solución hacia la superficie de los electrodos, motivo por el cual la velocidad del proceso electroquímico es controlada por la velocidad con que el material electroactivo llegue sobre los electrodos; ocurriendo un fenómeno de transporte de masa mediante los procesos de migración, difusión ó convección.

Por migración, el transporte se da por la influencia de un campo eléctrico (gradiente de potencial entre el cátodo y el ánodo), mientras que por difusión el transporte ocurre por un gradiente de potencial químico ó un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y la solución, etc. Por convección el transporte se da gracias al movimiento generado por agitación ó transporte hidrodinámico, dándose un flujo de fluido ya sea por convección natural ó por convección forzada. Los métodos electroquímicos hasta ahora desarrollados se basan en los principios fundamentales de las reacciones de electrodo y en las propiedades eléctricas de la interface electrodo-solución.

La ecuación de Nernst describe la relación entre el potencial de electrodo y la concentración de la especie en la solución según la ecuación⁽⁴⁰⁾ :

$$E = E^{\circ} + (RT/nF)\ln(C_o(0,t)/C_R(0,t)) \quad (68)$$

Donde; E es el potencial estandar en voltios, R, la constante universal de los gases (8,314 J/Kmol), T, es la temperatura absoluta en °K, n, es el número de electrones transferidos durante la reacción, y C_o y C_R, las concentraciones de la especie electroactiva tanto en la superficie como en el seno de la solución (M).

Esta ecuación puede ser usada para predecir las concentraciones de las especies cercanas a la superficie del electrodo al aplicarse un potencial; lo cual implica que el sistema redox responda rápidamente a los cambios en el potencial aplicado. El sistema redox debe permanecer en cuasi-equilibrio con las superficie del electrodo, por lo cual se les puede llamar reversibles ó Nernstianos.

En estos casos, el potencial del electrodo de trabajo determina cual de los procesos redox ocurre sobre la superficie del electrodo. Los potenciales altamente positivos oxidarán el analito, mientras que los extremadamente negativos lo reducirán, siendo en este caso el flujo de corriente a través del electrodo proporcional a la concentración de la solución. De este modo la corriente provee una señal analítica que permite el análisis de los procesos electrodo solución.

En general el electrodo afecta una capa de la solución extremadamente cercana a él, extendiéndose ésta justo a unos micrómetros de la superficie del electrodo. Las concentraciones del analito en la pequeña capa de difusión pueden variar rápidamente en comparación a la encontrada en el seno de la solución. El volumen de la capa de difusión es minúsculo en comparación con el volumen global de la celda; por tanto un cambio en la concentración causado por el electrodo en la capa de difusión raramente afectará el seno de la solución.

Además debe tenerse en cuenta la relación de la ecuación de Nernst con la ley de Faraday⁽⁴⁰⁾, pues es esta quien relaciona directamente la cantidad de carga involucrada en el proceso electroquímico con las reacciones medias fundamentales. La mayoría de las reacciones medias al involucrar transferencia de electrones, se relacionan directamente con la ley de Faraday permitiendo conocer las moles de analito que fueron oxidadas o reducidas en el electrodo, asumiéndose que 1 mol de electrones tiene una carga de 96485 Coulombs. La ley de Faraday proveerá por lo tanto la relación entre la corriente observada y el cambio de la concentración en el analito, de modo que si la concentración es alta, las corrientes también lo serán.

Por otra parte, cuando el potencial de electrodo es perturbado lo suficiente con respecto a un valor en el equilibrio, la corriente estará limitada solo por la rapidez con que el analito llegue sobre la superficie del electrodo. En soluciones no agitadas, el analito solo puede llegar al electrodo por difusión a través de la capa de difusión desde el seno de la solución, estando la velocidad de dicha difusión gobernada por un gradiente de concentración, producto de que la difusión ocurre desde una región de alta concentración a otra de baja concentración. A mayor diferencia de concentración, la difusión será más rápida. Esto significa que la corriente en un electrodo es mayor cuando el gradiente de concentración en el analito a través de la capa de difusión es más grande.

La ley de Faraday se combina con la primera ley de difusión de Fick⁽⁴⁰⁾, para obtener una expresión de la corriente límite de difusión i_d en el electrodo de trabajo, la cual esta dada como:

$$i_d = nFAD(dC/dx)_0 \quad (69)$$

Siendo n , el número de electrones involucrados en las reacciones medias, F , la constante de Faraday, A , el área del electrodo, D , el coeficiente de difusión del analito y $(dC/dx)_0$ el gradiente de concentración en la superficie del electrodo.

En el mismo sentido, todas la técnicas de voltametría en el límite de difusión, ya sea voltametría cíclica, voltametría de disco rotatorio ó cronoamperometría, estan gobernadas

por la misma ecuación, variando solo la manera como el gradiente de concentración sea creado y mantenido durante el proceso.

3.9.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA Ó VOLTAMETRÍA DE BARRIDO LINEAL⁽⁴⁶⁾

Esta técnica se basa en el barrido de potencial, es cual se requiere de manera suave y a una velocidad constante, desde un potencial a otro. Dicha técnica involucra un barrido simple desde un potencial inicial a uno final, siendo estos escogidos de modo que ellos soporten el potencial formal E° , por el analito. Inicialmente, el analito no es afectado por el electrodo, pero como el barrido de potencial se hace a través del potencial formal, este comienza a ser oxidado o reducido por el electrodo, generando un gradiente de concentración y una corriente transitoria. En conclusión, el potencial de electrodo de trabajo es barrido hacia atrás y hacia delante a través del potencial formal del analito, haciendo que la reducción y oxidación repetida del analito cause flujos de corriente catódicos y anódicos en el electrodo.

Durante la aplicación de esta técnica la solución no es agitada, y los resultados experimentales se grafican mediante curvas Corriente vs Potencial, exhibiendo el voltograma picos simétricos, uno catódico y otro anódico, de modo que las señales de interés primarias en el análisis químico serán las alturas de los picos.

La altura del pico más alto i_p es directamente proporcional a la concentración del analito C, según lo describe la *Ecuación de Randles-Sevcik*⁽⁴⁶⁾:

$$i_p = 0.4463 n F A C (nFvD/RT)^{1/2} \quad (70)$$

Siendo n el número de electrones participantes en la reacción media para el par redox, F, la constante de Faraday (96485 C/mol), A, el área del electrodo (cm^2), C, la concentración del analito, D, el coeficiente de difusión del analito (cm^2/s), v, la velocidad a la cual es barrido el potencial (V/s), R, la constante Universal de los gases (8.314 J/Kmol) y T, la temperatura absoluta (K).

Si la temperatura se asume igual a 273 K, al ecuación se transforma en:

$$i_p = (2.687 \times 10^5) n^{3/2} v^{1/2} D^{1/2} A C \quad (71)$$

La unidad de la nueva constante será $2.687 \times 10^5 \text{ C/molV}^{1/2}$. Esta ecuación solo se aplica cuando el sistema redox permanece en equilibrio con el barrido de potencial del electrodo de trabajo. Esta condición satisface el estudio de sistemas redox con cinéticas rápidas y/o por barridos del potencial de electrodo a velocidad baja. Debe asumirse que el valor del coeficiente de difusión del analito, es una medida de que tan rápido se mueve él a través de la solución como un resultado de las colisiones repetitivas con otras moléculas.

La voltametría cíclica involucra la repetición de estos barridos entre el potencial inicial y el final, el número de veces que se pueda. La repetición de cada onda formada permite al sistema alcanzar un estado estable (más de dos barridos), ó permite el refuerzo paulatino de los productos de reacción en la superficie del electrodo.

Teniendo en cuenta la obtención de corrientes picos en estos sistemas, un criterio para determinar la reversibilidad es que el pico de corriente I_{pc} (catódico) debe ser igual y de signo contrario a I_{pa} (anódico). Sin embargo, si la velocidad de barrido se incrementa, el pico I_{pc} puede no crecer igual que el I_{pa} , y el sistema podría parecer irreversible. Esta técnica también permite conocer el número de electrones transferidos en una reacción durante la oxidación-reducción. El potencial formal E° , para la cupla redox reversible se determina mediante la relación:

$$E^\circ = (E_{pa} + E_{pc}) / 2 \quad (72)$$

Los potenciales formales medidos por voltametría cíclica son usualmente precisos alrededor de 50 mV del valor real. En los ensayos con barridos de potencial, el potencial varía linealmente con el tiempo a manera de rampas de voltaje, con velocidades de barrido que oscilan entre 0.04 V/s y 1000 V/s. Mediante esta técnica, usualmente se registra la corriente en función del potencial, lo que equivale registrar la corriente vs tiempo. En

general, a este método se le llama “*cronoamperometría de barrido lineal de potencial*”, pero se conoce con el nombre de *voltametría de barrido lineal*. Entonces, una respuesta típica de un ensayo de voltametría de barrido lineal será como la presentada en la Figura 10:

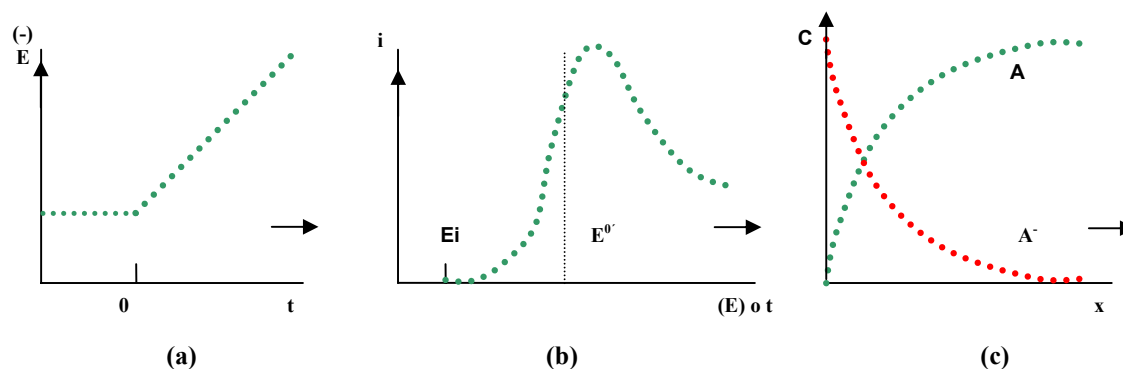


Figura 10: (a) Barrido lineal de potencial que inicia en E_i (b) Curva Corriente - Potencial resultante (c) Perfiles de concentración de A y A^- para potenciales más allá del E_p .

El comportamiento de estas curvas muestra que si el barrido se inicia a potenciales más positivos que el potencial formal $E^{0'}$, solamente fluirá corriente no faradámica, ocurriendo esto hasta que el potencial del electrodo se acerque al potencial $E^{0'}$, dándose inicio a la reducción y al flujo de la corriente. A medida que el potencial se hace más negativo, la concentración de la especie electroactiva en la superficie cae y el flujo de carga hacia la superficie y la corriente se incrementan.

El potencial continua variando hasta que supera el $E^{0'}$, donde la concentración superficial esta muy cerca a cero y la transferencia de la especie electroactiva hacia la superficie alcanza su máxima velocidad, dándose finalmente un efecto de decaimiento de la corriente. Finalmente, se obtiene un máximo en la curva i - E , como se observa en la Figura 10(b).

Por otra parte, si lo que se realiza es un barrido de potencial inverso, el comportamiento será como el mostrado en la figura 11:

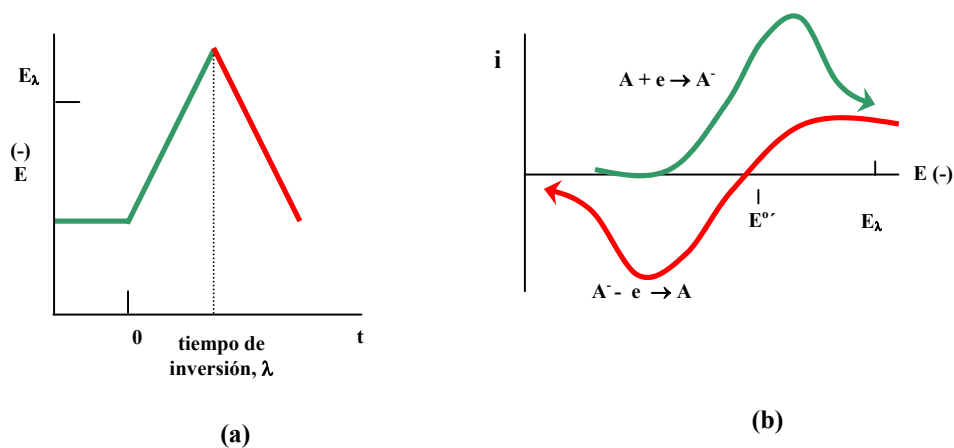


Figura 11: (a) Barrido de potencial cíclico. (b) Voltagrama cíclico resultante.

El potencial comienza a ser barrido en dirección positiva y en la vecindad del electrodo habrá una gran concentración de aniones oxidables. Cuando el potencial es barrido inversamente y se pasa por E^{0'}, el balance electroquímico en la superficie se favorece, y las especies electroactivas tienden a sus especies neutras. Por tanto, los aniones se estarán reoxidando, originando un flujo de corriente anódica. Dicha corriente inversa proporciona una curva de forma similar a la curva obtenida con el barrido hacia delante. A este ensayo, se le conoce con el nombre de *voltametría cíclica*, siendo esta, una técnica inversa equivalente a la “*cronoamperometría de doble paso de potencial*”.

3.9.2. VOLTAMETRÍA DE DISCO ROTATORIO⁽⁴⁶⁾

Esta técnica electroquímica corresponde a un método hidrodinámico donde la solución es agitada de manera controlada, en un flujo no turbulento en el que la solución está en contacto directo con el electrodo de trabajo, por lo cual se trabaja con electrodo rotatorio. Este disco rotatorio mantiene el seno de la solución agitado y homogenizado, y forma de manera sorprendente una capa delgada de la solución inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo, la cual se mantiene adherida y rotando con él. Es así como la

solución se mantiene en contacto directo con el electrodo como si se encontrara estancada, a pesar de la agitación. Entonces aún así, el analito es transportado en la superficie del electrodo por una combinación de convección y difusión.

La única característica de la corriente de difusión observada en un electrodo rotatorio es que no varía con el tiempo, lo que significa que el gradiente de concentración en la superficie del electrodo se mantiene constante con respecto al tiempo. Esto no ocurre en voltametría cíclica, ni en cronoamperometría donde el gradiente se relaja ó extiende con el tiempo, observándose decaimiento de las corrientes con el tiempo. En este caso, el gradiente de concentración no cambia con el tiempo debido a que el espesor de la capa de difusión se fija entre la capa estancada, y por que la concentración del analito en los sitios lejanos de la capa de difusión se mantiene estable gracias a la acción de giro del electrodo. Es por tal razón que las corrientes obtenidas con electrodo rotatorio son llamadas corrientes en estado estable.

La corriente límite medida a partir de un voltograma obtenido por voltametría de disco rotatorio, esta dada por la *ecuación de Levich*:

$$i_L = 0.620 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad (73)$$

Donde; $\omega = 2\pi f$, siendo ω , la velocidad angular, f , la velocidad de rotación en revoluciones por segundo, y ν , la viscosidad cinemática de la solución. Del mismo modo, la corriente límite será proporcional a la concentración y podrá usarse como base para la determinación analítica.

3.9.2.1 Ventajas Y Desventajas De La Técnica De Voltametría De Disco Rotatorio

a) Ventajas

- Permite graficar voltagramas i/E realizando barridos directos e inversos de modo que se pueden determinar por la aparición de picos, los potenciales y las corrientes asociadas a la reducción de los complejos cianurados de oro, plata y cobre, y la oxidación del zinc y el aluminio.
- Los valores de potencial y corriente que aporta, están muy cercanos a aquellos establecidos en la literatura.
- Para el caso en estudio, según se mantengan constantes ó variables las condiciones, la voltametría cíclica permite:
 1. Manteniendo constante la concentración de cianuro y variando el pH, estudiar la competencia de adsorción de los iones cianuro e hidroxil.
 2. Manteniendo constantes los pH's y variando las concentraciones de cianuro, determinar la influencia de las concentraciones de cianuro sobre la onda de adsorción, y estudiar la saturación de la monocapa electroquímica.

b) Desventajas

- Algunas veces las corrientes asociadas a la reducción del oro y de la plata, pueden verse enmascaradas por aquellas debidas a la reducción del agua.
- Algunas veces los valores de E_m que aporta y las corrientes asociadas no describen completamente la reacción global de cementación, debido a que la reacción de

reducción de los complejos metálicos a bajas concentraciones de cianuro puede estar influenciada por una contribución de los procesos de adsorción.

- Cuando se aplica voltametría cíclica, las propiedades energéticas de la superficie se modifican con el tiempo, dependiendo de la velocidad de barrido del potencial, lo cual da como resultado una corriente donde las contribuciones de los cambios energéticos y las velocidades de reacción asociadas se combinan.
- En los valores cercanos al potencial de circuito abierto (OCP) el cual se establece para determinar la oxidación de un metal, no se observan cambios apreciables en las corrientes de oxidación, para diferentes pH's.

3.9.3. CRONOAMPEROMETRÍA⁽⁴⁰⁾⁽⁴⁶⁾

En esta técnica, el potencial del electrodo de trabajo es pasado repentinamente de un potencial inicial a uno final, y tal paso corta usualmente el potencial formal del analito. En este caso, la solución no es agitada. El potencial inicial se escoge de modo que no haya flujo de corriente, es decir, el electrodo es sometido a un potencial de forma que ni oxida ni reduce la forma predominante del analito. Luego el potencial es llevado a un potencial que oxida o reduce el analito y la corriente comienza a fluir en el electrodo. Dicha corriente es bastante grande al principio pero comienza a decaer a medida que el analito cercano al electrodo es consumido. La señal en cronoamperometría es una transiente de corriente cuya magnitud $i(t)$ es proporcional a la concentración "C" del analito, y su decaimiento con el tiempo es descrito por la *ecuación de Cottrell*⁽⁴⁶⁾:

$$i(t) = n F A C (D / \pi t)^{1/2} \quad (74)$$

Los datos experimentales son graficados usualmente como $i(t)$ vs $t^{-1/2}$ generando una línea recta llamada curva de Cottrell. La pendiente de esta línea es directamente proporcional a la concentración y se usa como base de determinación analítica.

Para soluciones donde se conoce la concentración del analito, la pendiente puede usarse para medir el coeficiente de difusión del analito.

3.9.3.1. Ventajas De La Técnica De Cronoamperometría

- Permiten construir diagramas de Evan's a partir de las curvas i/E para las reacciones medias obtenidas por esta técnica. Además, obtener los potenciales mixtos y las corrientes asociadas al proceso, determinando la velocidad y el paso controlante de la cementación, en los puntos donde las curvas i/E se cruzan.
- Permite verificar la presencia de grandes efectos adsorptivos, los cuales enmascaran los procesos faradáicos en el comportamiento voltamperométrico de las soluciones cianuradas.
- Por medio de los cronoamperogramas se puede estudiar el comportamiento de las corrientes de oxidación del metal para un amplio intervalo de potenciales de circuito abierto OCP's.
- Al dibujar las curvas i/E , a partir de los cronoamperogramas, se pueden separar los dos tipos de contribuciones asociados (cambios energéticos y velocidades de reacción), estabilizando además el comportamiento voltamperométrico de la reducción de los complejos metálicos sin los problemas asociados con la voltametría cíclica.
- Permite seleccionar diferentes tiempos de muestreo, a través de los cuales se puede observar en las curvas, y de manera preferencial, la contribución capacitiva en la corriente total, esto, si se tiene en cuenta que dicha corriente capacitiva está directamente asociada a los procesos de adsorción.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El estudio del proceso de cementación con zinc y aluminio del oro y de la plata presente en los vertimientos del proceso de pulimento químico de joyas se realizó de acuerdo a la metodología presentada en el diagrama de la Figura 12:

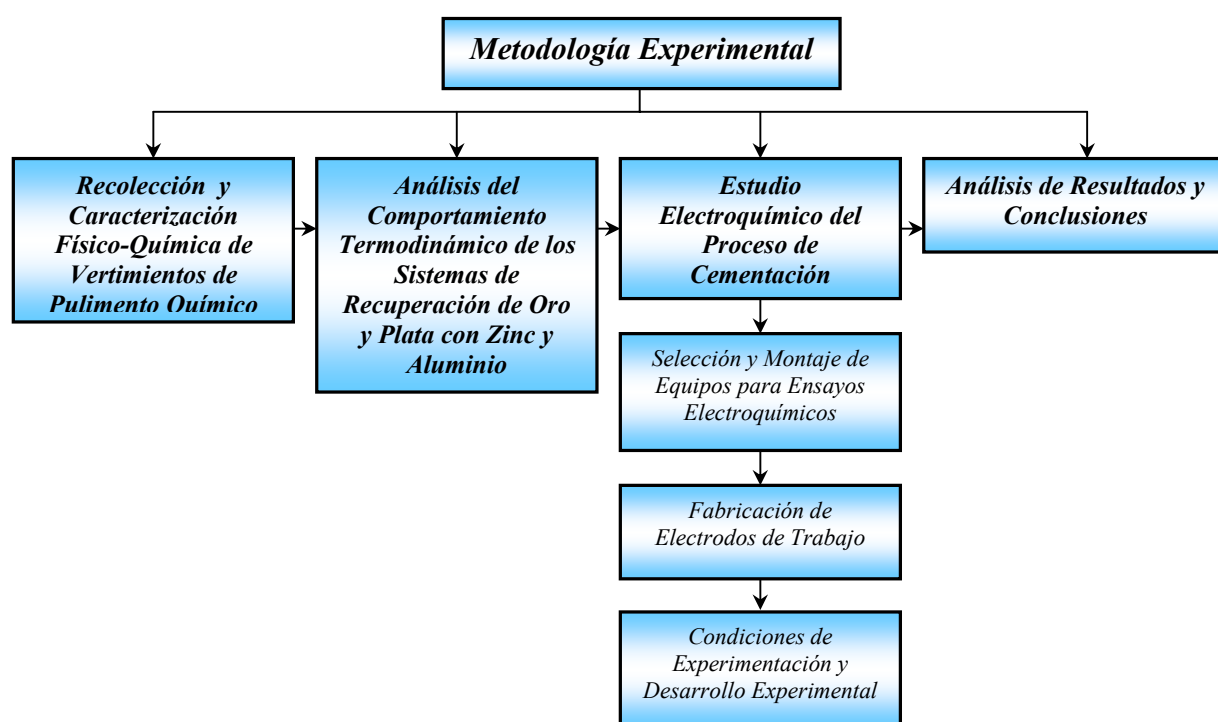


Figura 12: Diagrama de Flujo de la metodología Experimental.

4.1. Recolección Y Caracterización Físico-Química De Vertimientos De Pulimento Químico: Se recolectaron vertimientos producto del pulimento químico de joyas en 7 talleres de joyería seleccionados representativamente según el tamaño de producción y la frecuencia de realización de los procesos de pulimento y de recuperación. Los vertimientos tanto acumulados como inmediatos a la bomba se caracterizaron químicamente con el fin

de conocer el grado de concentración de cianuro, de los metales presentes, y de pH's. Los valores obtenidos se observan en la Tabla 1:

Tabla 1: Caracterización físico-química de vertimientos de pulimento químico de joyas tomados en taller

Vertimiento	Inmediato a la Bomba					Acumulado				
	pH	[CN] ppm	[Au] ppm	[Ag] ppm	[Cu] ppm	pH	[CN] ppm	[Au] ppm	[Ag] ppm	[Cu] ppm
1	12.11	356.51	41.63	55.43	70.22	10.15	2641.83	12.30	346.94	143.79
2	10.35	624	39.38	228.43	72.99	10.10	1328.58	256.15	365.05	90.01
3	9.88	605.5	197	10.79	6.35	9.34	128.83	571.01	227.41	110.89
4	10.19	109.5	221.54	150.3	20.35	9.53	160.30	500.89	70.83	36.40
5	11.03	91.46	28.26	469.93	60	10.18	95.33	14.62	275.86	178.25
6	10.04	214.75	9.19	70.59	132.29	10.20	579.75	197.58	10.80	6.85
7	10.20	638.4	308.95	53.94	69.32	10.44	2585.4	120.75	113.50	59.99

Los valores encontrados permiten observar el alto grado de cianuro y metales disueltos presentes en los vertimientos que muchas veces es arrojado por lo joyeros al alcantarillado sin realizarles tratamiento alguno. Se encuentran además altos valores pH, debidos a la gran concentración de cianuro, y se identifica como las cantidades de metal precioso disuelto pueden variar según el nivel de producción del taller y del tipo de joyas en el que se realice la bomba. Esto explica porque algunas soluciones tienen mas alta concentración de oro que de plata y cobre, y lo contrario; además de permitir concluir que la bomba se esta realizando sin control de los reactivos como son el cianuro y el peróxido, lo cual origina grandes pérdidas de metal disuelto en los efluentes.

La concentración de las especies metálicas presentes en los vertimientos se determinaron mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS) con el equipo Buck Scientific 210VGP y Perkin Elmer 2380, y la concentración de cianuro luego de la destilación se determinó con un titulador automático marca Titrino 751 GPD Metrohm utilizando solución estándar de nitrato de plata. El pH se determinó haciendo uso de un pH-metro

Marca Metrohm 691. A partir de los valores obtenidos en la caracterización se definieron los rangos de trabajo para el desarrollo de la investigación a nivel del laboratorio.

4.2. Análisis Del Comportamiento Termodinámico De Los Sistemas De Recuperación

De Oro Y Plata Con Zinc Y Aluminio: El estudio del equilibrio termodinámico de las diferentes especies en solución presentes tanto en el proceso de pulimento químico (cianuración) como en el de recuperación de Au y Ag, se realizó mediante el software termoquímico HSC 4.0⁽²³⁾, a las condiciones reales de trabajo en taller, variando las concentraciones de todas la especies presentes, entre las que se incluyó el cobre, el zinc y el aluminio, como metales de gran influencia en el proceso. Se construyeron diversos diagramas de Pourbaix (Potencial vs pH) para sistemas Au-Ag-Cu-CN-H₂O, Au-Ag-Cu-Zn-CN-H₂O, Au-Ag-Cu-Al-CN-H₂O y Au-Ag-Cu-Zn-Al-CN-H₂O, a temperatura ambiente, (25°C), para lo cual fue necesario el conocimiento de los valores de energías libres, entalpías y entropías de todas las especies. Los diagramas de distribución de especies metálicas cianuradas, se construyeron haciendo uso del mismo software, y de herramientas teóricas como constantes de estabilidad y de equilibrio de las diferentes especies.

4.3. Estudio Electroquímico Del Proceso De Cementación: El estudio de la electroquímica del proceso de cementación se realizó mediante dos técnicas: **Voltametría de disco rotatorio y Cronoamperometría.** Para la aplicación de las técnicas mencionadas se requirió de equipos especiales, y de la fabricación de electrodos y soluciones tipo, de características fisicoquímicas similares a las recolectadas y analizadas en los vertimientos de taller.

4.3.1. Selección Y Montaje De Equipos Para Ensayos Electroquímicos: Las pruebas de voltametría cíclica y cronoamperometría, para la obtención de las curvas corriente vs potencial y corriente vs tiempo, se llevaron a cabo en un Bipotenciostato Model AFCBP1, Pine Instrument Company, conectado a un computador provisto del software NIDAQ Pine Chemical. Se utilizó un rotor AFMSRX con controlador de velocidad para mantener el electrodo rotando a una velocidad constante. El conjunto completo se observa en al Figura 13.

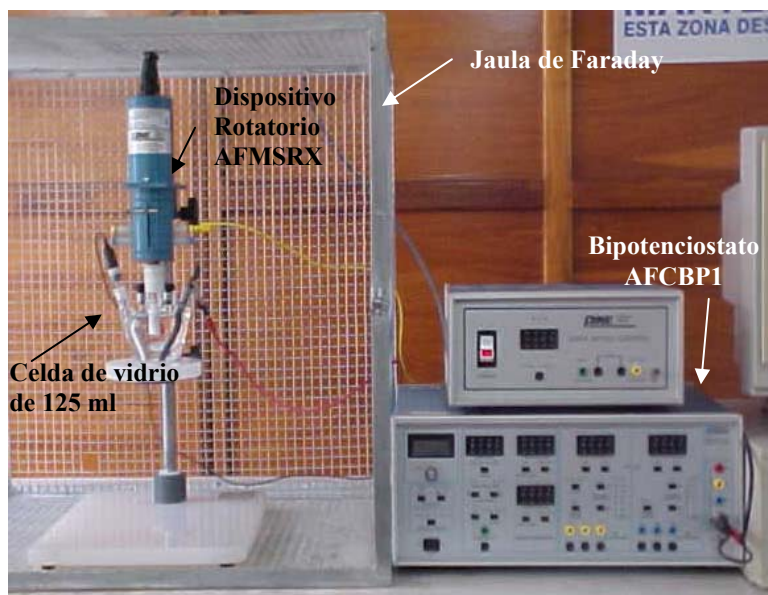


Figura 13: Equipos para realización de ensayos electroquímicos.

El electrodo de trabajo, se conecto a un dispositivo rotatorio analítico AFMSRX, el cual permite aplicar la velocidad de agitación requerida para el proceso. El montaje se observa en la Figura 14. Para evitar la interferencia generada por otras corrientes independientes y externas al proceso, se construyó una Jaula de Faraday de dimensiones 65 cm x 55 cm x 55 cm.

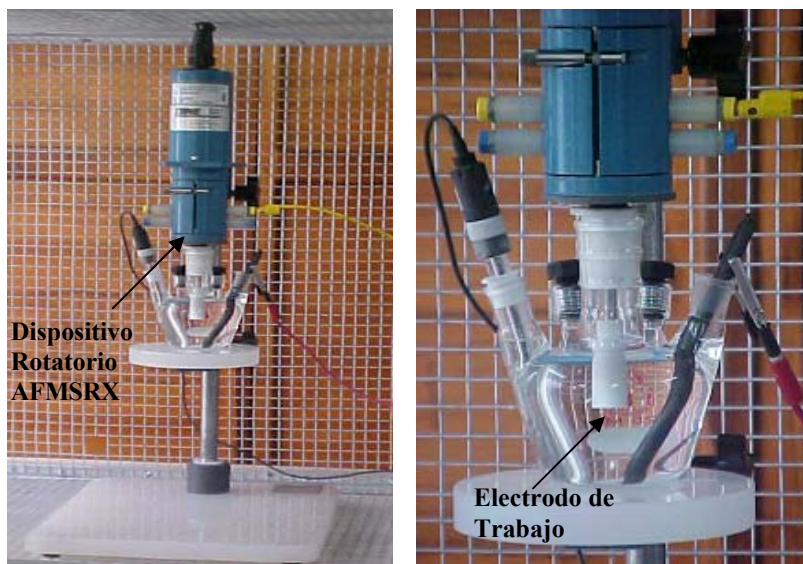


Figura 14: Montaje del electrodo de trabajo en el dispositivo rotatorio, e inmersión de los electrodos de trabajo, de referencia y del contraelectrodo en la solución.

Para la realización de ensayos se uso una celda de vidrio de 125 ml de volumen, provista de cuatro boquillas de modo que el electrodo de trabajo, el contraelectrodo, el electrodo de referencia y el conducto de inyección de nitrógeno pudieran ser sumergidos en la solución. Los tres electrodos fueron dispuestos así: un electrodo de Calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia, un electrodo de grafito como contraelectrodo y como electrodo de trabajo para los procesos de reducción de complejos metálicos cianurados se utilizó un electrodo de carbón vítreo (GCE), de área geométrica 0.1963 cm^2 . Para el caso de disolución de los metales cementantes se utilizaron electrodos de zinc en pasta de grafito, y aluminio en pasta de grafito, haciendo uso de aceite de parafina o nujol como ligando no conductor.

Para la adquisición de datos se utilizó el software NIDAQ Pine Chem, el cual permite mediante un panel de control manejar las condiciones a las cuales se va a llevar a cabo la experimentación. De este modo, pueden variarse las velocidades de barrido de potencial, el número de barridos, la dirección de barrido (anódica ó catódica), los límites inferior y superior tanto del potencial aplicado como de las corrientes obtenidas, la extensión y el tiempo del experimento y las condiciones de reposo posteriores al término del mismo. Este panel puede observarse en la Figura 15.

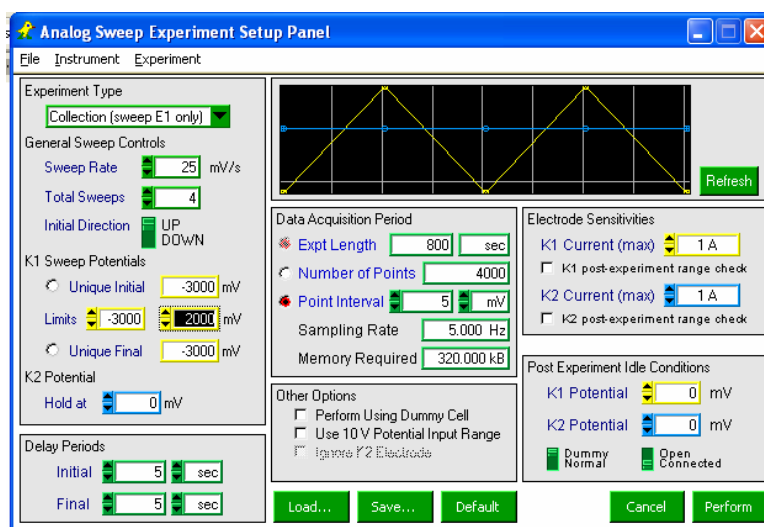


Figura 15: Panel de control de aplicación del software NIDAQ PineChem.

En las Tablas 2, 3 y 4, se presentan las especificaciones sobre los rangos de trabajo del software, y los parámetros de aplicación tanto para experimentos de voltametría de barrido, como de electrolisis.

Tabla 2: Condiciones generales de aplicación de I software NIDAQ

Rangos de potencial de salida	+10 V a -10 V +5 V a -5 V +2.5 V a -2.5 V (selección automática)
Rangos de corriente de salida	22 rangos desde 1 A a 100 nA (selección manual)
Conversion A-to-D	12 bits (1 part in 4096)
Intervalo de muestreo mínimo	42 microsegundos (4 canales) 22 microsegundos (2 canales)
Intervalo de muestreo máximo	655.35 segundos (10.92 minutes)
Maximum Number of Points	200,000*
Corriente de electrodo	1 Amperio máximo
Rango de voltaje	+10 V a -10 V

Tabla 3: Parámetros de trabajo para ensayos de electrolisis (Cronoamperometría)

Electrodos de trabajos	1 o 2
Potencial inicial	+10 V a -10 V (en incrementos de 4.88 mV)
Periodo inicial de acondicionamiento	0 a 600 segundos
Periodo de electrolisis	1 milisegundo a 1 año
Potencial de electrolisis	+10 V a -10 V (en incrementos 4.88 mV)

Tabla 4: Parámetros de trabajo para ensayos de Voltametría de Barrido

Electrodos de trabajo	2 (ambos pueden ser barridos)
Velocidad de barrido	5 a 10,000 mV/sec (en incrementos de 5 mV/seg)
Numero de segmentos barridos	1 a 60,000*
Potencial limite inicial y final	+10 V a -10 V (en incrementos de 4.88 mV)

4.3.2. Fabricación De Electrodo De Trabajo⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾ : Para los procesos de reducción de complejos metálicos cianurados ya se contaba con un electrodo de carbón vítreo (GCE), de área geométrica 0.1963 cm^2 , el cual forma parte de los accesorios de la Pine Instrument Company. Sin embargo, para el caso de disolución de los metales cementantes debieron fabricarse electrodos de zinc en pasta de grafito, y aluminio en pasta de grafito, utilizando aceite de parafina o nujol como ligando no conductor.

Se utilizó carbón vítreo para el estudio de los fenómenos de reducción, pues este permite observar el comportamiento del metal recientemente depositado, al aplicársele potenciales de oxidación. Dicho comportamiento solo puede evidenciarse sobre un sustrato de material diferente; en este caso el carbón vítreo GCE.

Los electrodos de zinc y aluminio en pasta de carbono se prepararon homogenizando completamente las partículas de las especies metálicas, junto con el grafito de la siguiente manera:

Primero se pulverizaron las virutas metálicas en un equipo pulverizador y se molieron en un mortero de ágata de modo que el tamaño de partícula fuera el más fino posible, casi igual al de las partículas de grafito, con el fin de evitar la contaminación de la muestra. El polvo de grafito previamente pesado se mezcló con los polvos metálicos agregando pequeñas cantidades de aceite de parafina ó nujol hasta obtener una masilla consistente compuesta por 70 % de grafito y 30 % de especie electroactiva. Dicha pasta no debe quedar dura, pues al incorporarla a la jeringa, es muy difícil retirarla posteriormente. Una manera de verificar que la pasta esté suave, es que no exista aún polvo suelto. Finalmente se vertió la masilla a una jeringa de 1 ml de volumen, y se empujó con el émbolo de modo que no quedaran burbujas de aire presentes. En algunos casos, donde fue difícil la inyección de la masilla debió retirarse y continuar la mezcla con un poco más de aceite de nujol para darle más consistencia y mayor grado de aglomeración. Debe tenerse en cuenta que no existe cantidad exacta de aceite de nujol a agregar, dependiendo solo del tipo de partículas o especies metálicas a conformar la pasta.

Posterior a la preparación se realizó el contacto eléctrico, utilizándose un alambre de platino de 2 cm de longitud unido con soldadura de plata a un alambre de cobre, y se incorporó al interior de la pasta de modo que solo el platino quedara en contacto directo con ésta, cuidando que no existiera contacto alguno entre la pasta y la soldadura de plata ó el alambre de cobre. Dicha soldadura evita el efecto de las corrientes parásitas en el sistema, de modo que no exista interferencia en las respuestas generadas durante el proceso de oxidación-reducción a medida que ocurre el paso de corriente por percolación a través de las partículas de grafito y de metal cementante. La mayor ventaja que ofrece este tipo de electrodo, es que permite mantener la geometría original de la especie sólida usada en el proceso de cementación y de este modo su reproducibilidad. Además permite limpiar y retirar la superficie utilizada durante cada ensayo pasándola sobre una lija N° 600 marca Buhler. El área estimada de la especie sólida en contacto con el electrolito es de $3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$. Luego de cada prueba electroquímica, la pasta en contacto con el medio cianurado fue removida, retirándose el contacto eléctrico y empujando la pasta por el orificio de salida de la jeringa.

Finalmente se obtuvieron dos electrodos, el primero de Zinc-pasta de grafito y el segundo de Aluminio-pasta de grafito, con el fin de observar la disolución de estos metales por separado.

Los electrodos anteriormente descritos se muestran en la Figura 16.

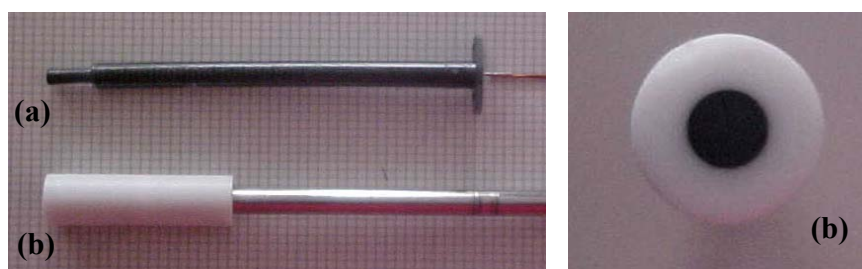


Figura 16: Electrodos de trabajo para ensayos electroquímicos (a) Polvos de zinc y de aluminio en una matriz de pasta de grafito (b) Carbón vítreo.

4.3.3. Preparación De Soluciones Tipo Efluente De Pulimento Químico Para Ensayos

Electroquímicos: Se prepararon soluciones con concentraciones de metales y cianuro similares a las obtenidas en la caracterización fisicoquímica de los efluentes recolectados en taller. Se utilizaron para su preparación reactivos analíticos de alta pureza contándose entre estos, NaCN, peróxido de hidrógeno al 50%, y agua desionizada.

En primera instancia, se prepararon soluciones blanco, variando las concentraciones de cianuro y el pH; y en ausencia de iones metálicos para evaluar el comportamiento del electrolito soporte, y posteriormente se obtuvieron soluciones producto de procesos de disolución electroquímica, realizados sobre electrodos de cobre, plata y aleaciones de oro de 24 y 18 kilates, con sus respectivas composiciones. Esto permitió tener soluciones con concentraciones de iones metálicos complejados de oro, plata y cobre, a concentraciones de CN⁻ libre y pH's muy similares a los encontrados en la caracterización ya mencionada. Para el caso en que debían variarse determinadas condiciones como el pH ó la concentración de especies, se agregó NaOH analítico, y volúmenes de soluciones previamente tratadas con diferentes concentraciones de especies metálicas. Estas soluciones se obtuvieron mediante la aplicación de pulimento químico en el laboratorio realizado a las condiciones de taller, sobre láminas delgadas de cobre, plata y oro.

Se prepararon además soluciones con altas concentraciones de metales, disolviendo láminas de cobre, plata y aleaciones de oro, bajo condiciones de lixiviación en soluciones de cianuro y peróxido, calentando hasta 90 °C. Estas soluciones se utilizaron para pruebas electroquímicas donde se requerían altas concentraciones de complejos metálicos cianurados.

Se trabajó finalmente a diferentes condiciones de pH, y a tres concentraciones específicas de cianuro en solución (5, 12, y 30 g/l de NaCN), variando las concentraciones de las especies metálicas para la mayoría de los casos. Las soluciones a utilizar para pruebas a condiciones de desaireación, fueron desoxigenadas con nitrógeno por un periodo de 10 minutos antes de realizar los experimentos de voltametría cíclica y cronoamperometría.

Para todas las soluciones se hizo lectura tanto de pH como de oxígeno disuelto y de metales en solución mediante el uso del Oxigenómetro marca Handylab OX12-Schott y el Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer.

Las características finales obtenidas para cada una de las soluciones a tratar durante los ensayos electroquímicos, se observan en la Tabla 5 del numeral 4.4, donde se establecen además las condiciones de experimentación.

4.3.4. Condiciones De Experimentación: Las condiciones de experimentación se establecieron a partir de los resultados de la caracterización fisicoquímica de efluentes y según la técnica electroquímica a realizar. Además, se tuvieron en cuenta las variables que intervienen en el proceso de cementación de metales preciosos (oro y plata), en presencia de cobre, utilizando polvos de zinc y de aluminio.

Puesto que el objetivo primordial fue estudiar el efecto de las diferentes variables de interés a condiciones de trabajo similares a las de taller de joyería, se propuso determinar el comportamiento del sistema en estado estable, a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$), con una velocidad de agitación del electrodo de trabajo de 450 rpm. Se estableció esta última condición para las pruebas de voltametría de disco rotatorio, puesto que durante los procesos de oxidación-reducción se forman burbujas de oxígeno ó hidrógeno sobre la superficie del electrodo, que impiden la obtención de corrientes de respuesta al aplicarse los barridos de potencial de trabajo, marcando corrientes iguales a 0 mA. Para desairear las soluciones de trabajo se inyectó un flujo de nitrógeno hasta obtenerse lecturas de oxígeno menores a 0.05 ppm.

Las características de las soluciones a tratar y las condiciones de experimentación se establecieron según el fenómeno de reducción u oxidación a evaluar y se resumen en las Tablas 5 y 6, respectivamente.

De este modo, mediante la electroquímica se investigó el efecto de la concentración de cianuro y las especies metálicas en solución, como oro, plata y cobre, el efecto del pH, y la concentración de oxígeno disuelto.

Tabla 5: Condiciones y características de las soluciones preparadas y obtenidas en el laboratorio, para ensayos electroquímicos.

Solución	[NaCN] Total g/l	Oro (ppm)	Cobre (ppm)	Plata (ppm)	[CN] ⁻ libre ppm	[NaCN] libre g	Aireada	Desaireada
							pH _{inicial}	pH _{inicial}
Solución proveniente del pulimento químico de oro de 18 kilates								
1	5	17.01	2.35	2.9	2186.4	4.12	11.19	11.54
2	12	54.45	7.54	12.05	5185.94	9.77	11.18	11.80
3	30	33.99	5.39	6.65	15194.47	28.64	11.60	11.89
4	5	118.73	4.06	30.44	2527.87	4.76	12.28	12.31
5	12	405.51	103.25	86.78	6049.16	11.4	11.62	11.89
6	30	690.42	141.97	126.24	15427.96	29.08	12.34	12.39
Solución proveniente del pulimento químico de oro de 24 kilates								
7	5	4.53	0.22	0.056	1611.58	3.04	11.62	11.66
8	12	7.14	0.22	0.5	4806.49	9.06	11.46	12.18
9	30	6.07	0.67	1.43	14663.02	27.63	11.69	11.85
10	5	214.33	131.41	6.82	1698.83	3.20	10.81	10.97
11	12	960.33	20.19	4.57	5466.01	10.30	11.17	11.36
12	30	1273.2	28.63	4.46	14907.06	28.09	11.72	11.76
Solución proveniente del pulimento químico de cobre								
13	5	-	13.15	-	2247.99	4.24	11.50	11.77
14	12	-	36.38	-	5559.47	10.48	11.98	12.35
15	30	-	86.36	-	14413.33	27.16	11.96	11.65
16	5	-	150.18	-	2596.18	4.89	12.19	12.31
17	12	-	423.97	-	6337.17	11.94	12.74	12.33
18	30	-	564.77	-	15840.63	29.85	12.76	12.22
Solución proveniente del pulimento químico de plata								
19	5	-	-	12.08	1426.81	2.69	11.22	11.39
20	12	-	-	55.22	5260.71	9.92	11.42	11.81
21	30	-	-	163.42	14804.41	27.90	11.67	11.83
21	5	-	-	112.11	2571.44	4.85	11.16	11.52
23	12	-	-	341.15	6162.51	11.61	11.13	11.81
24	30	-	-	476.88	15773.39	29.73	11.99	12.07

Tabla 6: Condiciones de experimentación según el ensayo a realizar.

Condición \ Tipo de Ensayo	Reducción de cianuro y complejos de Au'(I), Ag'(I) y Cu'(I)	Oxidación del Zn y el Al
[NaCN] g/l	5, 12, 30	
pH	10.5 a 12	
Electrodo de referencia	Calomel saturado SCE	
Contraelectrodo	Grafito	
Electrodo de trabajo	Carbón vítreo	Zn- Pasta de grafito Al- Pasta de grafito
Rango de barrido de potencial en Voltametría de disco rotatorio (V)	-3.0 a 2.0 comenzando el barrido en dirección catódica	-3.0 a 2.0 comenzando el barrido en dirección anódica
Velocidades de barrido (mV/s)	25	
Tiempos de muestreo de corriente en cronoamperometría (ms)	25, 50 y 75	

4.4. Desarrollo Experimental: A partir de los mejores resultados obtenidos mediante el estudio termodinámico y electroquímico, se propusieron ensayos sobre soluciones con contenidos de cianuro de 5, 12 y 30 g/l variando el pH desde 10.5 hasta 12, y manteniendo las concentraciones de especies metálicas en solución según las composiciones generadas por el pulimento químico. Se estableció como variable de respuesta las corrientes de oxidación-reducción obtenidas para cada sistema dado.

5. ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN QUÍMICA Y ANÁLISIS TERMODINÁMICO

5.1. QUÍMICA DEL CIANURO

El conocimiento de la termodinámica de los diferentes complejos metálicos cianurados en solución acuosa, es necesario para resolver los problemas fundamentales que los involucran en un proceso de recuperación. De este modo, se realiza una inspección que permita establecer la naturaleza de las especies electroactivas de $Au^+(I)$, $Ag^+(I)$ y $Cu^+(I)$, representadas como especies químicas generalizadas del ión metálico en solución⁽²⁴⁾. Para el caso en estudio es importante la selección de las constantes de estabilidad termodinámicas de las diferentes especies, luego la distribución de las especies cianuradas de oro, plata y cobre en función de las concentraciones de los mismos y del cianuro, y finalmente la construcción de diagramas Potencial vs pH (Pourbaix), usando las energías libres de Gibbs derivadas de las constantes de estabilidad termodinámica.

Respecto al estudio de la termodinámica del cianuro se encontró que existe un acuerdo en los datos publicados para la constante de disociación del HCN (K_a). El valor recomendado para K_a a 25 °C es $10^{-9.21}$ ($\log K_a = -9.21$), el cual se obtuvo por extrapolación a Fuerza iónica igual 0, ó mediante cálculo usando la forma extendida de la ecuación de DEBYE-HUCKEL⁽⁴¹⁾. La ecuación correspondiente a la disociación del HCN es la que aporta los cianuros libres CN^- requeridos para el sistema de recuperación y se describe como:



En la construcción de los diagramas de estabilidad para el cianuro en sistemas $CN-H_2O$ a temperatura ambiente se tomaron los datos de energía libre para el HCN correspondientes

según Wagman (1982), y a partir de ellos y de su constante de disociación se derivó el valor correspondiente para el CN^- . Estos datos, junto a los tenidos en cuenta para las demás especies metálicas cianuradas de $\text{Cu}'(\text{I})$, $\text{Ag}'(\text{I})$ y $\text{Au}'(\text{I})$, se observan en la Tabla 7.

Tabla 7: Datos de Energías libres de Gibbs para las especies cianuradas de $\text{Cu}'(\text{I})$, $\text{Ag}'(\text{I})$ y $\text{Au}'(\text{I})$ en (J/mol) a 25°C ⁽⁴¹⁾

Especie	ΔG (J/mol)	Especie	ΔG (J/mol)	Especie	ΔG (J/mol)
H_2O	-237.178	Cu^{+2} acuoso	65.700	Ag^+ acuoso	77.160
H^+ acuoso	0	Cu_2O	-148.000	Ag^{+2} acuoso	269.160
H_2	0	CuO	-134.000	AgCN acuoso	249.490
O_2	0	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	-359.500	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ acuoso	301.457
CN^- acuoso	172.300	HCuO_2^- acuoso	-258.900	$\text{Ag}(\text{CN})_3^-$ acuoso	459.350
HCN acuoso	119.700	CuO_2^{2-} acuoso	-183.900	$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ acuoso	622.510
CNO^- acuoso	-98.700	CuCN	108.500	AgCNO	-58.190
HCNO acuoso	-12.100	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ acuoso	258.000	Au	0
$(\text{CN})_2$	296.300	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ acuoso	400.000	Au^+	176.000
Cu	0	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ acuoso	564.000	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$ acuoso	286.073
Cu^+ acuoso	50.300	Ag	0		

Según lo anterior, se obtuvieron los diagramas potencial vs pH para el sistema $\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente (25°C) y a las concentraciones de trabajo establecidas en la presente investigación, (5, 12 y 30 g/l) que corresponden a valores 0.10, 0.24 y 0.61 M. El diagrama mencionado se observa en la Figura 17.

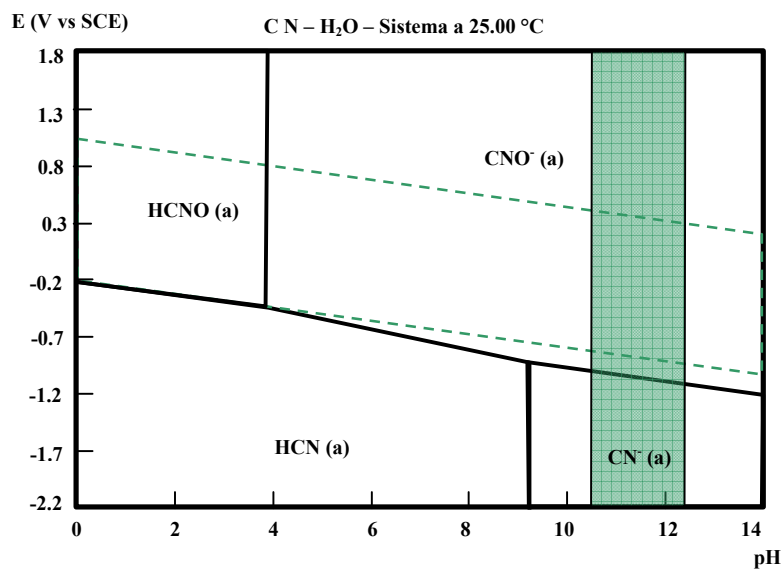
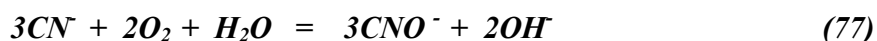


Figura 17: Diagramas Potencial-pH para el sistema $\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ con actividades de todas las especies de soluto iguales a 1 y $p_{(\text{CN})_2} = 1 \text{ atm}$, a 25°C .

Para las tres concentraciones de cianuro las líneas de estabilidad permanecen invariables, asumiéndose que el CN^- , el HCNO , el CNO^- , y el HCN , son estables para tales condiciones.

La Figura 17 muestra que para el caso en estudio en un rango de potencial alto el CN^- y el HCN no son estables y están oxidados de acuerdo con la termodinámica; sin embargo, pueden considerarse metaestables en algunos casos donde sus potenciales de oxidación son mucho más altos que los observados en el diagrama potencial-pH, permitiendo asumir su estabilidad en los diagramas Au-Ag-Cu-CN- H_2O .

Respecto al estudio de precipitación de oro y plata desde soluciones cianuradas, se tiene que a las condiciones de pH establecidos entre 10.5 y 12.5, el proceso transcurrirá a través de las zona de estabilidad del CN^- y el CNO^- , teniéndose el cianuro libre necesario y requerido para que las reacciones de reducción de los complejos cianurados metálicos tengan lugar. Además, puede observarse que a altas concentraciones de oxígeno disuelto, el HCN y el CN^- se oxidarán a cianatos, con un incremento de los potenciales hacia valores más positivos; según las reacciones:



5.2. DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES CIANURADAS DE COBRE, PLATA Y ORO EN SOLUCIÓN ACUOSA⁽⁴⁸⁾.

5.2.1. Distribución De Especies De Cianuro De Cu'(I): Las especies de cianuro de cobre establecen una especiación de equilibrio donde el cianuro de cobre puede disolverse en presencia de cianuro en exceso para formar iones cianocupratos $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ en solución acuosa.

Dichas especies experimentan los siguientes pasos de equilibrio sucesivos en reacción con el cianuro libre y el ácido cianhídrico no disociado, con sus correspondientes constantes de equilibrio a 25 °C:



De este modo, y considerando los balances de masa correspondientes pueden obtenerse los diagramas de distribución, *Concentración molar Cu_{Total} vs relación $\text{CN}/\text{Cu}^{(43)}$* a las condiciones dadas de precipitación, teniendo en cuenta las concentraciones presentes y los valores extremos del rango de pH (10 y 12).

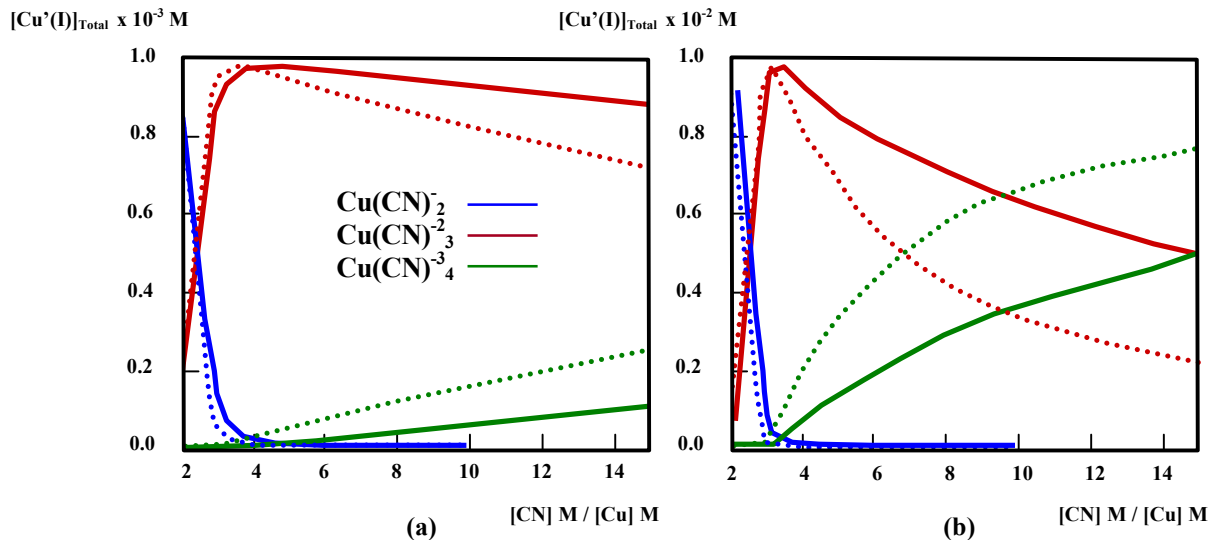


Figura 18: Diagramas de distribución de las especies cianuradas de cobre vs la relación molar CN/Cu para una concentración total de (a) $\text{Cu}'(\text{I}) = 10^{-3} \text{ M}$ y (b) $\text{Cu}'(\text{I}) = 10^{-2} \text{ M}$ a 25°C, pH = 10 (—) y pH = 12 (.....).

De los diagramas de la Figura 18 puede observarse como a relaciones molares CN/Cu < 3, la distribución de las especies cianocupratos depende de la relación molar CN/Cu, y mas bien poco de la concentración de cobre. Las especies dominantes para todos los casos son el tricianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ y el dicianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-}$; mientras el tetracianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ se despreja. Del mismo modo, cuando la relación molar es igual a 3, el tricianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ domina en solución, y la mayor parte del cobre existe en la forma de tricianuro. Sin embargo, cuando la relación alcanza un valor mayor a 3, la distribución de las especies cianuradas de cobre depende tanto de la relación molar CN/Cu como de la concentración total de cobre. Para los dos valores de pH (10 y 12), el tricianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ domina y decrece lentamente con el incremento de la relación molar CN/Cu, mientras el dicianuro va desapareciendo y comienza a aparecer el tetracianuro $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$, el cual a relaciones molares CN/Cu mayores a 14 (pH=10) correspondientes a concentraciones de cianuro entre 0.1 y 0.2 M, tiende a ser la especie predominante a medida que el tricianuro de cobre decrece. A pH = 12, el tetracianuro comienza a dominar a relaciones molares mayores de 7 como se observa en la Figura 18b. Esto es un indicativo de que a las condiciones de trabajo en precipitación, y a concentraciones de cobre entre 10^{-3} y 10^{-2} M, la mayor parte del cobre en solución estará presente en forma de tricianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ (Figura 18a) y tetracianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ (Figura 18b), tal y como puede observarse más adelante en los diagramas potencial vs pH.

Por otra parte, teniendo en cuenta el comportamiento a los diferentes pH's se observa que con un decrecimiento del pH desde 12 hasta 10, la distribución y dominio del cianuro de cobre tendrá la tendencia a cambiar desde complejos altamente coordinados hacia complejos bajamente coordinados debido a que más iones hidrógeno competirán con los iones cianuro libre a bajos pH's. De este modo, el efecto del pH sobre la distribución decrecerá con el incremento de las concentraciones de cobre puesto que habrán menos iones cianuro libres para competir.

Finalmente, graficando la distribución de especies de Cu'(I) en función de pCN= -log [CN], se obtuvo para las concentraciones de cianuro 0.1, 0.24 y 0.61 M el diagrama de la Figura 19.

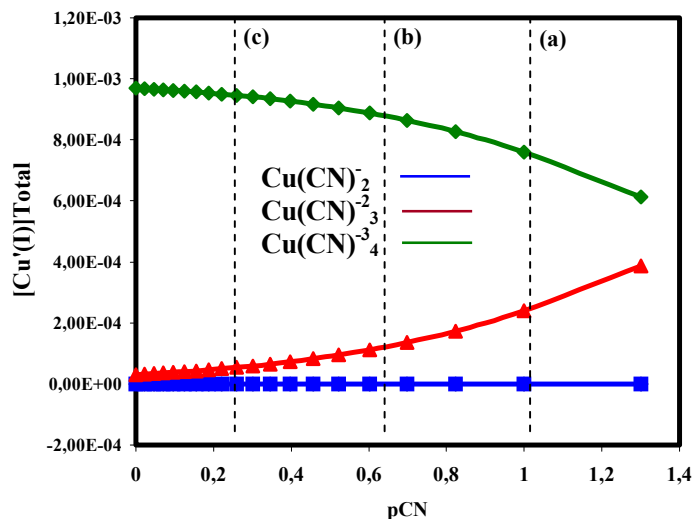


Figura 19: Diagrama de distribución de especies cianuradas de cobre vs pCN= -log [CN], para una concentración total de (a) Cu'(I) = 10⁻³ M a 25°C. Concentraciones de cianuro (a) 0.1 M, (b) 0.24 M, y (c) 0.61 M.

Según el diagrama anterior se tiene que para las tres concentraciones de cianuro en solución, la distribución del cobre va a estar dominada por el complejo coordinado más alto, en este caso, el [Cu(CN)⁻³₄], incrementándose su predominio, a medida que la concentración de cianuro en solución aumenta. A pesar de esto, a las dos concentraciones menores (a) y (b), parte del cobre se encontrará presente en la forma de tricianuro [Cu(CN)⁻²₃], decreciendo este con el incremento de la concentración de cianuro en (c). Este comportamiento es conveniente teniendo en cuenta que los potenciales asociados a la reducción del complejo cianurado Cu(CN)⁻³₄, son mucho más negativos que los potenciales asociados a la reducción de los complejos de plata y oro, permitiendo su precipitación selectiva. Caso contrario, a los potenciales de reducción del tricianuro [Cu(CN)⁻²₃] que si están más cercanos a ellos, no siendo conveniente por lo tanto su predominancia en solución.

5.2.2. Distribución De Especies De Cianuro De Ag'(I): Del mismo modo que con el cobre se obtuvieron diagramas de distribución de las especies cianuradas de plata Ag'(I), posiblemente presentes en los sistemas de recuperación tal y como se muestra en la Figura 20. Dichas especies se formaron mediante pasos de equilibrio sucesivos en reacción con el cianuro libre a temperatura ambiente, según las siguientes ecuaciones:



El diagrama correspondiente a la distribución de especies de plata se graficó a las mismas condiciones de experimentación.

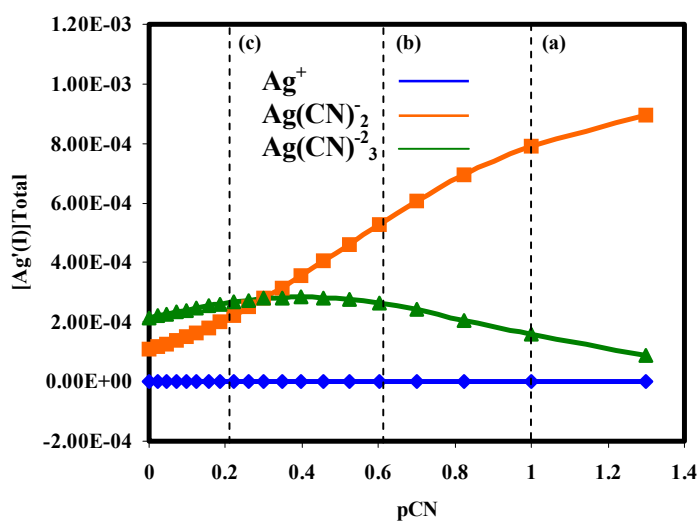
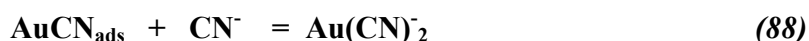
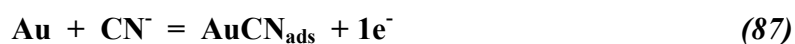


Figura 20: Diagrama de distribución de especies cianuradas de plata vs pCN= -log [CN], para una concentración total de (a) Ag'(I) = 10⁻³ M a 25°C. Concentraciones de cianuro (a) 0.1 M, (b) 0.24 M, y (c) 0.61

Puede observarse como para las tres concentraciones de cianuro en solución, la plata estará presente en la forma de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$. Sin embargo, para las dos primeras concentraciones 0.1 M y 0.24 M la plata predominará en la forma del complejo coordinado más bajo $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, decreciendo éste a medida que la concentración de cianuro en solución se ve incrementada, y que la distribución del $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ aumenta. Según la termodinámica, este comportamiento es el esperado para el sistema dado en solución, lo cual puede comprobarse más adelante en los diagramas Potencial vs pH, en los que se observa que el $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ es estable a pH's entre 10 y 12 cuando la concentración de cianuro en solución es alta (0.6 M), mientras que para bajas concentraciones de éste y menores a 0.1 M, la especie estable a las mismas condiciones de pH's es el $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

5.2.3. Distribución De Especies De Cianuro De Au'(I): En solución cianurada el oro formará un único complejo metálico coordinado que corresponderá al $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, posterior a la formación del compuesto intermedio adsorbido AuCN , el cual se disuelve para dar paso a la formación del complejo. Según esto se tiene que la distribución del complejo metálico en solución cianurada permanecerá inalterable a condiciones favorables de pH y concentración de cianuro en solución, asegurándose su presencia en solución a lo largo del proceso de recuperación. La constante de equilibrio correspondiente a la formación de este complejo metálico a temperatura de 25°C se presenta a continuación:⁽¹⁴⁾.



5.3. ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN QUÍMICA (Diagramas Potencial vs pH)

Se realizó con el fin de establecer la naturaleza de las especies electroactivas de Au'(I), Ag'(I) y Cu'(I), presentes en solución cianurada a determinadas condiciones de concentración de especies metálicas, cianuro y pH, de modo que pudiera establecerse

termodinámicamente la manera en que influyen estas variables en el proceso de recuperación de los metales preciosos (oro y plata), en presencia de otras especies en solución (cobre) y variando drásticamente la composición del medio electroactivo. Para tal efecto se construyeron diversos diagramas Potencial vs pH usando los datos termodinámicos ya expuestos en la Tabla 7, y los potenciales de reducción, etc, haciendo uso de la ecuación de Nernst, que para una reacción de oxidación-reducción esta dada como:⁽⁴⁴⁾



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]^b} \quad (91)$$

Donde E° es el potencial estándar en voltios, y $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$, las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas. Estos diagramas fueron graficados mediante el uso del software termoquímico HSC 4.0, y considerando las condiciones de trabajo en el laboratorio, similares a las de recuperación a partir de efluentes de pulimento químico de joyas.

En la Figura 21 se representan los diagramas potencial vs pH para las especies metálicas de Au, Ag y Cu. En los diagramas, las líneas punteadas corresponden a los potenciales condicionales para los pares redox de $\text{Au}^+(\text{I})/\text{Au}(0)$, $\text{Ag}^+(\text{I})/\text{Ag}(0)$ y $\text{Cu}^+(\text{I})/\text{Cu}(0)$, las cuales pueden ocurrir para determinados rangos de pH, manteniendo la estabilidad del complejo formado. En este caso para las condiciones de trabajo en joyería el pH se mantiene de 10 a 12.5, existiendo en solución los complejos $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

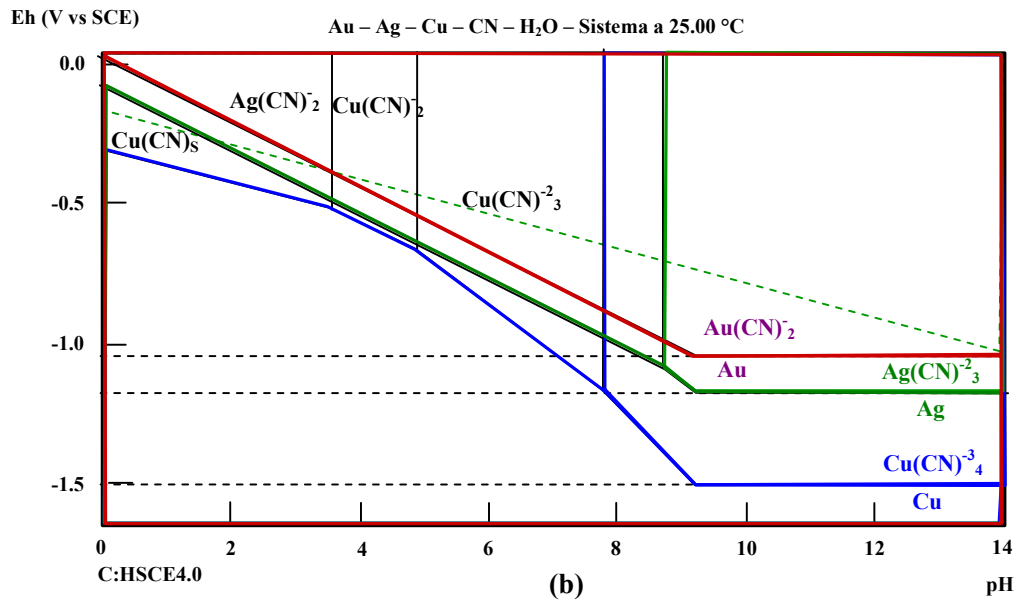
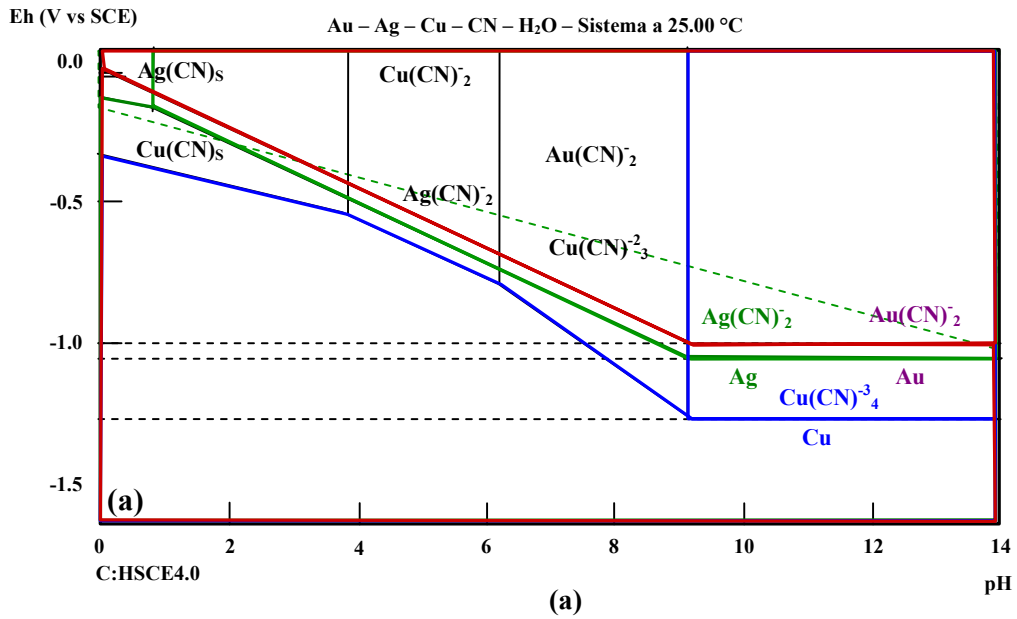


Figura 21: Diagramas potencial-pH para las especies cianuradas a concentraciones de: a) $\text{Au}^{\text{I}} = 10^{-6}$ M, $\text{Ag}^{\text{I}} = 10^{-5}$ M, $\text{Cu}^{\text{I}} = 10^{-3}$ M y $\text{CN}^- = 0.1$ M = 5 g/l NaCN; y b) $\text{Au}^{\text{I}} = 10^{-4}$ M, $\text{Ag}^{\text{I}} = 10^{-4}$ M, $\text{Cu}^{\text{I}} = 10^{-1}$ M y $\text{CN}^- = 0.61$ M = 30 g/l NaCN; obtenidos mediante el software HSC4.0

A partir de los diagramas es posible determinar los potenciales asociados con las reacciones electroquímicas correspondientes a las tres especies metálicas en solución como se muestra en la Tabla 8:

Tabla 8: Potenciales asociados con las reacciones electroquímicas de reducción de Au³(I), Ag³(I), y Cu³(I).

Reacción	E (V vs SCE)(a)	E (V vs SCE)(b)
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + 1e^- = \text{Au}^0 + 2\text{CN}^-$	-0.97	-1.06
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 1e^- = \text{Ag}^0 + 3\text{CN}^-$	-1.04	-1.15
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + 1e^- = \text{Ag}^0 + 3\text{CN}^-$	-	-1.20
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} + 1e^- = \text{Cu}^0 + 4\text{CN}^-$	-1.28	-1.55

Se observa que los potenciales asociados a la reducción de los complejos metálicos cianurados para el sistema dado en el diagrama de Pourbaix de la Figura 21(a) donde las concentraciones tanto de Au, Ag y Cu como de NaCN son bajas, son considerablemente mayores que aquellos obtenidos para el caso de la Figura 21(b) donde tales concentraciones son más altas. Se esperaría, que debido a las bajas concentraciones de iones metálicos en solución en el sistema 21(a), los potenciales de reducción fueran más negativos que los encontrados, de modo que la reducción de complejos fuera efectiva; sin embargo, dicho comportamiento no se presentó, debido a la baja concentración de cianuro en solución.

En conclusión, termodinámicamente es posible precipitar selectivamente el oro y la plata sin los problemas asociados con la existencia del cobre en solución, y a pesar de las pequeñas diferencias de potencial entre los dos primeros; tal y como puede observarse en la Figura 21(a), siendo posibles tanto la precipitación selectiva como la regeneración del cianuro.

Haciendo referencia a los diagramas de distribución anteriormente expuestos, puede verse una correspondencia entre estos y los diagramas de Pourbaix analizados; cumpliéndose que a bajas concentraciones de cianuro y de plata, la estabilidad del complejo coordinado en el

rango de pH analizado (10 a 12), corresponde al $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, siendo este el predominante en el diagrama de distribución (Figuras 20 y 21a). Del mismo modo se observa que a medida que la concentración tanto de cianuro (0.6 M) como de plata en solución se incrementan, el predominio de la distribución corresponderá al complejo $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, el cual es más estable a las condiciones de pH dados (Figuras 20 y 21b).

Para el caso de las especies de cobre y oro, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ y $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ respectivamente; se observa que son estables a las diferentes concentraciones, y en el rango de pH básico requerido para el proceso, asegurándose su estabilidad y predominio en el sistema de recuperación. El tricianuro de cobre $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ es estable a condiciones de pH menores a 8, por lo cual su predominio se descarta en el proceso.

Teniendo en cuenta el comportamiento de los metales cementantes, zinc y aluminio, y analizándose la posible formación de capas pasivas que podrían intervenir en el proceso de cementación de los metales preciosos, se obtuvieron diferentes diagramas termodinámicos variando las concentraciones tanto de cianuro como de los metales utilizados para la recuperación.

Se graficaron diagramas de Pourbaix, a bajas concentraciones de zinc y aluminio, iguales a 10^{-8} M, variando la concentración del cianuro en solución, según los valores utilizados para el análisis de reducción de los iones complejos de oro, plata y cobre; siendo estos 0.1, 0.24 y 0.61 M de NaCN (Figura 22) y diagramas variando la concentración de cianuro a concentraciones altas de zinc y aluminio iguales a 10^{-2} M (Figura 23).

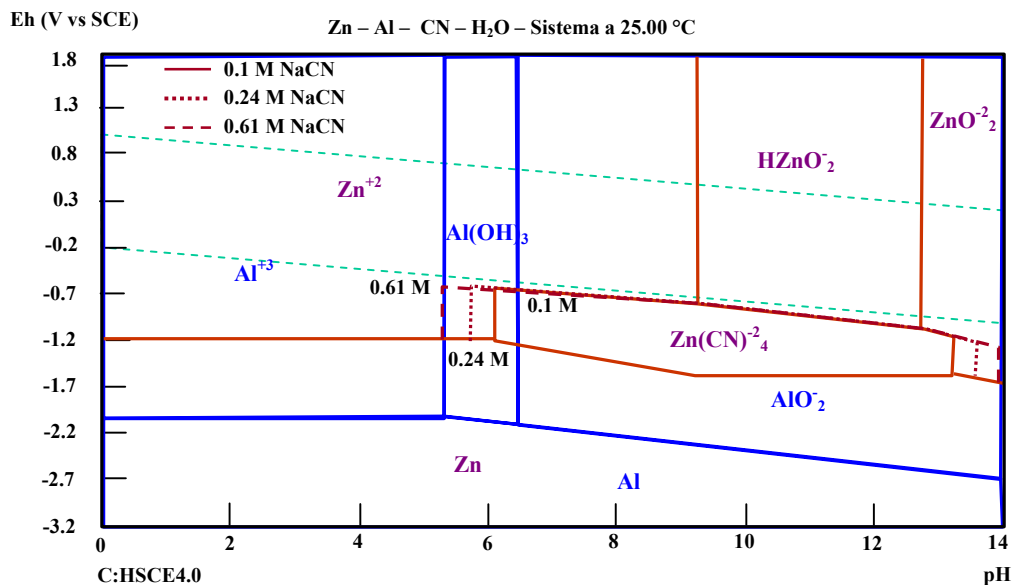
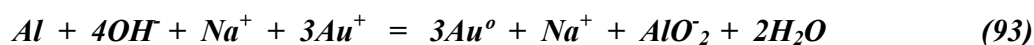
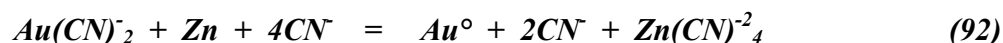


Figura 22: Diagramas de Pourbaix para las especies de zinc y aluminio en solución cianurada acuosa a concentraciones de $Zn(I) = 10^{-8} M$, $Al(I) = 10^{-8} M$ y NaCN variable, correspondientes a la estabilidad de las especies de zinc obtenidos mediante el software HSC4.0.

Según el diagrama de la Figura 22, se puede observar que a pH's entre 10 y 12, para bajas concentraciones de metales cementantes y a diferentes concentraciones de cianuro, no aparecen hidróxidos insolubles $Zn(OH)_2$, ni $Al(OH)_3$, los cuales pasivan las superficies del zinc y el aluminio durante la precipitación. De otro modo, se tiene a estas condiciones la estabilidad del complejo cianurado de zinc $Zn(CN)_4^{2-}$, el cual es el producto de la disolución de este metal al ocurrir la reducción de los complejos metálicos de oro y plata en presencia de CN^- libres. Además, se observa la estabilidad del aluminato AlO_2^- en un amplio rango de pH's, lo cual es favorable para la precipitación de los metales preciosos, pues este se presenta sobre la superficie del metal como una capa soluble, fácilmente removible, que permite la transferencia de los iones complejos hacia la superficie del aluminio y al mismo tiempo la disolución de este, con transferencia de los iones hacia el seno de la solución, según las reacciones, que a continuación se resumen para el caso del oro:



Las líneas punteadas en el diagrama representan el aumento de la zona de estabilidad del complejo cianurado de zinc a medida que se incrementa la concentración de cianuro en solución desde 0.1 M hasta 0.61 M, siendo esta, la única especie afectada con este incremento. Para las demás especies oxidadas, tanto del zinc como de aluminio, las zonas de estabilidad permanecen inalterables al incrementarse la concentración de cianuro, manteniendo fijas las concentraciones de zinc y aluminio.

Si se tienen en cuenta las variaciones de la cantidad de metal cementante a utilizar en un proceso de recuperación, y el efecto al aumentar dichas concentraciones a concentración de NaCN fijo; es importante observar como se van a comportar las especies oxidadas y su estabilidad termodinámica de modo que las capas pasivadoras no vayan a interferir en el proceso. De este modo, se construyeron diferentes diagramas tipo Pourbaix, para conocer el efecto de variar las concentraciones de los mismos, y determinar la interacción de los dos metales (zinc y aluminio) al incorporarse simultáneamente en la cementación de los metales preciosos.

Dichos diagramas son los presentados en la Figura 23, donde se mantienen altas y fijas las concentraciones de Zn y Al, variando la cantidad de cianuro en solución; y en la Figura 24, donde se representa el comportamiento de las especies oxidadas a medida que se incrementan las concentraciones de zinc y aluminio desde 10^{-5} M hasta 10^{-1} M con un valor de NaCN igual a 0.24 M.

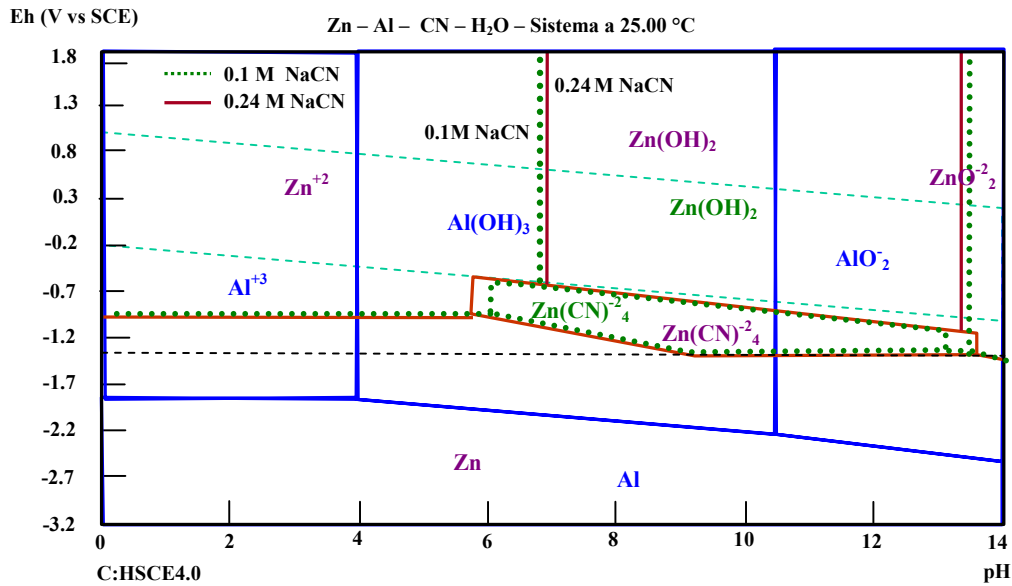


Figura 23: Diagramas de Pourbaix para las especies de zinc y aluminio en solución cianurada acuosa a concentraciones de $Zn(I) = 10^{-2}$ M, $Al(I) = 10^{-2}$ M y NaCN variable, obtenidos mediante el software HSC4.0.

Según el diagramas expuesto, si se comparan las zonas de estabilidad de las especie cianurada de zinc $Zn(CN)_4^{2-}$, tanto en las Figuras 22 y 23, se puede observar que una disminución en la concentración de cianuro, reduce la zona de estabilidad del complejo a pesar de incrementarse la concentración de zinc, lo cual conllevaría a consecuencias extremadamente negativas por pasivación de este, al aumentarse la zona de estabilidad del $Zn(OH)_2$ (Figura 23). Tal comportamiento podría cambiar el paso controlante del proceso, haciendo necesario un aumento la cantidad de zinc para llevar la cementación de oro y plata hasta un nivel aceptable.

Por otra parte, y teniendo en cuenta el comportamiento de los metales (Zn y Al) en los diagramas mostrados en la Figura 24, puede dilucidarse como a medida que la concentración de metal cementante en solución se incrementa, las zonas de estabilidad termodinámica de las especies pasivantes a las condiciones de precipitación van aumentando de manera progresiva hacia pH's más básicos.

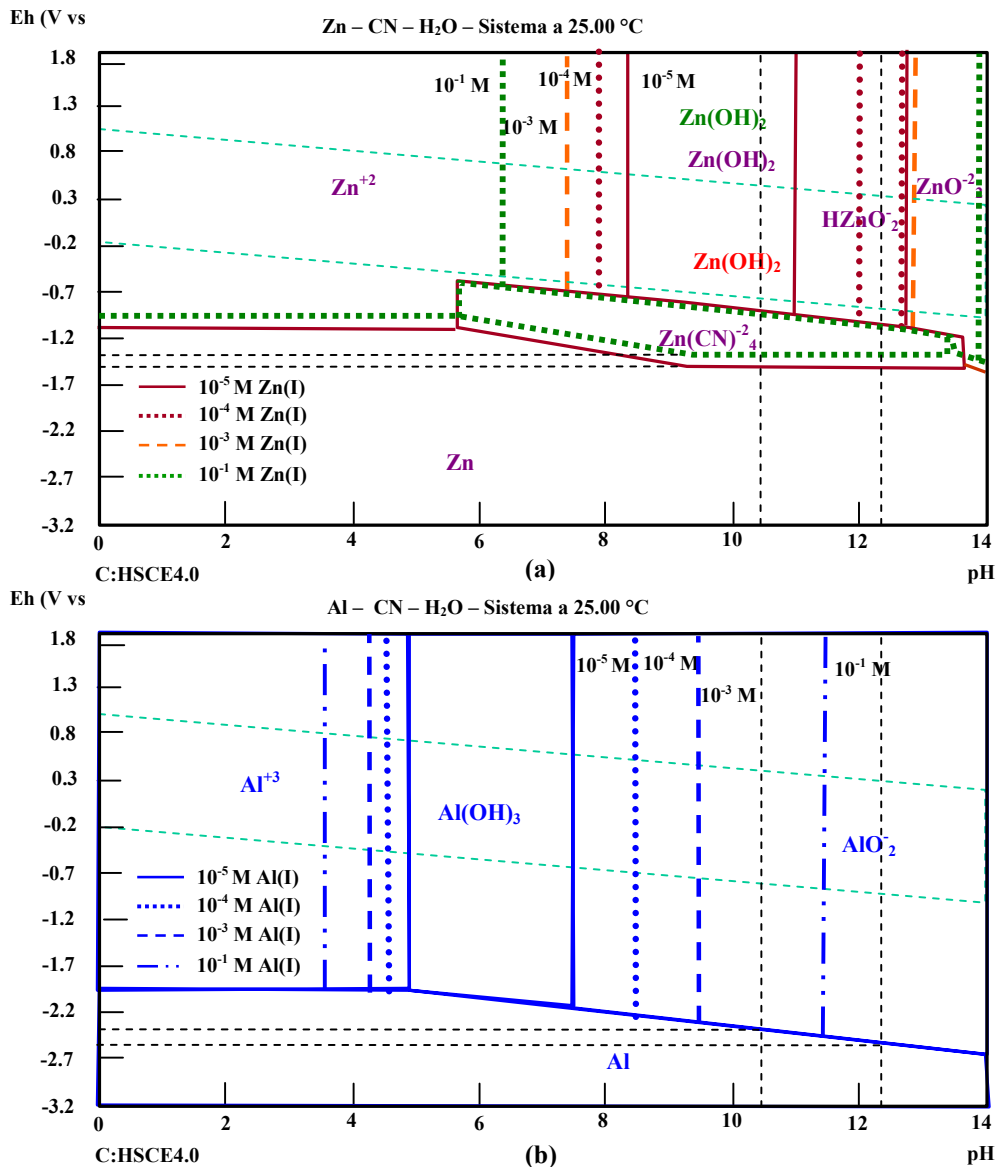


Figura 24: Diagramas de Pourbaix para las especies de Zn y Al en solución cianurada acuosa a concentraciones de: (a) Zn(I) variable, (b) Al(I) variable y NaCN = 0.24 M; obtenidos mediante el software HSC4.0.

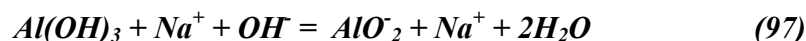
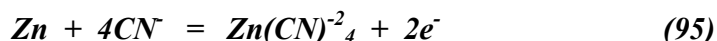
Si se realiza el análisis en el rango de pH de trabajo (10.5 a 12.5) que aparece como líneas verticales punteadas en los diagramas, puede observarse como para el caso del Zinc (Figura 24a), a bajas concentraciones de este, de 10^{-5} M, la zona de estabilidad del Zn(OH)_2 , a potenciales más positivos que aquellos de Zn(CN)_4^{2-} , es más pequeña que las

correspondientes a este mismo, a más altas concentraciones de zinc en solución (10^{-4} , 10^{-3} y 10^{-1} M), a una concentración fija de cianuro (0.24M). Además, puede observarse como dicha especie a concentraciones de 10^{-5} M será estable hasta un pH aproximado de 11, pues a pH's mayores a este la especie estable será el HZnO_2^- . En conclusión, un incremento no controlado de la concentración de Zn en un sistema de precipitación, podría llevar a la formación de capas insolubles de Zn(OH)_2 , como producto intermedio a la formación del Zn(CN)_4^{2-} , lo cual conllevaría a incrementos en el consumo de zinc y a pasivación e inhibición de la cementación sobre la superficie del mismo. Del mismo modo, una disminución de la concentración de cianuro, podría tener el mismo efecto, tal y como se vio anteriormente.

Con respecto a las especies oxidadas de aluminio, a las diferentes concentraciones, se observa tanto en los diagramas de las Figuras 23 y 24, que un incremento en la concentración de este, aumenta la zona de estabilidad termodinámica del hidróxido de aluminio insoluble Al(OH)_3 , reduciendo la zona de estabilidad del aluminato AlO_2^- soluble, que es la especie favorable en el proceso pues al disolverse permite que sobre la superficie del aluminio prosiga la precipitación de oro y plata.

En la Figura 23 donde la concentración de cianuro fue variada, la estabilidad de los óxidos de aluminio permanece inalterable, puesto que este no reacciona con el cianuro, siendo su comportamiento prácticamente independiente de la concentración de NaCN. Es conocido que la formación de óxidos e hidróxidos de aluminio se da en solución a pH's básicos. Sin embargo, observando la Figura 24, se tiene que un incremento en la concentración de aluminio en el sistema de recuperación, corre la línea de estabilidad del Al(OH)_3 hacia pH's más básicos, aproximándose casi a 12 cuando la concentración de este es del orden de 10^{-1} M, lo cual sería una desventaja durante la precipitación, pues se daría la formación de dicho hidróxido insoluble sobre la superficie del aluminio, pasivándola, e inhibiendo la cementación del oro y la plata.

Las reacciones correspondientes a la formación de las especies más importantes tanto del zinc como de aluminio se muestran a continuación:



A partir del diagrama de la Figura 24(a) puede observarse que el potencial al cual el zinc forma $Zn(CN)^{-2}_4$ es aproximadamente igual a -1.5 V vs SCE, para concentraciones de zinc desde 10^{-5} hasta 10^{-3} M, mientras que a concentraciones de 10^{-1} M, se hace menos negativo e igual a -1.3 V vs SCE. El potencial de formación de $Zn(OH)_2$ a las condiciones de pH establecidas, cambiará dependiendo de la variación de las concentraciones de zinc en solución e igualmente de la concentración de cianuros libres CN^- . Se observa que a altos valores de zinc iguales a 10^{-1} M, la zona de estabilidad es muy amplia, apareciendo a potenciales cercanos a -1.0 V vs SCE. A medida que disminuye la concentración de zinc, dicha capa se formará a potenciales menos negativos, teniendo menor influencia sobre el proceso de cementación. Por otra parte, observándose el comportamiento del aluminio en solución a partir de la figura 24(b), en el rango de pH de trabajo se garantiza que el aluminato insoluble esté presente y sea estable hasta concentraciones de aluminio menores a 10^{-3} M, pues a valores mayores a estas (10^{-1} M), la estabilidad del hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ se extenderá hasta pH's aproximados a 11, afectando negativamente la recuperación por pasivación de la superficie del aluminio. Los potenciales que garantizan la presencia del aluminato AlO^-_2 , a las mejores condiciones estarán en el rango de -2.4 a -2.6 V vs SCE.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

6.1. ELECTROQUÍMICA DEL CIANURO

6.1.1. Comportamiento Voltamperométrico Del Cianuro: Inicialmente se tomaron tres soluciones a concentraciones de NaCN iguales a 0.1, 0.24 y 0.61 M, que corresponden a 5, 12 y 30 g/l de solución, respectivamente; y se estudió el comportamiento voltamperométrico de la solución cianurada utilizando un electrodo de carbón vítreo GCE, mediante aplicación de la técnica de voltametría de disco rotatorio. Se realizó un barrido de potencial a 25 mV/s, desde 2.0 V vs SCE en la dirección catódica hasta -3.0 V vs SCE (barrido directo), invirtiendo el barrido a ese potencial hacia la dirección anódica para finalizar nuevamente en 2.0 V vs SCE (barrido inverso). Los ensayos se realizaron, registrando los valores de pH de cada solución iniciada y finalizada la prueba y bajo condiciones de aireación y desaireación, haciendo un monitoreo de la concentración de oxígeno disuelto en solución. Esto con el objetivo de observar el efecto tanto del pH, como de la concentración de cianuro y oxígeno disuelto. Según lo anterior se obtuvieron diferentes voltamonogramas que permiten analizar tanto el efecto individual como combinado de dichas variables.

6.1.1.1. Efecto De La Concentración De Cianuro: Se obtuvieron voltamonogramas manteniendo el pH de la solución a un valor fijo, para las diferentes concentraciones de cianuro, y realizando un barrido de pH's, según el rango establecido de precipitación a partir del estudio termodinámico (entre 11 y 12.5). Los diagramas obtenidos se presentan en las Figuras 25 y 26.

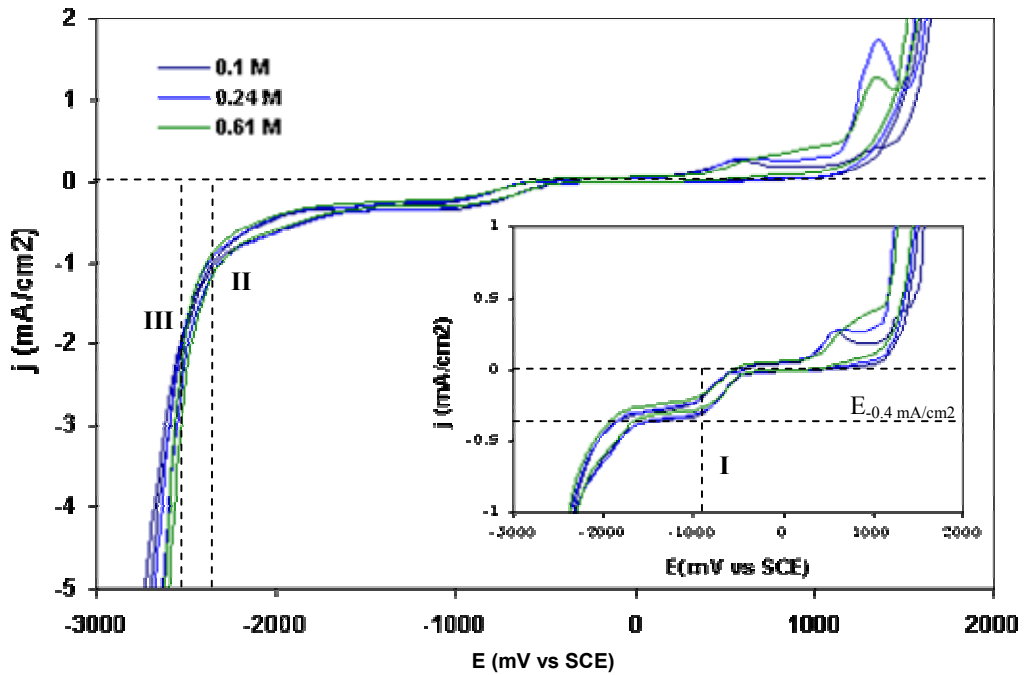


Figura 25: Voltamonogramas obtenidos para un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s en solución cianurada aireada a diferentes concentraciones de NaCN; 0.1 M, 0.24 M y 0.61 M a pH =11.

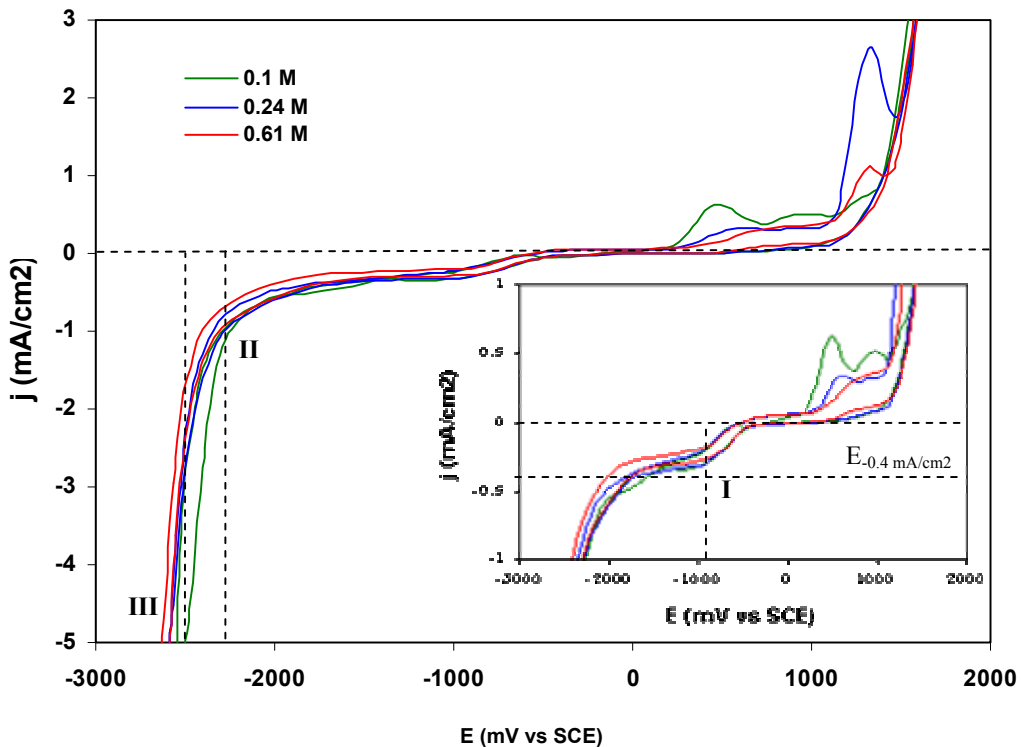


Figura 26: Voltamonogramas obtenidos para un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s en solución cianurada aireada a diferentes concentraciones de NaCN; 0.1 M, 0.24 M y 0.61 M a pH = 12.5.

Tanto en las curvas de las Figuras 25 y 26, se observa durante el barrido directo una onda (I) a -0.95 V vs SCE de potencial, la cual puede asociarse a la adsorción de cianuro sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo GCE, teniendo en cuenta que no es posible que se deba a un fenómeno de reducción faradáica del medio. Si se observan las densidades de corriente correspondientes a esta onda, para todas las concentraciones de cianuro a pH fijo, ésta es más importante a bajas concentraciones de cianuro (0.1 M y 0.24 M) que a altas (0.61 M); lo cual explica una posible competencia de los iones hidroxil con los iones cianuro libre a bajas concentraciones de NaCN, al adsorberse sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo. En el caso de altas concentraciones de NaCN, la densidad de corriente correspondiente a la adsorción es menos negativa, pues existen iones CN^- libres en exceso que no se adsorben sobre la superficie del electrodo a pH's fijos. Sin embargo, puede dilucidarse que un pH fijo, la influencia de la concentración de cianuro sobre la onda de adsorción es mínima, indicando una posible saturación de la monocapa electroquímica; lo que confirma lo encontrado en investigaciones anteriores a valores de pH entre 10 y 11⁽²⁸⁾.

Otra manera de confirmar la adsorción del cianuro es observando las altas densidades de corrientes capacitivas generadas durante el barrido directo, las cuales se mueven hacia potenciales menos negativos a medida que la concentración de cianuro es aumentada desde 0.1 hasta 0.61 M. Es importante destacar que la reducción del medio se ve incrementada hacia potenciales más negativos por efecto de la reducción del agua.

Si se tienen en cuenta las ondas correspondientes al comportamiento capacitivo (II) donde las curvas descienden hacia densidades de corriente más negativas a los diferentes pH's, puede observarse como a menor pH = 11 (Figura 25), las curvas caen a potenciales cercanos a -2.3 V vs SCE, mientras que a pH = 12.5 (Figura 26), decaen a -2.1 V vs SCE; siendo esto un indicativo de que a mayores pH's, las densidades de corriente capacitivas son mucho mas grandes que a pH's menores, atribuyéndose este comportamiento a cambios interfaciales fuertes sobre la superficie del electrodo.

Lo dicho anteriormente puede confirmarse en los diagramas respecto a la línea (III), al ubicarse en un potencial igual a -2.5 V vs SCE a concentraciones de cianuro de 0.1 M, para el cual corresponden densidades de corriente capacitivas aproximadamente de -2.5 mA/cm² en las curvas obtenidas a partir de las soluciones a pH = 11, y más negativas de -5.0 mA/cm² en las curvas correspondientes a las soluciones de pH = 12.5. El mismo comportamiento se observa al incrementar las concentraciones de NaCN a los valores de pH estudiados.

De aquí en adelante se establecerá un valor de densidad de corriente para su uso como parámetro de comparación al observarse la influencia de la especie electroactiva durante el proceso de adsorción ó reducción faradéica. Este valor de densidad de corriente corresponderá al potencial al cual la curva comience a declinar súbitamente y será aproximadamente igual a -0.4 mA/cm², llamándose al potencial correspondiente $E_{-0.4}$ mA/cm². En los diagramas estudiados recientemente, se estableció este potencial aproximadamente igual o menor que -1.6 V vs SCE.

6.1.1.2. Efecto Del pH: Para estudiar el efecto del pH se obtuvieron voltamonogramas manteniendo fijas las concentraciones de NaCN en solución y variando el pH desde valores entre 11 y 12.5. Estos diagramas se presentan en las Figuras 27 y 28. Como se observó en los voltamonogramas anteriores, a potenciales cercanos a -0.95 V vs SCE se presenta la onda de adsorción típica para las diferentes concentraciones de cianuro. En este caso se espera que el efecto del pH sea predominantemente marcado, debido a la competencia de los iones cianuros libres con los iones hidroxil al adsorberse sobre la superficie del electrodo a concentraciones de cianuro constante, tal y como fue demostrado en estudios anteriores a pH 10 y 11⁽²⁸⁾. Sin embargo, si se observa detalladamente, a medida que el pH se incrementa desde 11 hasta 12.5, las densidades de corriente correspondientes al potencial donde comienza la adsorción del cianuro se vuelven menos negativas, lo cual es un indicativo de que al aumentar el pH está ocurriendo una competencia de adsorción de los iones ya mencionados sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo GCE.

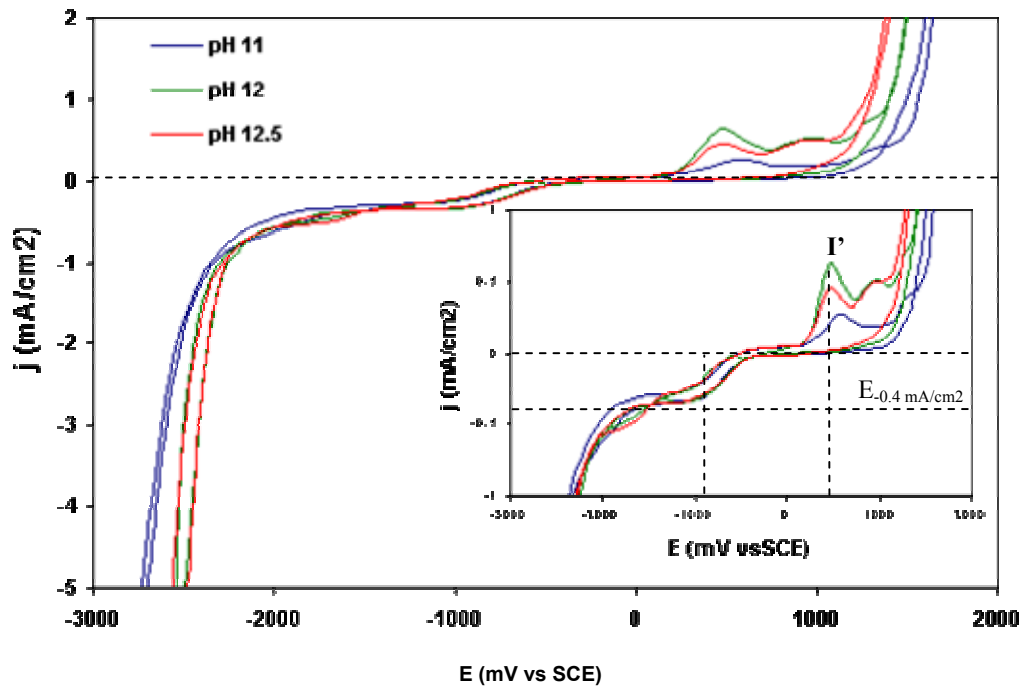


Figura 27: Voltamonogramas obtenidos para un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s en solución cianurada aireada a diferentes pH's: 11, 12, y 12.5 manteniendo la concentración de NaCN = 0.1 M.

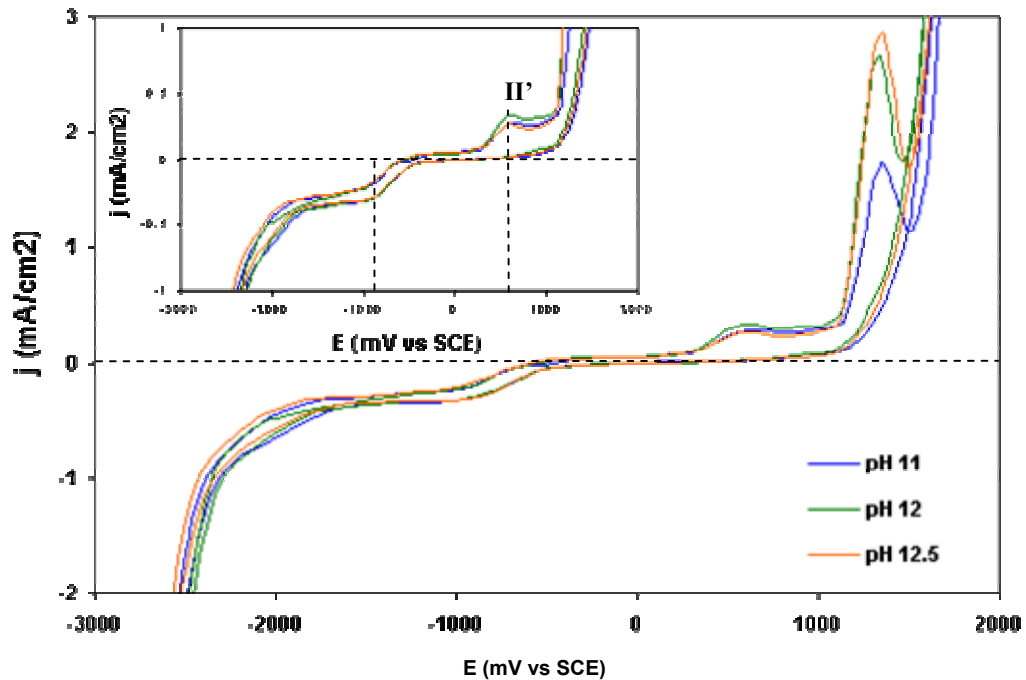


Figura 28: Voltamonogramas obtenidos para un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s en solución cianurada aireada a diferentes pH's: 11, 12, y 12.5 manteniendo la concentración de NaCN = 0.24 M.

Otros investigadores⁽³⁷⁾ han encontrado que la corriente correspondiente a la onda de adsorción es más importante a pH 10 que a pH 11, para concentraciones muy bajas de cianuro, con potenciales cercanos a -1.0 V vs SCE, que manifiestan densidades de corriente más negativas a bajos valores de pH.

En la mayoría de las curvas de las Figuras 27 y 28 se observa que al realizar el barrido inverso la curva se regresa por debajo, cruzando a la curva ya obtenida durante el barrido directo en un potencial cercano a -2.0 V vs SCE, lo que indica que ha ocurrido un cambio interfacial en la superficie del electrodo carbón vítreo-solución. Se observa además que al continuar el barrido hacia potenciales más negativos, la reducción del medio se incrementa gracias a la reducción del agua, aumentando las densidades de corriente capacitivas.

Por otra parte, si se tiene en cuenta el diagrama potencial vs pH construido en la Figura 17 para sistema CN-H₂O, se observa que a las condiciones de pH establecidas entre 10.5 y 12.5, los iones CN⁻ se oxidarán a cianatos, con un incremento de los potenciales hacia valores más positivos, según la reacción:



Estos potenciales corresponden a los picos observados durante el barrido inverso con densidades de corriente positivas y aproximadamente mayores para los valores de pH y concentración de cianuro más altas según se determinó en los diagramas anteriores, donde para los casos de la Figura 27, las densidades de corriente anódicas para las concentraciones de NaCN iguales a 0.1 M (**I'**) fueron mucho mayores que para las de concentraciones iguales a 0.24 M (**II'**) en la Figura 28, dándose comienzo a la oxidación de los cianuros libres a potenciales cercanos y mayores a 0.5 V vs SCE en la primera, y en la segunda a 0.6 V vs SCE. El pico máximo de oxidación para cada pH aparece a potenciales más positivos uno respecto al otro a medida que el valor de pH de trabajo es reducido. En conclusión, para todos los casos a medida que el pH de la solución es disminuido a una concentración fija de cianuro, la oxidación de este ocurrirá a potenciales más positivos.

6.1.1.3. Efecto De La Concentración De Oxígeno Disuelto: Para estudiar su efecto, se obtuvieron voltamonogramas manteniendo fijas las concentraciones de NaCN en solución y variando el pH y las condiciones de aireación con burbujeo de nitrógeno hasta concentraciones de oxígeno disuelto menores a 0.05 ppm. Los diagramas correspondientes a estos voltamonogramas se presentan en la Figura 29.

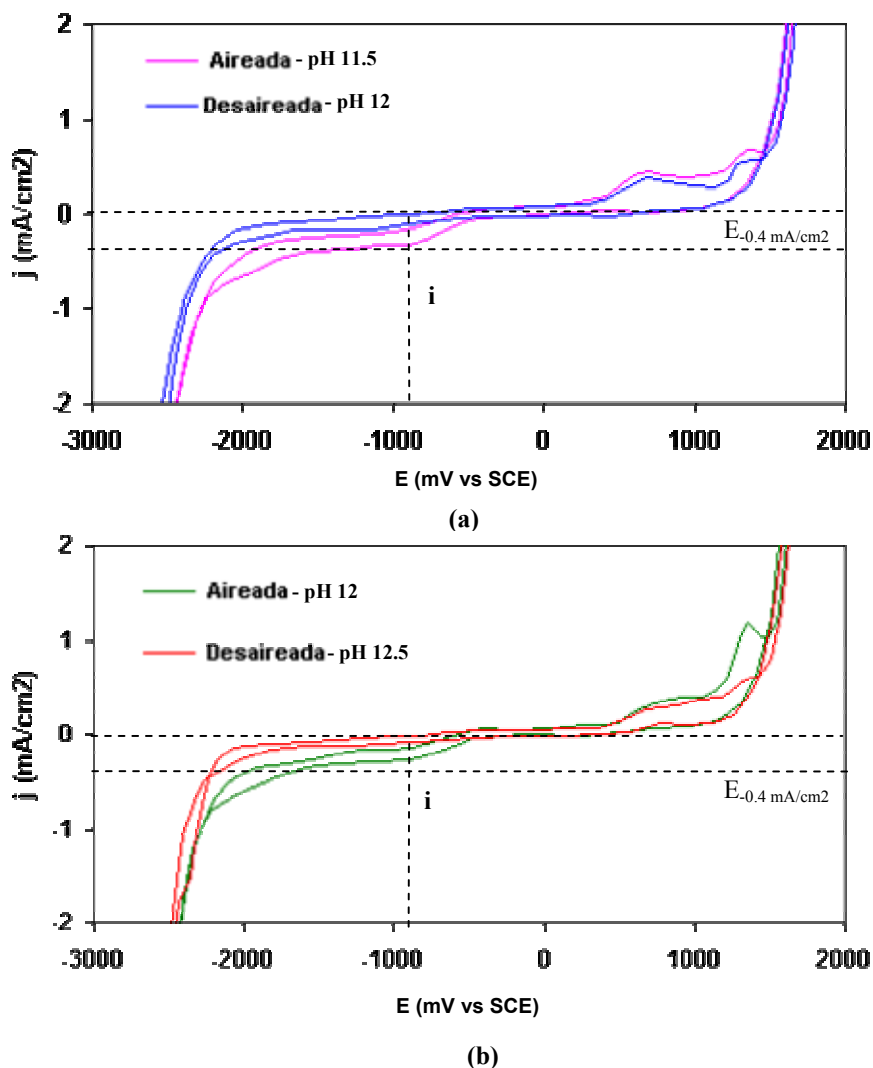


Figura 29: Voltamonogramas obtenidos para un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s en solución cianurada aireada y desaireada a concentraciones de (a) NaCN = 0.24 M, (b) NaCN = 0.61 M.

Para las dos concentraciones de NaCN, a condiciones de aireación y desaireación se observa una onda a -0.95 V vs SCE (i), mucho más pronunciada cuando la solución tiene mayor concentración de oxígeno disuelto, y valor de pH más bajo.

Si se tiene en cuenta lo expuesto anteriormente en el análisis del efecto del pH y la concentración de cianuro, la onda presente puede asociarse a la adsorción de cianuro sobre la superficie del electrodo con un efecto combinado de la desaireación y el pH, pues es sabido a partir de la experimentación que al desairearse una solución el pH se incrementa por disminución del oxígeno disuelto en el agua, y por reducción de la misma en H_2 y OH^- , según la reacción:



En conclusión, se observa que independiente de la concentración de cianuro en solución, cuando el pH de la solución es menor (soluciones aireadas) la corriente asociada a la onda en -0.95 V vs SCE es más importante que a pH's mayores (soluciones desaireadas), de modo que puede estar ocurriendo una competición entre los iones cianuro e hidroxil al adsorberse sobre la superficie del electrodo a pH's mayores, y a bajas concentraciones de oxígeno disuelto.

Si se observan las curvas correspondientes a las soluciones aireadas, el potencial $E_{-0.4 \text{ mA/cm}^2}$ es igual a -1.27 V vs SCE, para la solución con concentración de cianuro 0.24 M, mientras que para la solución 0.61 M dicho valor es -1.72 V vs SCE, lo que indica que a mayor concentración de cianuro en solución la reducción del medio electrolítico ocurre a potenciales más negativos. Ahora, teniendo en cuenta el comportamiento de las soluciones desaireadas, puede verse que para los potenciales mencionados anteriormente las densidades de corriente capacitivas correspondientes son menores que aquellas dadas para las soluciones aireadas, siendo de aproximadamente -0.15 mA/cm^2 , y comportándose de la misma forma que las curvas obtenidas para las soluciones aireadas en función del incremento de la concentración de cianuro. El efecto de la concentración de oxígeno disuelto puede ser más importante que el mismo pH, pues afecta los procesos adsorptivos sobre la superficie del metal cementante.

6.2. ELECTROQUÍMICA DEL COBRE EN SOLUCIÓN CIANURADA

6.2.1. Comportamiento Voltamperométrico Del Cobre En Solución De Cianuro: El estudio se realizó sobre soluciones obtenidas por disolución de cobre en 0.1, 0.24 y 0.61 M de NaCN, variando las concentraciones de Cu'(I) en solución según cada concentración de cianuro, a diferentes pH's y sobre condiciones de aireación y desaireación. Se obtuvieron los voltamonogramas correspondientes a las Figuras 30, 31 y 32 donde pueden apreciarse los comportamientos de reducción-oxidación de las especies de cobre.

De los voltamonogramas correspondientes a las soluciones de concentración 0.1, 0.24 y 0.61 M de NaCN (Figuras 30, 31 y 32) puede observarse en el barrido directo la diferencia en el comportamiento de las curvas hacia potenciales de reducción. Para todas las concentraciones de Cu'(I) en solución, los potenciales correspondientes a la reducción del agua se mueven hacia potenciales más negativos en comparación a los potenciales determinados para soluciones cianuradas libres de iones metálicos, cuyos valores fueron dados anteriormente y se establecieron como aproximados y menores que -1.6 V vs SCE.

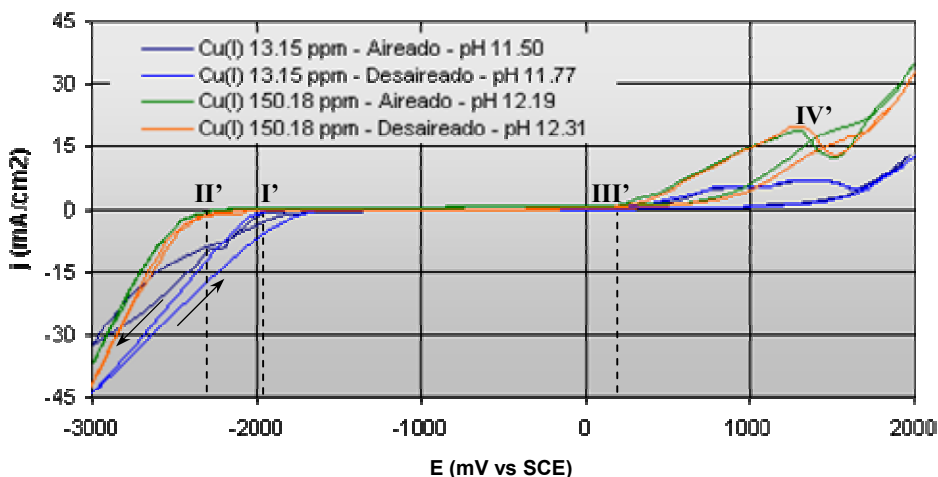


Figura 30: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.1 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Cu(I) 13.15 y 150.18 ppm, aireadas y desaireadas, a diferentes pH's.

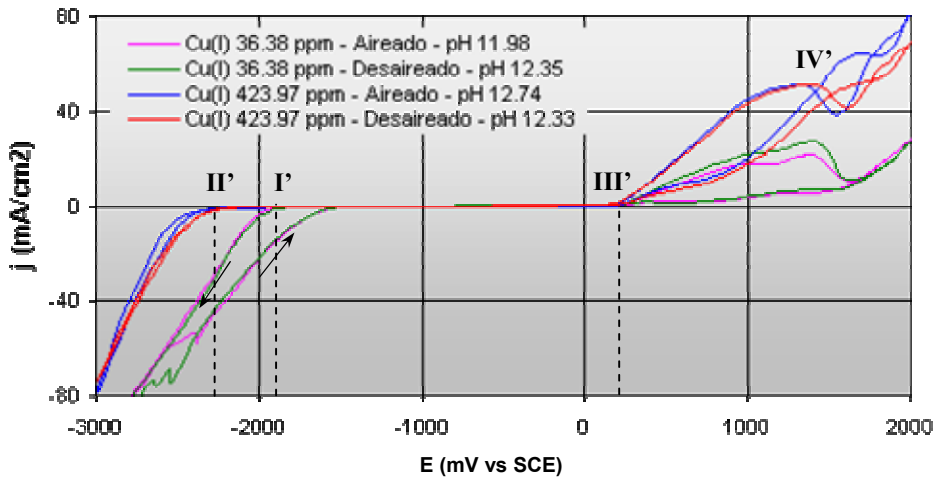


Figura 31: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.24 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Cu(I) 36.38 y 423.97 ppm, aireadas y desaireadas a diferentes pH's.

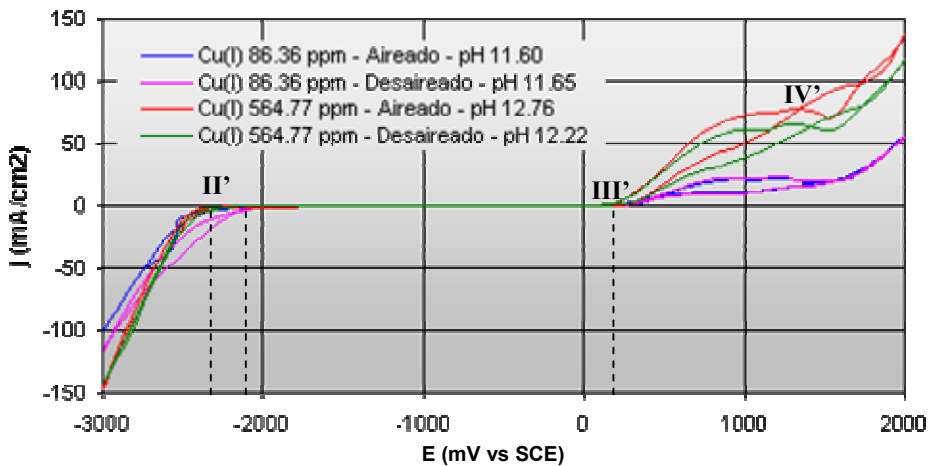


Figura 32: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.61 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Cu(I) 86.36 y 564.77 ppm, aireadas y desaireadas a diferentes pH's.

Puede identificarse el efecto del Cu^{I} en solución de cianuro sobre la modificación de las densidades de corriente capacitivas, las cuales se vuelven más negativas e importantes a medida que las concentraciones de cianuro en solución se incrementan; obteniéndose para cada concentración de cianuro 0.1 , 0.24 y 0.61 M, densidades de corriente iguales o menores que -30 mA/cm^2 , -80 mA/cm^2 y -100 mA/cm^2 , respectivamente.

Este comportamiento indica que los fenómenos de reducción requieren valores de potencial más negativos cuando la concentración de las especies metálicas cianuradas se incrementan; de modo que para este caso se puedan dar las reacciones de reducción de complejos metálicos de Cu'(I) a Cu(0), según la siguiente ecuación:



Este efecto pronunciado sobre las densidades de corriente capacitivas a medida que se incrementan tanto las concentraciones de cianuro como las de los iones metálicos de Cu'(I), se debe específicamente a la competencia entre los iones cianuro libres CN⁻ y las especies de Cu'(I) (complejos cianurado Cu(CN)₄³⁻) al adsorberse sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo.

Si se observan las curvas correspondientes a las Figura 30 y 31 para concentraciones de Cu'(I), 13.15 ppm y 36.38 ppm, relativamente cercanas y variando la concentración de cianuro, puede verse que el potencial al cual comienza a declinar la curva, es aproximadamente igual a -1.953 y -1.885 V vs SCE (Punto I' en las curvas), respectivamente; mostrando un comportamiento similar a bajas concentraciones de especie metálica en solución. Dicho comportamiento es diferente cuando las concentraciones de especies de cobre en solución son mayores a pesar de las diferencias en concentración de cianuro; ocurriendo la reducción del Cu'(I) sobre el electrodo de carbón vítreo a potenciales más negativos que -2.36 V vs SCE (Punto II' en las curvas de las Figuras 29, 30 y 31), con valores incluso mayores a los encontrados por otros investigadores⁽³⁸⁾, los cuales propusieron potenciales cercanos a -2.2 V vs SCE.

Para el estudio del comportamiento del Cu'(I) y la observación del potencial al cual la curva declina hacia las densidades de corriente de reducción, no se tiene en cuenta el potencial E_{-0.4 mA/cm²}, por ser un valor tan pequeño. Además, las curvas correspondientes a la reducción del agua se mueven a potenciales mas negativos declinando en valores de

densidad de corriente mucho menores que el valor tomado como parámetro de comparación.

Respecto a la concentración de oxígeno disuelto en solución se observa que las densidades de corrientes capacitivas correspondientes a la reducción son más importantes cuando las soluciones han sido desaireadas, requiriéndose mayores sobrepotenciales para que la reducción se complete. Esto se debe quizá a la fuerte competición entre los iones cianuro libre y los complejos cianurados de cobre al adsorberse sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo. A partir de esta respuesta puede concluirse que cuando el cianuro está presente en altas concentraciones en una solución o efluente de recuperación, los requerimientos para que la reducción del complejo se complete van a ser mucho mayores pues se va a dificultar la adsorción del complejo metálico cianurado sobre la superficie del metal cementante al competir con los iones cianuro libre. Esto ocasiona además mayor disolución del metal cementante y pérdidas por exceso de cianuro.

Durante el barrido inverso, al alcanzarse potenciales cercanos y mayores a 0.1 V vs SCE (Punto III' en las curvas) se observa un aumento de las densidades de corriente a medida que el potencial de barrido se incrementa, alcanzándose un valor máximo que corresponde al potencial y a la densidad de corriente asociados con la oxidación del Cu recientemente reducido. Los valores de densidad de corriente a un mismo potencial, comienzan a incrementarse primero en las curvas correspondientes a las soluciones con mayores concentraciones de cobre, aproximadamente a valores de 0.14 V vs SCE, mientras que para las soluciones con bajas concentraciones de cobre las corrientes de oxidación comienzan a incrementarse a potenciales más positivos, cercanos a 0.18 V vs SCE. El hecho de que los picos de corrientes de oxidación sean mucho más altos en las curvas de mayor concentración de cobre es un indicativo de que durante el barrido directo ocurrió la deposición efectiva del cobre sobre el electrodo de carbón vítreo GCE, evidenciando mayores corrientes de oxidación del cobre recientemente reducido, a un mismo valor de potencial cercano a 1.3 V vs SCE.

Ahora, el hecho que las curvas del barrido inverso corten a las de barrido directo en potenciales mayores o iguales a 1.4 V vs SCE (Punto IV' en la curva) puede indicar que está ocurriendo un cambio en la interface electrodo de carbón vítreo GCE-solución, al desprenderse por completo el Cu reducido y pasar nuevamente a la solución, oxidado como complejo de cianuro. Es importante destacar que los potenciales correspondientes a este fenómeno son mayores para las soluciones desaireadas que para las aireadas, con menores densidades de corriente asociadas. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que la ausencia de oxígeno disuelto en solución ofrece como requerimiento valores mayores de potenciales para que la oxidación proceda completamente. Por otra parte, la estabilización de la curva observada desde potenciales comprendidos entre 1.1 y 1.4 V vs SCE anteriores al corte, puede deberse a la formación de CuCN_{ads} adsorbido antes de ocurrir el paso hacia el seno de la solución como $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

Debe tenerse en cuenta que el incremento en la altura de los picos de oxidación a medida que la concentración de cianuro libre en solución se aumenta, se debe tanto a la oxidación del cobre recientemente reducido, como a la oxidación del CN^- en forma de CNO^- , a pH's mayores de 11.5. Es lógico que en todos los casos, las densidades de corriente correspondientes a la oxidación se incrementen a medida que las concentraciones de Cu^{I} en solución aumenten.

Las características de cada solución ensayada y las variaciones en el pH al final de cada prueba electroquímica se observan en la Tabla 9. En dicha tabla pueden observarse las modificaciones del pH luego de realizadas las pruebas voltamétricas, los cuales corresponden a cambios en la interface electrodo de carbón vítreo-solución, debidos a la reducción del agua y el oxígeno.

Tabla 9: Condiciones y características de las soluciones cianuradas de Cu'(I) utilizadas en los ensayos electroquímicos.

Curva-Figura	[NaCN] M	[Cu'(I)] ppm	Aireación	pH _{inicial}	pH _{final}
30(a)	0.1	13.15	Aireada	11.50	11.56
30(b)	0.1	13.15	Desaireada	11.77	11.66
30(c)	0.1	150.18	Aireada	12.19	12.26
30(d)	0.1	150.18	Desaireada	12.31	12.25
31(a)	0.24	36.38	Aireada	11.98	11.92
31(b)	0.24	36.38	Desaireada	12.35	12.26
31(c)	0.24	423.97	Aireada	12.74	12.67
31(d)	0.24	423.97	Desaireada	12.33	12.29
32(a)	0.61	86.36	Aireada	11.96	11.95
32(b)	0.61	86.36	Desaireada	11.65	11.64
32(c)	0.61	564.77	Aireada	12.76	12.65
32(d)	0.61	564.77	Desaireada	12.22	12.24

6.3. ELECTROQUÍMICA DE LA PLATA EN SOLUCIÓN CIANURADA

6.3.1. Comportamiento Voltamperométrico De La Plata En Solución De Cianuro: El estudio se llevó a cabo sobre soluciones cianuradas a las tres concentraciones dadas (0.1, 0.24 y 0.61 M) y bajo diferentes concentraciones de Ag'(I), pH's y aireación-desaireación, según se describe en cada una de las figuras 33 a 35. La plata fue disuelta del mismo modo que el cobre a condiciones similares a las obtenidas para un efluente de pulimento químico de joyas de plata. Para este estudio no se tuvieron en cuenta impurezas metálicas.

Los voltamonogramas obtenidos tuvieron que ser amplificados para observar más claramente el efecto de las concentraciones de plata en solución, y por supuesto, del cianuro y el pH. De este modo, fue necesario delimitar los valores de densidad de corriente en la dirección de barrido directo. Los cambios de pH observados al final de cada ensayo electroquímico sobre cada una de las soluciones y las características de éstas, se observan en la Tabla 10.

Tabla 10: Condiciones y características de las soluciones cianuradas de Ag⁺(I) utilizadas en los ensayos electroquímicos

Curva-Figura	[NaCN] M	[Ag ⁺ (I)] ppm	Aireación	pH _{inicial}	pH _{final}
33(a)	0.1	12.08	Aireada	11.22	11.30
33(a')	0.1	12.08	Desaireada	11.39	11.30
33(b)	0.1	112.11	Aireada	11.16	11.20
33(b')	0.1	112.11	Desaireada	11.52	11.48
34(a)	0.24	55.22	Aireada	11.42	11.44
34(a')	0.24	55.22	Desaireada	11.81	11.72
34(b)	0.24	341.15	Aireada	11.13	11.19
34(b')	0.24	341.15	Desaireada	11.81	11.76
35(a)	0.61	163.42	Aireada	11.67	11.72
35(a')	0.61	163.42	Desaireada	11.83	11.80
35(b)	0.61	476.88	Aireada	11.99	12.01
35(b')	0.61	476.88	Desaireada	12.07	12.05

Si se observan las curvas obtenidas para la reducción de complejos metálicos de plata desde soluciones cianuradas, mostradas en las Figuras 33, 34 y 35, y se comparan con las curvas obtenidas durante el estudio voltamperométrico de las soluciones cianuradas libres de iones metálicos y de las soluciones de cobre, puede identificarse como durante el barrido directo la reducción del agua se mueve hacia potenciales menos negativos, respecto a los potenciales dados para los casos anteriormente mencionados. Puede observarse además, que para todas las concentraciones de plata y cianuro en solución, se da un incremento en la densidad de corriente en comparación con las densidades correspondientes a la reducción del agua en soluciones libres de iones metálicos. Este incremento en la densidad de corriente es consecuencia de la reducción simultánea de los iones de plata Ag⁺(I) y el agua.

Por otra parte, a medida que la concentración de cianuro en solución se incrementa, la onda correspondiente a la adsorción del cianuro libre sobre la superficie del carbón vítreo es más importante, ocurriendo ésta a potenciales cercanos y más negativos que -0.65 V vs SCE.

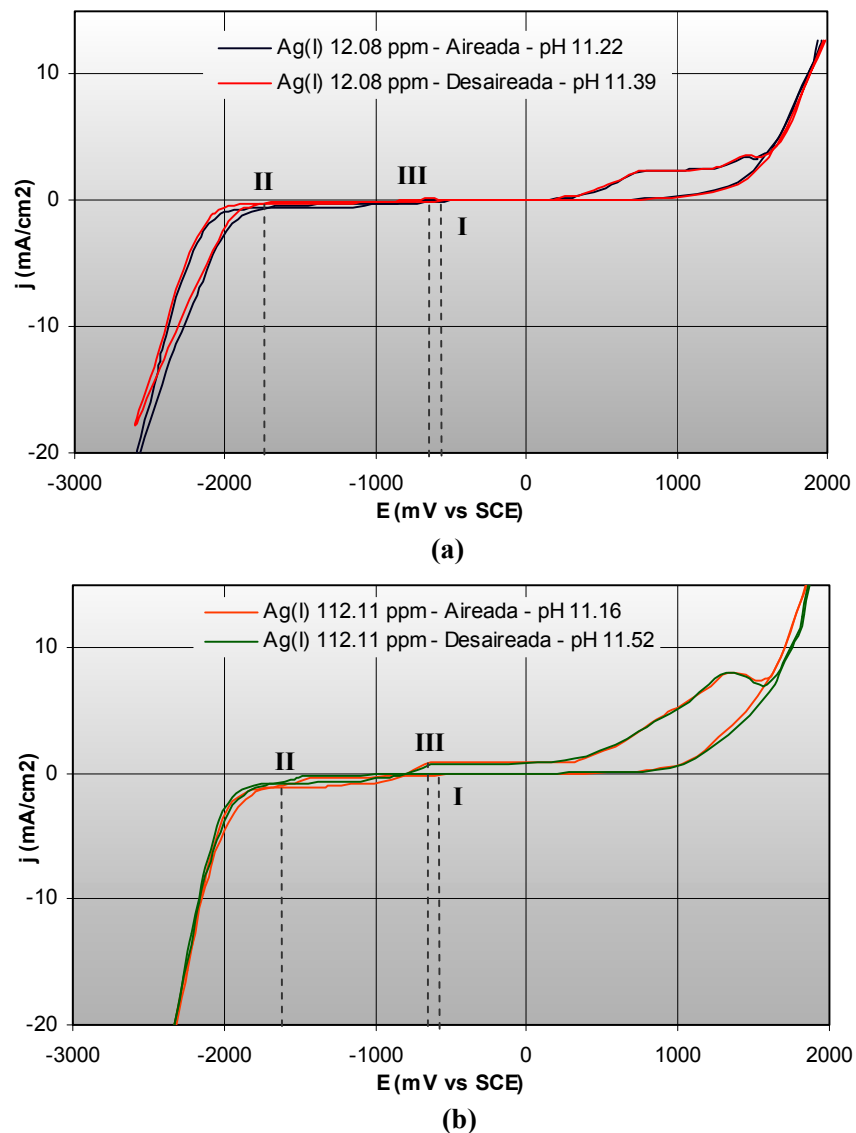


Figura 33: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.1 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Ag(I); (a) 12.08 ppm, (b) 112.11 ppm, aireadas y desaireadas, a pH's diferentes.

Si se observa la Figura 33, puede decirse que la onda de adsorción de cianuro es restringida quizá por la presencia de los complejos cianurados de plata $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$, los cuales compiten con el cianuro libre para adsorberse sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, en los dos casos donde la concentración de cianuro es constante y lo que varía es la concentración de $\text{Ag}^+(\text{I})$, la concentración de esta especie metálica no es la suficiente para suprimir dicho efecto, observándose una pequeña onda de adsorción a un potencial de -0.669 V vs SCE

(Punto **I**) con una densidad de corriente igual a -0.15 mA/cm^2 . Esta onda corresponderá al cianuro libre adsorbido sobre la superficie del carbón vítreo, el cual es suficiente para que la reducción del complejo $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ a plata metálica pueda ocurrir. Si se continúa el barrido directo puede observarse una pequeña onda a potenciales más negativos que -1.55 V vs SCE (Punto **II**) la cual podría atribuirse a la adsorción del complejo cianurado de plata, ocurriendo tal fenómeno a potenciales menos negativos en las curvas correspondientes a las soluciones de mayor concentración de $\text{Ag}^+(\text{I})$ (Figura 33(b)), que en las correspondientes a menor concentración (Figura 33(a)). Dicho comportamiento no es el esperado puesto que en investigaciones anteriores⁽⁴⁹⁾ se encontró que a bajas concentraciones de $\text{Ag}^+(\text{I})$ la reducción de la plata no involucra especies adsorbidas. En este caso aunque la onda encontrada evidencia un comportamiento afectado por la adsorción, un estudio cronoamperométrico realizado en este mismo trabajo demostró la ausencia de especies adsorbidas de plata durante la reducción de este complejo, tal y como podrá observarse más adelante.

Teniendo en cuenta la concentración de $\text{Ag}(\text{I})$ en solución, la densidad de corriente de reducción la cual ocurre a potenciales menos negativos que en las soluciones libres de iones metálicos y soluciones de cobre, es enmascarada por la corriente capacitiva y por la reducción del agua cuando la concentración de complejo $\text{Ag}^+(\text{I})$ es baja. Sin embargo, es posible corroborar la dependencia del comportamiento de la curva de reducción con el incremento de la concentración de plata si se observa como las curvas correspondientes a la menor concentración de plata (Figura 33(a)) declinan a potenciales más negativos (entre -2.01 y -2.0 V vs SCE) que aquellas donde la concentración de plata se incrementó (Figura 33(b)), moviéndose el potencial hacia valores menos negativos (entre -1.72 y -1.70 V vs SCE) y manifestándose en el primer caso un comportamiento de las curvas (Figura 33(a)) muy similar al presentado por la solución cianurada libre de iones metálicos (Figura 26(a)).

Durante el barrido inverso, y a pesar de la muy baja concentración de $\text{Ag}^+(\text{I})$ en solución, pudo confirmarse la reducción y deposición del complejo metálico de plata $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ a plata metálica al observarse un pico a potenciales cercanos a -0.71 V vs SCE con densidad

de corriente 0.032 mA/cm^2 , correspondiente a la oxidación de la plata recientemente reducida en las soluciones con contenidos de 12.08 ppm de $\text{Ag}^+(\text{I})$ y a potenciales cercanos a -0.63 V vs SCE para las soluciones con 112.11 ppm, y una densidad de corriente correspondiente e igual a 0.84 mA/cm^2 . Los valores de densidad de corriente obtenidos indican que la magnitud del pico de oxidación depende de la concentración de plata metálica reducida y esta a su vez de la concentración de complejo metálico cianurado en solución; hecho que se comprobará en las figuras posteriores correspondientes a la mayor concentración de cianuro y $\text{Ag}^+(\text{I})$. En las curvas, los potenciales y corrientes asociados a este comportamiento se denotan por el pico **III**.

En los voltamonogramas obtenidos para la plata en solución cianurada con contenidos de NaCN de 0.24M (Figura 34), se observa un comportamiento muy similar al estudiado para el caso donde la concentración de NaCN era 0.1 M. Sin embargo, se evidencia que al incrementarse la concentración de $\text{Ag}^+(\text{I})$ en solución, la adsorción media a potenciales cercanos a -0.75 V y -0.73 vs SCE es menos favorable para las curvas de la Figuras 34(b) que para las de la Figura 34(a), con densidades de corriente iguales a -0.11 y -0.21 mA/cm^2 , respectivamente. Esto es debido quizá a la competencia entre los iones cianurados de plata y los iones cianuro libre. Además, se observa que dicha onda es más importante en soluciones aireadas a bajo pH, confirmando lo dicho anteriormente en cuanto al efecto de la competición de iones cianuro libre e hidroxil al adsorberse en la superficie del electrodo de carbón vítreo GCE.

De aquí en adelante se observará que las ondas correspondientes a la adsorción **I'** y **II'** ocurrirán para las diferentes concentraciones de cianuro y $\text{Ag}^+(\text{I})$ en valores muy aproximados de potencial e iguales para todos los casos a -0.75 y -1.6 V vs SCE , respectivamente, variando únicamente las densidades de corriente correspondientes a dichos comportamientos.

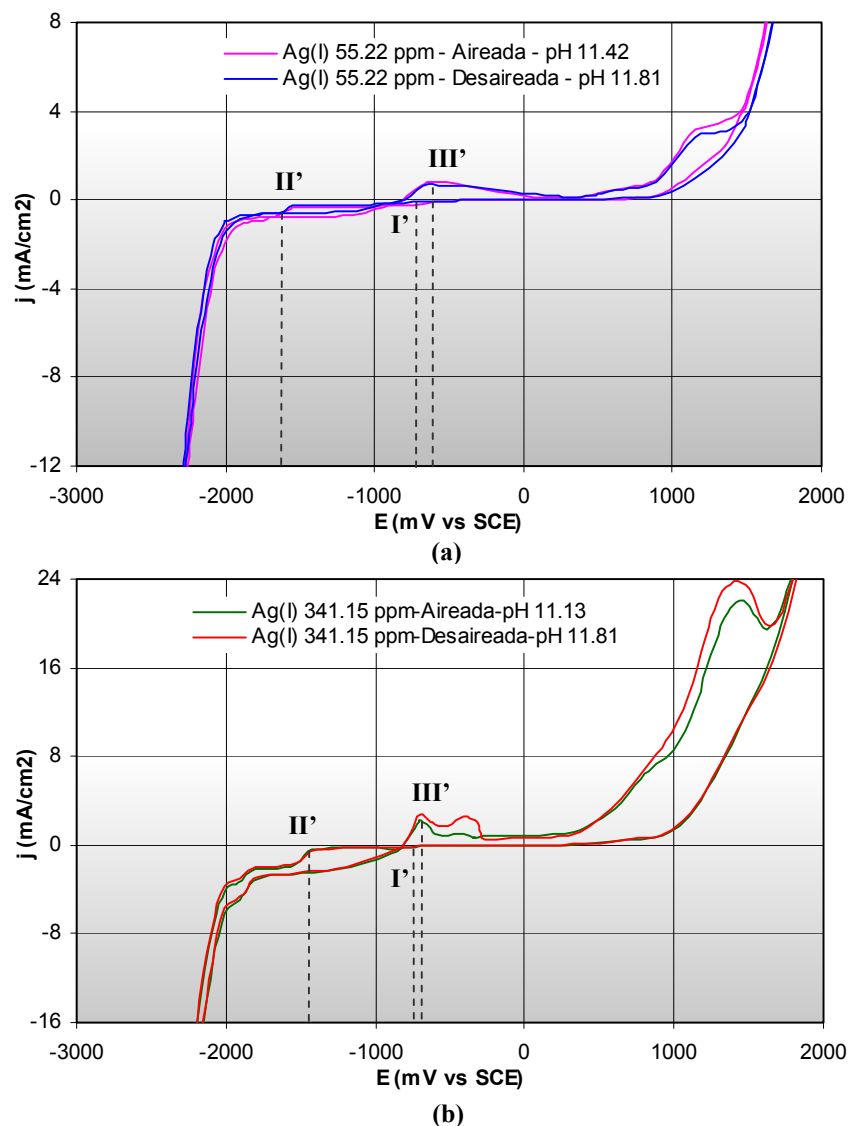


Figura 34: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.24 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Ag(I); (a) 55.22 ppm, (b) 341.15 ppm, aireadas y desaireadas, a pH's diferentes.

Es posible que la onda II', para altas concentraciones de Ag'(I), corresponda a las condiciones de potencial y densidad de corriente asociadas con la reducción faradéica de la plata, pues en investigaciones anteriores⁽⁴⁹⁾ se encontró que ésta puede ocurrir a potenciales cercanos a -1.4 V vs SCE. Sin embargo, dicho valor puede corresponder al potencial al cual ocurre la reducción del agua en presencia de iones cianurados de plata, teniendo en

cuenta que dichas especies metálicas catalizan la reducción del agua hacia potenciales menos negativos. La reacción correspondiente a la reducción de $Ag^+(I)$ a $Ag(0)$ es:



Reacción que según el análisis termodinámico realizado a las condiciones de precipitación corresponderá a un valor de potencial cercano a -1.2 y -1.4 V vs SCE, el cual se verifica aproximadamente a partir de los resultados obtenidos electroquímicamente. Por otra parte y analizando el barrido inverso, el hecho de que la curva regrese por debajo de la curva de barrido directo y la corte en potenciales de -0.9 V vs SCE siguiendo hacia densidades de corriente mayores, es representativo de una interface modificada por la presencia de plata depositada. Es importante destacar que durante este barrido apareció un pico a un potencial cercano a -0.712 V vs SCE (Punto III' en las curvas de la Figura 34) representativo de la oxidación de la plata recientemente reducida, confirmando la existencia de un depósito de dicho metal sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo. Este pico de oxidación se dio a potenciales más positivos y a densidades de corrientes asociadas mucho más altas a medida que la concentración de $Ag^+(I)$ en solución fue incrementada. Esto quiere decir que para obtener densidades de corriente grandes se requieren potenciales más altos para la disolución de la plata depositada, dependiendo efectivamente de la concentración de especie metálica en solución y no tanto de la concentración de cianuro en solución.

Si se observan los voltamonogramas de las Figuras 33(b) y 34(b) de composición $Ag^+(I)$ 112.11 ppm y 341.15 ppm, respectivamente y se comparan con los voltamonogramas obtenidos a concentración de 0.61M de NaCN (Figuras 35(a) y 35(b)) con composiciones de $Ag^+(I)$ cercanas a las ya analizadas y cuyos valores son de 163.42 ppm y 476.88 ppm; se tiene que los picos correspondientes a la oxidación se encuentran a valores de densidad de corriente muy cercanos, dándose dicho comportamiento independientemente de la concentración de CN^- en solución. A pesar de la cercanía en los valores de las densidades de corriente de oxidación se confirma lo anteriormente descrito respecto a los potenciales

de oxidación, que son más altos cuando la concentración de la especie metálica depositada es mayor.

Para confirmar el efecto de la concentración de cianuro sobre la reducción de los complejos metálicos de plata, se prepararon soluciones 0.61 M de NaCN, variando la composición la concentración de $\text{Ag}^+(\text{I})$, y se obtuvieron los voltamonogramas de la Figura 35.

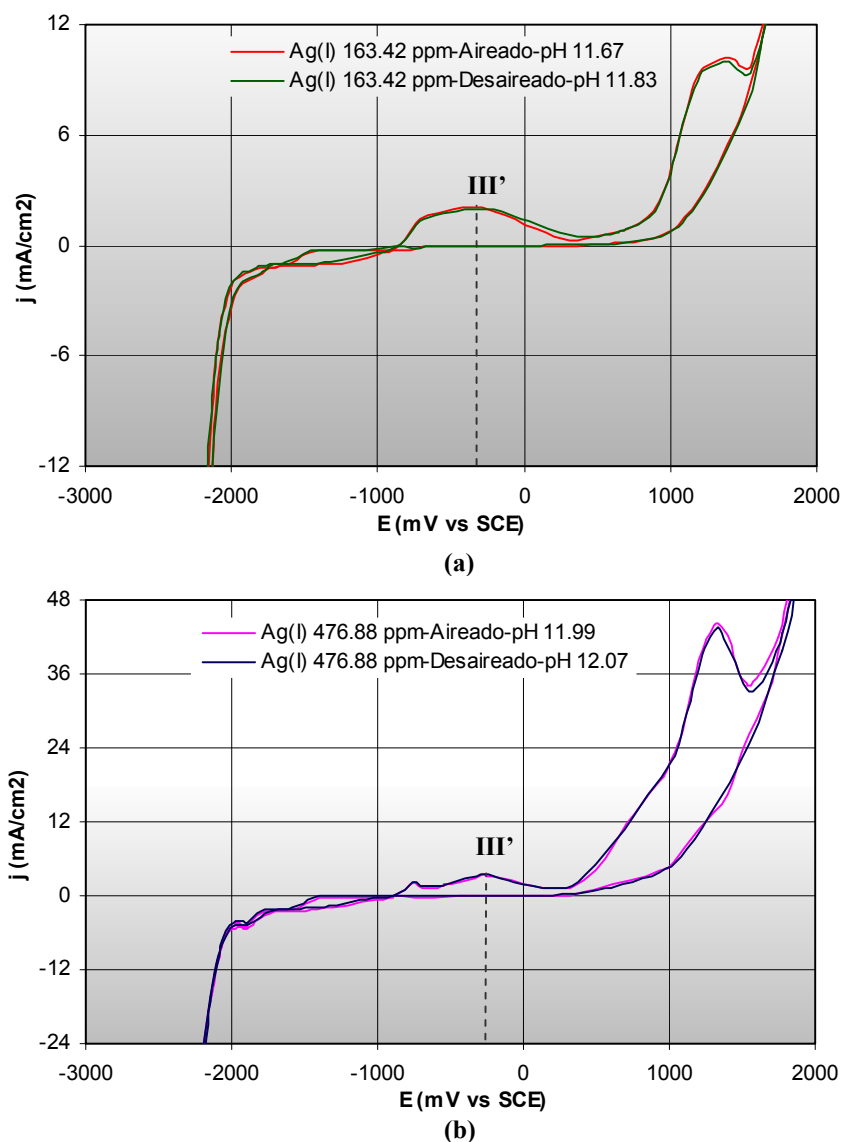


Figura 35: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.61 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de $\text{Ag}(\text{I})$; (a) 163.42 ppm, (b) 476.88 ppm, aireadas y desaireadas, a pH's diferentes.

A mayor concentración de cianuro a bajas y altas concentraciones de plata el efecto sobre las curvas tanto de adsorción, como de reducción y oxidación es mucho más marcado cuando la concentración de $\text{Ag}^+(\text{I})$ es mas alta (Figura 35(b)) pues los picos tanto de reducción como de oxidación se manifiestan a densidades de corriente mucho mayores a las de los picos correspondientes a las curvas de la Figura 35(a), tanto negativa como positivamente. Sin embargo, a excepción de los potenciales de reducción, los potenciales correspondientes a la oxidación de la plata metálica se mueven hacia valores más positivos que aquellos encontrados cuando las concentraciones de cianuro en solución son menores.

En todos los casos y para las tres concentraciones de cianuro en solución se observa un pico de densidad de corriente a potenciales mayores que 1.3 V vs SCE, el cual corresponde a la oxidación del CN^- libre, evidenciándose más positivo a medida que la concentración de cianuro en solución se incrementa.

6.4. ELECTROQUÍMICA DEL ORO EN SOLUCIÓN CIANURADA

6.4.1. Comportamiento Voltamperométrico Del Oro En Solución De Cianuro Proveniente Del Pulimento Químico De Oro: El comportamiento voltamperométrico del oro en solución cianurada debe estudiarse teniendo en cuenta la influencia de las diferentes variables como concentración de cianuro, cambios en el pH y la presencia de otras especies electroactivas tales como plata y cobre en la solución.

Para el presente estudio se realizó experimentación variando las concentraciones de las especies metálicas y el cianuro a las condiciones en que se presentan los vertimientos procedentes del pulimento químico de joyas de oro de 18 y de 24 kilates. Inicialmente se compara el comportamiento electroquímico de la solución cianurada con bajas concentraciones de $\text{Au}(\text{I})$ del orden de 10^{-5} M, y concentraciones muy pequeñas de $\text{Ag}(\text{I})$ y de $\text{Cu}(\text{I})$ del orden de 10^{-6} y 10^{-7} M; esto con el fin de observar la influencia del $\text{Au}(\text{I})$ disuelto en solución con respecto a la solución libre de iones metálicos. Mas adelante se

estudia la influencia del Cu(I) y de la Ag(I) sobre la reducción del Au(I), tanto independientemente como en conjunto.

6.4.1.1. Influencia De La Concentración De Cianuro Sobre La Reducción Del Au(I):

Para observar el efecto de la concentración de cianuro se construyeron voltamonogramas comparativos variando las concentraciones de cianuro en solución y manteniendo las concentraciones de Au(I) aproximadamente iguales. Puesto que las soluciones se obtuvieron disolviendo láminas de oro de 24 kilates, fue imposible descartar la presencia de Cu(I) y Ag(I) en la solución. Sin embargo las concentraciones de éstas especies metálicas son prácticamente despreciables. Las curvas obtenidas se observan en la Figura 36.

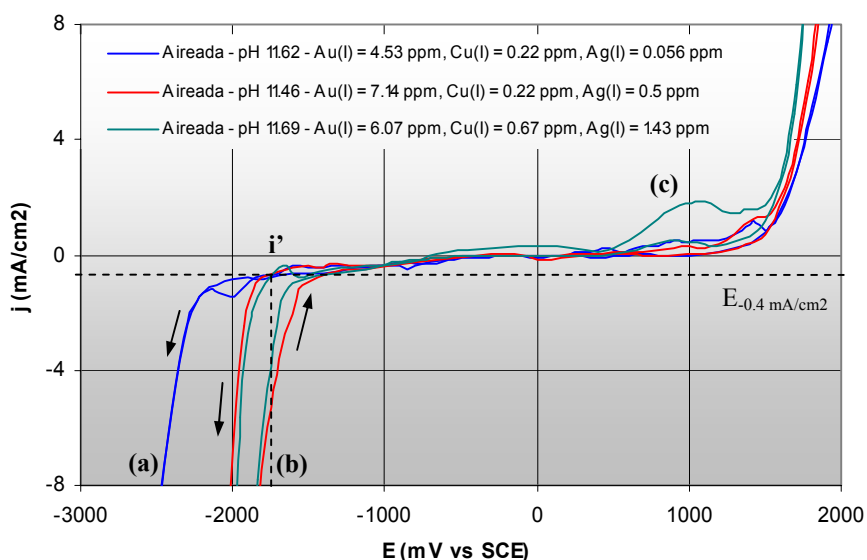


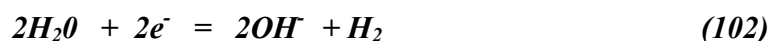
Figura 36: Voltamonogramas obtenidos para soluciones (a) 0.1 M, (b) 0.24 M y (c) 0.61 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, con concentraciones de Au(I), Cu(I) y Ag(I) similares.

Si se comparan las curvas de la Figura 36 con las curvas de la Figura 25 obtenidas para el comportamiento de soluciones cianuradas 0.1, 0.24 y 0.61 M a pH 11 libres de iones metálicos, se observa que para el valor de potencial de referencia $E_{-0.4 \text{ mA/cm}^2}$ la presencia de especies iónicas de Au(I) en solución modifica las densidades de corriente correspondientes a la reducción del agua hacia potenciales más negativos. Dichos valores de densidad de

corriente son iguales ó menores que -1.7 mA/cm^2 (Punto i'), en comparación con los de la Figura 25 que son iguales a -1.6 mA/cm^2 . Esto quiere decir que la presencia de oro metálico en solución puede desviar el proceso de reducción del agua sobre el carbón vítreo hacia potenciales más negativos.

Por otra parte, se observa que a medida que la concentración de cianuro se incrementa, las densidades de corriente correspondientes a la reducción del agua se vuelven menos negativas, indicando que la adsorción del complejo cianurado de oro $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre el carbón vítreo fue disminuyendo al tener que competir con mayor cantidad de CN^- libres que también buscan ser adsorbidos sobre la superficie.

El hecho que durante el barrido inverso la curva corte a la curva correspondiente al barrido directo es un indicativo de que está ocurriendo una modificación en la interface electrodo-solución, debido a la presencia de una especie metálica ya sea adsorbida o reducida sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo. En este caso dicha especie es el $\text{Au}(\text{I})$ adsorbido, puesto que debido a la baja concentración de $\text{Au}(\text{I})$ en la solución cianurada, la densidad de corriente catódica obtenida se atribuye directamente a la reducción del agua, y en menor proporción a la posibilidad de que haya ocurrido la deposición del oro metálico. Una evidencia de dicho fenómeno, puede observarse en el cambio de los valores de pH al ocurrir la reducción, el cual se ve incrementado, según la reacción:



Los valores de pH finalizados cada uno de los ensayos electroquímicos para soluciones cianuradas de oro con contenidos de cobre y plata se observan en la Tabla 11.

Tabla 11: Condiciones y características de las soluciones cianuradas de Au'(I) con contenidos de Cu'(I) y Ag'(I) utilizadas en los ensayos electroquímicos

Curva-Figura	[NaCN] M	[Au'(I)] ppm	[Cu'(I)] ppm	[Ag'(I)] ppm	Aireación	pH _{inicial}	pH _{final}
36(a)	0.1	4.53	0.22	0.056	Aireada	11.62	11.60
36(b)	0.24	7.14	0.22	0.5	Aireada	11.46	11.48
36(c)	0.61	6.07	0.67	1.43	Aireada	11.69	11.71
37(a)	0.24	-	423.97	-	Aireada	12.74	12.67
37(b) y 39(c)	0.24	-	-	55.22	Aireada	11.42	11.44
37(c)	0.24	405.51	103.25	86.78	Aireada	11.62	11.69
38(a)	0.1	17.01	2.35	2.9	Aireada	11.19	11.24
38(b)	0.1	118.73	4.06	30.44	Aireada	12.28	12.25
38(c)	0.1	214.33	131.41	6.82	Aireada	10.81	10.89
38(d)	0.1	-	-	12.08	Aireada	11.22	11.30
39(a)	0.24	405.51	103.25	86.78	Aireada	11.62	11.69
39(b)	0.24	960.33	20.19	4.57	Aireada	11.17	11.25
40(a)	0.6	33.99	5.39	6.65	Aireada	11.60	11.58
40(b)	0.6	690.42	141.97	126.24	Aireada	12.34	12.35
40(c)	0.6	1273.2	28.63	4.46	Aireada	11.72	11.76
40(d)	0.6	-	-	163.42	Aireada	11.67	11.72

En anteriores investigaciones⁽³⁹⁾, se determinó que para concentraciones de Au(I) en solución pequeñas e iguales a 20 ppm y 0.5 M de NaCN, existe un rango de potencial (entre -1,05 V vs SCE y -0.4 V vs SCE), en el cual durante el barrido inverso la curva presenta una densidad de corriente asociada constante. Este comportamiento sugiere la formación de una capa pasiva que no permite la disolución del oro recientemente precipitado a las concentraciones dadas, obviamente mayores a las recientemente analizadas en el presente estudio. Este comportamiento es confirmado al observarse un incremento en el pH interfacial, tal y como fue descrito anteriormente.

6.4.1.2. Influencia De La Concentración De Cu(I) Y Ag(I) Sobre La Reducción Del Au(I): Puesto que el desarrollo experimental del presente trabajo se realizó a partir de soluciones obtenidas mediante disolución de láminas de oro de 24 y de 18 kilates que

semejaron los vertimientos procedentes del pulimento químico; dichas aleaciones aportaron a las soluciones diferentes concentraciones de Au(I), de Cu(I) y de Ag(I), siendo prácticamente imposible tener soluciones en las que solo estuviera presente el oro y el cobre, ó el oro y la plata, descartándose la restante especie metálica. Según esto, y debido a que tanto el Cu(I) como la Ag(I) tienen un efecto individual y significativo sobre el comportamiento voltamperométrico de las soluciones de Au(I); es necesario explicar dicho efecto partir de la literatura, según investigaciones realizadas⁽⁴⁹⁾.

6.4.1.2.1. Efecto Del Cu(I) Sobre La Reducción De Au(I)⁽³⁹⁾: La curva voltamperométrica obtenida durante el barrido directo para una solución cianurada que contiene iones metálicos de Au(I) y Cu(I), decae a potenciales más negativos que aquellos obtenidos en soluciones cianuradas libres de iones metálicos, y en soluciones que solo contienen Au(I) ó Cu(I). Esto quiere decir que la presencia de Cu(I) en soluciones cianuradas de Au(I) desvía el potencial de reducción del agua hacia valores más negativos que aquellos dados para las soluciones ya mencionadas. Dicho comportamiento se atribuye al hecho que tanto los iones de Au(I) como de Cu(I) involucran especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo influenciando las densidades de corriente capacitivas gracias a la competición de estas. De este modo, el potencial al cual se inicia la reducción del agua en una solución que contiene Au(I) y Cu(I) es aproximadamente igual a -1.728 V vs SCE, más negativo que los potenciales descritos para los casos anteriores. La literatura establece que durante el barrido inverso, pueden ocurrir dos procesos de oxidación aproximadamente a -0.9 V vs SCE y a -0.55 V vs SCE, correspondientes a la oxidación del oro recientemente reducido y a la redisolución de un codepósito Cu/Au, respectivamente.

6.4.1.2.2. Efecto Del Cu(I) Sobre La Reducción De Ag(I)⁽⁴⁹⁾: La presencia de Cu(I) en una solución cianurada que contiene iones metálicos de Ag(I), cambia la evolución de hidrógeno, es decir la reducción del agua hacia potenciales más negativos que los obtenidos para soluciones que solo contienen Ag(I). El efecto del cobre sobre las densidades de

corriente capacitivas es similar estando presentes o no los iones metálicos de Ag(I) en la solución ocurriendo estas a potenciales más negativos que -1.2 V vs SCE; lo cual se explica teniendo en cuenta que la reducción de la plata no involucra especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo. El Cu(I) presente permite además de observar los potenciales de reducción de los complejos cianurados de Ag(I), en un rango de -1.2 a -1.5 V vs SCE, determinar los picos de oxidación de la plata recientemente reducida a potenciales cercanos a -0.675 V vs SCE, menos negativos que los obtenidos en la presente investigación para el caso de las soluciones que solo contienen Ag(I) cuyos valores están próximos a -0.712 V vs SCE. Es importante tener en cuenta que si la densidad de corriente asociada con la oxidación del depósito formado es mayor cuando las dos especies metálicas están presentes; es posible que el depósito formado esté constituido por Cu/Ag ó que la deposición de Ag haya ocurrido masivamente durante el barrido directo.

6.4.1.2.3. Efecto De La Ag(I) Sobre La Reducción De Au(I)⁽³⁹⁾: Se encontró que la presencia de iones metálicos de Ag(I) en soluciones cianuradas que contienen Au(I) conduce las densidades de corrientes asociadas con la reducción del agua hacia potenciales menos negativos que aquellos dado para las soluciones libres de iones metálicos, con valores de potencial cercanos a -1.4 mV vs SCE, lo cual es un indicativo de que la reducción del agua sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo fue acelerada. Este comportamiento es representativo de una modificación sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, ó de la deposición de un precipitado Ag/Au el cual incrementa la reducción del agua.

6.4.1.3. Efecto De Las Especies Metálicas De Au(I), Ag(I) Y Cu(I) Sobre La Formación De Depósitos Metálicos A Partir De Soluciones Cianuradas: Para mostrar las diferencias en el comportamiento voltamperométrico de soluciones con diversos contenidos de especies metálicas, se presentan las curvas obtenidas variando las concentraciones de especies metálicas y el tipo de especie presente en solución. Esto con el fin de determinar los potenciales y densidades de corrientes asociados a la reducción y

oxidación de los diferentes depósitos metálicos. Para esto se construyeron curvas comparativas variando las concentraciones de especies metálicas y la concentración de cianuro en solución

Dando comienzo al presente análisis se obtuvo la Figura 37 donde para una concentración de 12 g/l de cianuro (0.24 M), se graficaron las curvas voltamperométricas correspondientes a la solución cianurada conteniendo los tres iones metálicos, solución cianurada de Cu(I) y solución cianurada de Ag(I).

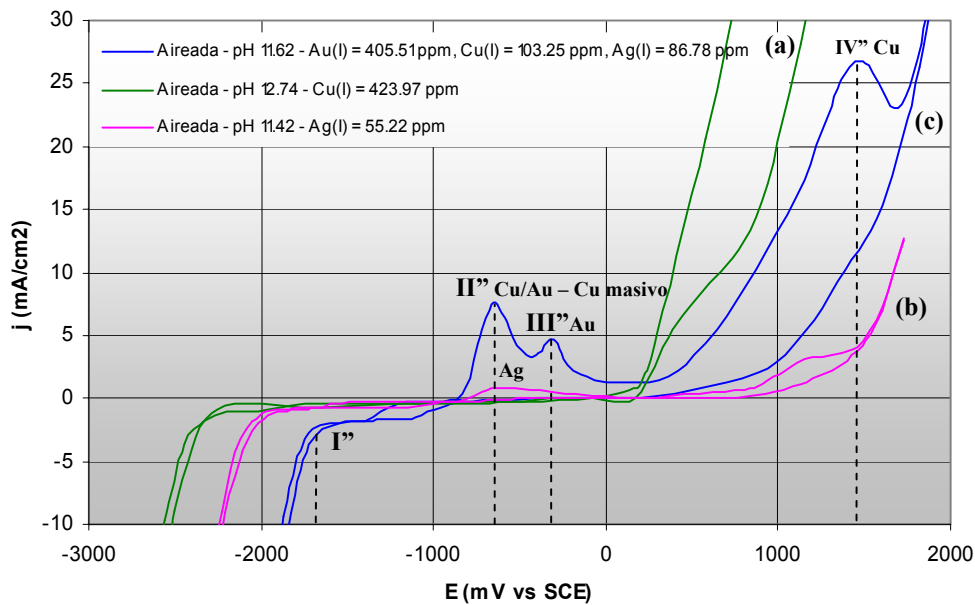


Figura 37: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.24 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, conteniendo a) Cu(I) b) Ag(I) y c) Au(I), Cu(I) y Ag(I), aireadas y a pH's cercanos.

En la Figura 37(a) correspondiente a la adsorción y reducción del Cu(I) en solución cianurada se observa lo descrito antes, en cuanto a que el Cu(I) desvía el potencial de reducción del agua hacia potenciales más negativos y cercanos a -1.7 V vs SCE, modificando la densidad de corriente capacitiva en la cual la reducción del agua comienza. Además se observa como a un potencial de -2.2 V vs SCE se inicia la reducción del complejo cianurado de cobre sobre la superficie del carbón vítreo, con densidades de

corriente más negativas que -20 mA/cm^2 . En soluciones cianuradas de Ag(I) (Figura 37(b)), se observa que la densidad de corriente capacitiva correspondiente a la reducción del agua ocurre a potenciales menos negativos que aquellos dados en soluciones cianuradas de Cu(I), con valores de potencial cercanos a -1.4 V vs SCE . Si se tiene en cuenta que la concentración de Ag(I) es baja, es posible que la densidad de corriente de reducción haya sido enmascarada por la corriente capacitiva y por la reducción del agua, es por esto que no se observa un pico asociado a la reducción del complejo de Ag(I). Sin embargo, durante el barrido inverso se pueden observar dos fenómenos; el primero a un potencial cercano a -0.867 V vs SCE y densidad de corriente igual a -1.89 mA/cm^2 donde la curva cruza a la curva correspondiente al barrido directo y continua hasta densidades de corrientes mayores, lo cual es representativo de un cambio en la interface electrodo – solución; el segundo fenómeno se observa como un pico de oxidación a -0.64 V vs SCE y 0.8 mA/cm^2 , representativo de la disolución de la plata metálica recientemente reducida sobre la superficie del electrodo.

Finalmente, si se estudia la curva correspondiente a la solución cianurada conteniendo los tres iones metálicos (Figura 37(c)), se observa un comportamiento típico de reducción faradéica del Au(I) en el cual el proceso electroquímico cambia modificándose las características del pico obtenido durante el barrido directo, y convirtiéndose el fenómeno de adsorción de las especies cianuradas de Au(I) en un fenómeno de reducción a potenciales cercanos a -1.75 V vs SCE y -3.25 mA/cm^2 de corriente asociada (Onda I''). Debe tenerse en cuenta en este caso, que tanto el Au(I) como el Cu(I) involucran especies adsorbidas AuCN y CuCN sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, lo que modifica el potencial y la corriente de reducción del agua.

Si se considera que además del Au, el Cu y la Ag pudieron haberse reducido sobre la superficie del electrodo, el barrido inverso permite identificar el tipo de depósito formado durante el barrido directo. De este modo la curva correspondiente a la Figura 37(c) evidencia durante el barrido inverso un cambio en la interface electrodo – solución al cruzar la curva de barrido directo en el mismo valor de potencial verificado para la curva de

la Figura 37(b); y la formación de dos picos correspondientes a los procesos de oxidación de las especies recientemente reducidas. El pico **II**” observado a un potencial igual a -0.64 V vs SCE y densidad de corriente asociada de 7.57 mA/cm^2 , puede atribuirse a la disolución de un codepósito Cu/Au formado durante la reducción, y el pico **III**” a un potencial de -0.308 V vs SCE y densidad de corriente de 4.69 mA/cm^2 , el cual es representativo de la oxidación del oro metálico recientemente reducido. Esta respuesta confirma los resultados encontrados por otros investigadores, al realizarse el barrido directo hasta potenciales más negativos que -2.2 V vs SCE, permitiendo la reducción del Cu(I) presente en la solución⁽³⁹⁾. Es importante destacar el efecto que tiene el Cu(I) presente en las soluciones cianuradas de Au(I) pues permite observar el proceso de oxidación del oro precipitado al modificar los procesos asociados con la pasivación.

Por otra parte, teniendo en cuenta el efecto que tiene la presencia de Cu(I) sobre la Ag(I) en solución cianurada, se observa en la Figura 37(c) que muy posiblemente el complejo de Ag(I) se redujo sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo en un valor de potencial de -1.184 V vs SCE con una densidad de corriente asociada igual a -0.37 mA/cm^2 , estando aproximadamente dentro del rango de potenciales de reducción establecidos en soluciones que solo contienen Ag(I). Ahora, el hecho de que la curva de barrido inverso cruce a la curva de barrido directo en el mismo valor de potencial al cual se cruzaron las curvas correspondientes a la reducción de la Ag(I) (Figura 37(b)), podría indicar que en el pico **II**” además de la disolución del codepósito Cu/Au está ocurriendo la oxidación de la plata recientemente reducida al modificarse las características del depósito formado durante la reducción y teniendo por lo tanto un codepósito Ag/Au, el cual comienza a disolverse a los potenciales y corrientes dados anteriormente para la oxidación del oro. Esta deducción podría validarse si se tiene en cuenta que el Cu(I) presente en solución cianurada de Ag(I) causa un incremento de la densidad de corriente ($j = 7.57 \text{ mA/cm}^2$) y por consiguiente del pico de oxidación de la plata, en comparación con la densidad de corriente asociada a la oxidación de la esta ($j = 0.8 \text{ mA/cm}^2$) cuando no existen en la solución otras especies metálicas. Sin embargo, dicha deducción puede ser descartada si se tiene en cuenta que en presencia de Cu(I) la disolución del codepósito Ag/Au en caso de existir este, debería

manifestarse como un único pico durante el barrido inverso; lo cual no ocurre en el presente estudio al observarse dos picos a diferentes potenciales. Además según lo encontrado por otros investigadores, cuando la densidad de corriente y por consiguiente el pico de oxidación en soluciones que contienen los tres iones metálicos se incrementan notablemente ($j = 7.57 \text{ mA/cm}^2$) en comparación al pico de oxidación de la plata ($j = 0.8 \text{ mA/cm}^2$) en soluciones libres de Cu(I) y Au(I), el comportamiento establecido puede corresponder abiertamente a la disolución del codepósito Ag/Au ó a la oxidación del Cu(I) precipitado masivamente. Este hecho permite confirmar la segunda posibilidad expuesta y concluir además que a las condiciones dadas la deposición del cobre es mucho más fuerte que la del oro y la plata, formándose precipitados de oro con contenidos de cobre en su interior durante la cementación; siendo este un factor que logicamente impide la recuperación selectiva de los metales preciosos.

Si se tiene en cuenta el comportamiento de los tres sistemas pero en condiciones de desaireación, se tiene que los potenciales tanto de reducción como de oxidación se mueven hacia valores menos negativos (hacia la derecha), lo cual es favorable pues se requieren menos potenciales para realizar la recuperación, sin los inconvenientes ocasionados por la reducción del agua y del oxígeno disuelto. El análisis anterior se realizó sobre soluciones aireadas para acercarse a las condiciones en las que los joyeros realizan la recuperación de los metales preciosos.

Manteniendo constantes las concentraciones de cianuro en solución con valores de 0.1, 0.24 y 0.61 M se obtuvieron también curvas electroquímicas correspondientes al comportamiento de las diferentes especies metálicas variando las concentraciones de éstas de tal modo que semejaran vertimientos de diferentes características. Para tal efecto se prepararon soluciones con contenidos y proporciones diferentes de metales en solución con el objetivo de observar la influencia que tiene sobre la recuperación el hecho que una especie predomine sobre las otras.

Las curvas voltamperométricas obtenidas para las diferentes concentraciones de cianuro se observan en las Figuras 38, 39 y 40, respectivamente.

Para todos los casos se compararon las curvas obtenidas para cada solución conteniendo los tres iones metálicos, con la curva obtenida para la reducción-oxidación de la Ag(I) en soluciones con diferentes concentraciones de cianuro. Esto con el objetivo de observar la forma de los picos correspondientes a la oxidación de la plata depositada durante el barrido directo, y comparar con los picos formados en las demás curvas. No se utilizaron curvas correspondientes al proceso conteniendo solo Cu(I), pues ya se tiene conocimiento de que no existen picos asociados a la reducción - oxidación del Cu(I) dentro del intervalo asociado a la formación de picos para las curvas de interés.

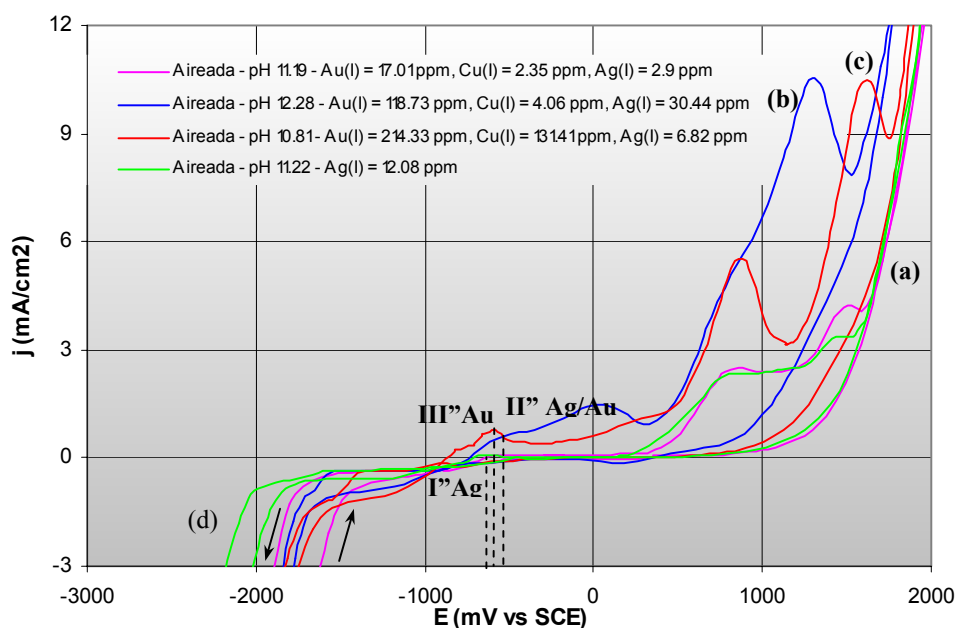


Figura 38: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.1 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, conteniendo (a), (b) y (c) Au(I), Cu(I) y Ag(I), y (d) Ag(I) aireadas y a pH's cercanos.

En todas las soluciones con contenidos de Au(I), Cu(I) y Ag(I) se observa que durante el barrido directo la curva decae a potenciales más negativos que -1.4 V vs SCE , incluso en la solución que solo contiene Ag(I), siendo este el comportamiento típico para la reducción del agua debido a la modificación generada por las especies metálicas presentes. Debe destacarse un asunto muy importante y es el comportamiento de la solución de Ag(I) respecto a las otras tres soluciones; pues durante el barrido directo la curva de la Figura 38(d) no presenta ningún pico representativo de la reducción de Ag(I) sobre la superficie del electrodo, debido a que la corriente capacitiva enmascara la densidad de corriente de reducción. Este asunto se debe a la baja concentración de especies de Ag(I) en la solución cianurada. Sin embargo, durante el barrido inverso puede verificarse la presencia de un depósito de plata con la aparición de un pequeño pico de oxidación en un potencial de -0.701 V vs SCE y densidad de corriente igual a 0.033 mA/cm^2 (Punto I'' en la curva). Estos valores sirven como parámetro para evaluar el efecto de la plata sobre la reducción del Au(I) y el Cu(I) en las otras soluciones.

En la Figuras 38(a), 38(b) y 38(c) se observa que durante el barrido directo la presencia de oro en la solución reduce las densidades de corriente capacitivas a medida que su concentración es incrementada. Este es el comportamiento esperado en soluciones con contenidos de Au(I), puesto que a mayor concentración mayor será la cantidad de complejos cianurados de oro compitiendo con los cianuros adsorbidos. Durante el barrido inverso las densidades de corriente son mayores que las del barrido directo al cruzarse las curvas en los tres casos en un potencial de -0.911 V vs SCE ; corroborando así el comportamiento típico de interfaces modificadas por la presencia de depósitos metálicos.

En la Figura 38(a) durante el barrido directo se observa el comportamiento típico de adsorción sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, pero en el barrido inverso no es posible verificar la formación de depósitos metálicos al no presentarse picos de oxidación. Esto puede deberse a la baja concentración de especies metálicas en solución, ó a la formación de capas pasivas sobre la superficie de los depósitos formados.

En la Figura 38(b) donde las concentraciones de Au(I) y Ag(I) son mayores que la concentración de Cu(I), aparece un pico muy suave en un potencial de -0.5 V vs SCE con densidad de corriente igual a 0.65 mA/cm², donde es posible que este ocurriendo un proceso de disolución de un codepósito metálico formado durante el barrido directo. Si se tiene en cuenta que el pico de oxidación se está presentando a potenciales más positivos que el potencial al cual ocurrió la oxidación de la plata en la curva de la Figura 38(d) ($E = -0.701$ V vs SCE) y a potenciales mas negativos que los correspondientes a la oxidación del oro cercanos a -0.4 V vs SCE, puede decirse que la disolución está ocurriendo sobre un codepósito Ag/Au (Punto II'' en la curva 38(b)), producto de la precipitación de los dos metales a potenciales muy cercanos durante el barrido directo. Respecto a la curva de la Figura 38(c) donde las concentraciones de Au(I) y Cu(I) son más significativas que la Ag(I), se observa un pico correspondiente a la oxidación del oro metálico depositado con un valor de potencial de -0.583 V vs SCE (Pico III'' en la curva 38(c)), el cual es posible determinar por la modificación que ejerce el Cu(I) presente sobre la formación de capas pasivas.

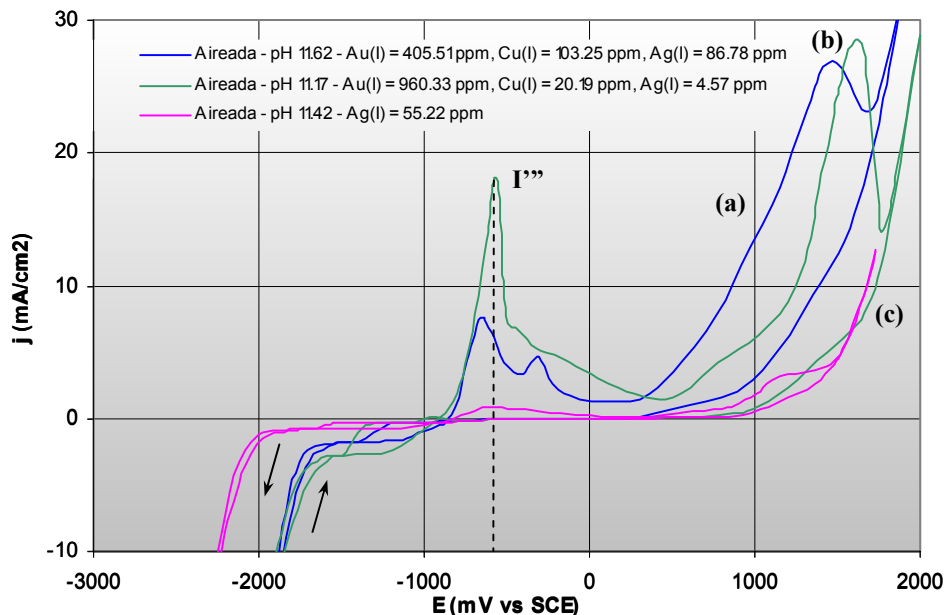


Figura 39: Voltamogramas obtenidos para soluciones 0.24 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, conteniendo (a), (b) Au(I), Cu(I) y Ag(I), y (c) Ag(I) aireadas y a pH's cercanos.

Si se observan las curvas correspondientes a la Figura 39(a) y 39(c), éstas ya fueron analizadas anteriormente en la Figura 37(b) y 37(c) para la reducción de especies de Ag(I), y Au(I), Cu(I), Ag(I) respectivamente. En este caso se va a hacer énfasis en las curva 39(b).

Mediante la experimentación con concentraciones de cianuro de 0.24 M se verifica el comportamiento obtenido en las curvas de reducción de la Figura 39, observándose que durante el barrido directo la presencia de oro en la solución reduce las densidades de corriente capacitivas a medida que su concentración se incrementa. En la curva de la Figura 39(b) durante el barrido inverso las densidades de corriente son mayores que las del barrido directo garantizando la presencia de oro y plata metálica. Debe recordarse que el Cu(I) presente facilita la observación de los picos de oxidación del oro y de la plata eliminando cualquier proceso pasivo. Puesto que en dicha curva al realizarse el barrido de oxidación solo aparece un pico asociado I'' , este puede relacionarse con la presencia de un codepósito Ag/Au teniendo en cuenta que su aparición se da a potenciales más positivos que los verificados en la curva 39(c) ($E = -0.64$ V vs SCE y $j = 0.8$ mA/cm²), y que además presenta una densidad de corriente mucho más alta e igual a 18.14 mA/cm² para un potencial asociado de -0.559 V vs SCE. Este comportamiento y la altura del pico de disolución permite confirmar lo expresado por otros investigadores en cuanto a que el oro y la plata pueden ser precipitados desde una solución cianurada en presencia de Cu(I) sin la interferencia de éste en el codepósito formado. Además, si se tiene en cuenta que los potenciales redox del oro y la plata son muy cercanos, es posible que la plata precipite simultáneamente al interior del depósito de oro a las condiciones dadas.

Para estudiar el comportamiento de las especies metálicas frente a la reducción variando la concentración de cianuro, se prepararon soluciones con concentraciones 0.61 M de NaCN. De este modo se obtuvieron las curvas mostradas en la Figura 40, correspondientes a los procesos de reducción – oxidación de las diferentes especies metálicas en solución.

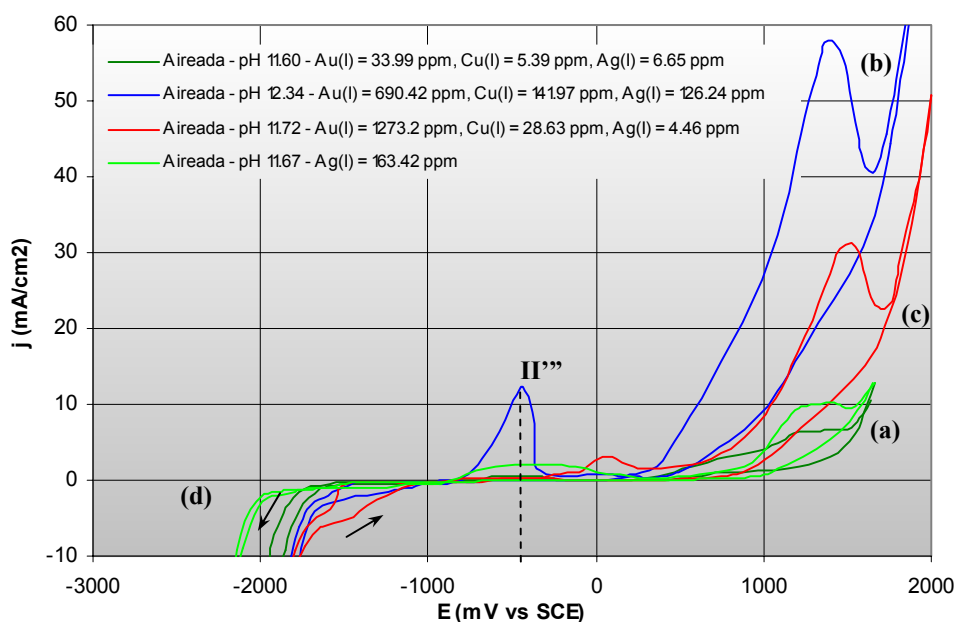


Figura 40: Voltamonogramas obtenidos para soluciones 0.61 M de NaCN sobre un electrodo de carbón vítreo GCE a 25 mV/s, conteniendo (a), (b) y (c) Au(I), Cu(I), Ag(I) y (d) Ag(I), aireadas y a pH's cercanos.

Durante el barrido directo se observa que para altas concentraciones de cianuro los fenómenos adsorptivos se ven limitados puesto que los complejos cianurados de Au(I) y Cu(I) que involucran especies adsorbidas van a encontrarse con mayor cantidad de cianuros libres compitiendo con ellos para adsorberse sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo. Por lo tanto, se van a requerir potenciales más negativos para que la adsorción y reducción de las especies metálicas tengan lugar, variando además las densidades de corriente correspondientes a la reducción del agua. Respecto a la curva de la Figura 40(a) se verifica nuevamente que a bajas concentraciones de especies metálicas el proceso de oxidación se enmascara por un fenómeno pasivo. La Figura 40(b) construida para concentraciones considerables de Au(I), Cu(I) y Ag(I) presenta un comportamiento especial al observarse que el pico correspondiente a la oxidación de las especies metálicas recientemente reducidas aparece a potenciales más positivos e iguales a -0.432 V vs SCE que aquellos asociados a la oxidación de depósitos metálicos ó disolución de codepósitos Cu/Au ó Ag/Au. Este pico II''' cuya densidad de corriente es igual a 12.24 mA/cm² está

asociado con la disolución de un codepósito Cu/Ag/Au, ó con la oxidación de un depósito masivo de cobre formado durante el barrido directo al llevar el barrido de potencial hasta valores más negativos que -2.2 V vs SCE . El caso en que el depósito formado sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo contenga Cu/Ag/ y Au, dificultaría la recuperación selectiva de los metales preciosos, por tanto debe tenerse cuidado con las condiciones en que se realiza el proceso de precipitación, de modo que la deposición del cobre pueda ser descartada.

Finalmente, observando la curva de la Figura 40 (c) puede verse que a pesar de la alta concentración de Au(I) en solución no existe un pico asociado a la oxidación de éste, lo cual podría conducir a la idea de que el complejo metálico no se redujo sobre la superficie del carbón vítreo a causa del exceso de cianuro libre presente. La curva 40(d) correspondiente a la solución cianurada de Ag(I) exhibe el mismo comportamiento reducción – oxidación que el observado en las curva de la Figura 37(b).

Antes de realizar el estudio de la oxidación de los metales cementantes es necesario concluir que tanto los estudios termodinámicos como los voltamperométricos permitieron observar los rangos de potencial a los cuales la reducción simultánea del oro y la plata pueden darse, en presencia de iones metálicos en solución. Según los diagramas termodinámicos obtenidos la plata y el oro podrían precipitar en un rango de potencial entre -0.97 V vs SCE y -1.20 V vs SCE , sin la deposición de cobre el cual precipitaría a potenciales más negativos que -1.55 V vs SCE . Estos valores hipotéticos tienen correspondencia con los valores de potencial obtenidos a partir de los estudios voltamperométricos, teniendo en cuenta que para el análisis termodinámico las reacciones paralelas de oxidación ó reducción tiene un efecto menor que aquellos causados sobre las corrientes de respuesta al aplicarse los barridos de potencial.

6.5. ELECTROQUIMICA DE LA DISOLUCIÓN ANÓDICA DEL ZINC Y EL ALUMINIO

Para estudiar el comportamiento voltamperométrico de oxidación - reducción del zinc y del aluminio se construyeron los diagramas Potencial vs Densidad de corriente comenzando los barridos de potencial en -3.0 V vs SCE (Barrido directo) hacia 3.0 V vs SCE, punto en el cual el barrido de potencial fue invertido y llevado hacia atrás a valores de -3.0 V vs SCE. Se trabajó a las mismas condiciones de concentraciones de cianuro y pH utilizadas en los ensayos de reducción de Au(I), Ag(I) y Cu(I) en solución teniendo 0.1 M, 0.24 M y 0.61 M de cianuro, con electrodos Zn - pasta de carbono y Al - pasta de carbono para determinar el proceso de disolución anódica de los metales cementantes.

Para iniciar el estudio debe tenerse en cuenta lo predicho por otros autores⁽⁵¹⁾ en cuanto a que la solución cianurada actúa de diferente manera sobre las superficies de zinc dependiendo del pH y de la concentración de CN⁻ libres. Del mismo se ha encontrado que a bajas concentraciones de cianuro y menores a 10⁻³ M la existencia de una capa de hidróxido de Zinc (Zn(OH)₂), formada sobre la superficie del metal puede inhibir el proceso de cementación actuando de manera diferente según el pH de la solución. Si se tiene en cuenta el comportamiento del aluminio, éste no disuelve en soluciones cianuradas sino en soluciones fuertemente básicas a pH's mayores que 10, por lo cual en un proceso de cementación es necesario mantener el pH en un valor considerable de modo que la solución sea lo suficientemente oxidante y que el metal se encuentre libre de hidróxidos de aluminio (Al(OH)₃) sobre su superficie.

En la Tabla 12 se observan las condiciones a las cuales se llevó a cabo los ensayos de oxidación del zinc y del aluminio en solución cianurada, variando las concentraciones de cianuro y el pH.

Tabla 12: Condiciones y características de las soluciones cianuradas utilizadas en los ensayos electroquímicos de oxidación del zinc y del aluminio, y composición de las especies metálicas disueltas.

Curva - Figura	[NaCN] M	[Zn(II)] disuelto ppm	[Al(III)] disuelto ppm	Aireación	pH _{inicial}	pH _{final}
41(a)	0.1	2.21	-	Aireada	11.13	10.85
41(b)	0.24	0.62	-	Aireada	11.20	11.28
41(c)	0.61	0.27	-	Aireada	11.40	11.43
42(a)	0.24	0.62	-	Aireada	11.20	11.23
42(b)	0.24	1.12	-	Aireada	11.60	11.62
43(a)	0.61	0.27	-	Aireada	11.40	11.47
43(b)	0.61	0.43	-	Aireada	11.60	11.61
44(a)	0.1	-	11	Aireada	11.83	11.74
44(b)	0.24	-	4	Aireada	11.55	11.54
44(c)	0.61	-	7	Aireada	11.62	11.67
45(a)	0.24	-	4	Aireada	11.55	11.54
45(b)	0.24	-	7	Aireada	12.00	11.90
45(c)	0.24	-	8	Aireada	12.50	12.48
46(a)	0.61	-	7	Aireada	11.62	11.67
46(b)	0.61	-	9	Aireada	12.00	11.90
46(c)	0.61	-	11	Aireada	12.50	12.54

6.5.1. Comportamiento Voltamperométrico Del Zinc En Solución De Cianuro: Se obtuvieron curvas voltamperométricas variando las condiciones de concentración de cianuro y pH's, tales como las observadas en las Figuras 41, 42, y 43, para determinar los rangos en que el zinc puede oxidarse sin o con la presencia de hidróxidos pasivadores.

Algunos autores⁽⁵¹⁾ han expresado que en procesos donde la concentración de cianuro es baja se tiene como consecuencia negativa la pasivación del zinc, la cual se enfrenta con los efectos adsorptivos que involucran las reacciones de reducción de los complejos metálicos de Au(I) y Cu(I), pudiendo presentarse además condiciones que generen especies adsorbidas de Ag(I) sobre la superficie del metal cementante. La Figura 41 muestra las curvas obtenidas para las diferentes concentraciones de cianuro a pH's cercanos y a condiciones de aireación tal y como se realiza en la industria de la joyería.

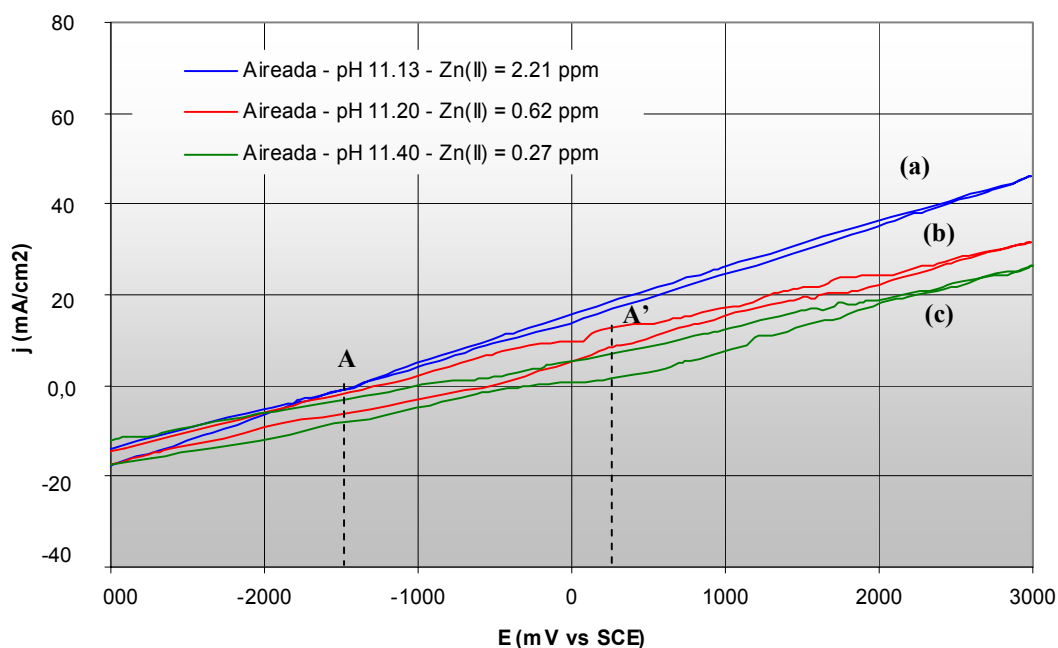
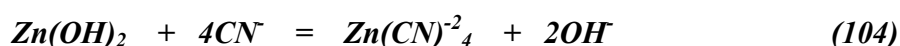
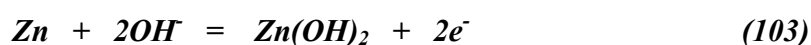


Figura 41: Voltamonogramas obtenidos para zinc metálico en pasta de carbono sobre soluciones (a) 0.1 , (b) 0.24 y (c) 0.61 M de NaCN, aireadas y a pH's cercanos; a 25 mV/s.

A partir de las curvas puede observarse que a menor concentración de cianuro en solución y a valores de pH cercanos, la cantidad de zinc disuelto en el proceso de oxidación es mayor. Esto podría contradecir lo encontrado en investigaciones anteriores⁽⁵¹⁾ en cuanto a que a bajas concentraciones de cianuro la disolución del zinc podría inhibirse por un cambio en la etapa controlante de la reacción, la cual está basada en el transporte de masa de los iones de cianuro hacia la superficie del zinc. Sin embargo dicha afirmación fue hecha para concentraciones de cianuro menores a 10^{-3} M, donde el $Zn(OH)_2$ como producto intermedio de la oxidación del zinc es más estable. En este caso, puede verse además que para un mismo valor de potencial durante el barrido directo se requieren mayores densidades de corriente para disolver el zinc a 0.1 M de cianuro; oxidando lógicamente mayor cantidad de este.

Teniendo en cuenta el estudio termodinámico realizado en el presente trabajo se cumple lo encontrado en el diagrama potencial vs pH de la Figura 22 construido para las tres

concentraciones de cianuro y baja concentración de Zn(II) disuelto (10^{-8} M), en el cual para tales condiciones no existe la capa de hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$) pasivadora sobre la superficie del metal, facilitándose de este modo la transferencia del zinc a la solución en la forma de $Zn(CN)^{-2}_4$. Es posible que las reacciones de disolución del zinc puedan involucrar la formación intermedia de hidróxidos; sin embargo, según la termodinámica y a las condiciones ensayadas la estabilidad de estos es muy baja, dando paso a la formación del complejo cianurado de zinc según las reacciones:



Según el diagrama termodinámico mencionado la formación de $Zn(CN)^{-2}_4$ estable comienza a potenciales mayores que -1.5 V vs SCE, cumpliéndose lo observado en las curvas voltamperométricas obtenidas, donde a menor concentración de cianuro en solución se requieren potenciales menores para que la oxidación del zinc comience a ocurrir (punto **A** en las curvas). El pico **A'** en la curva de la Figura 41 es representativo de la oxidación del zinc a un potencial cercano a 0.193 V vs SCE, con una densidad de corriente de 12 mA/cm².

Para observar el efecto del pH sobre la disolución del zinc se prepararon soluciones variando los valores de pH con solución de NaOH, manteniendo la concentración de NaCN en 0.24 y 0.61 M, tal y como se observa en las Figuras 42 y 43. El mismo comportamiento fue presentado en las soluciones 0.1 M de NaCN, aunque a altas concentraciones de cianuro fue más evidente.

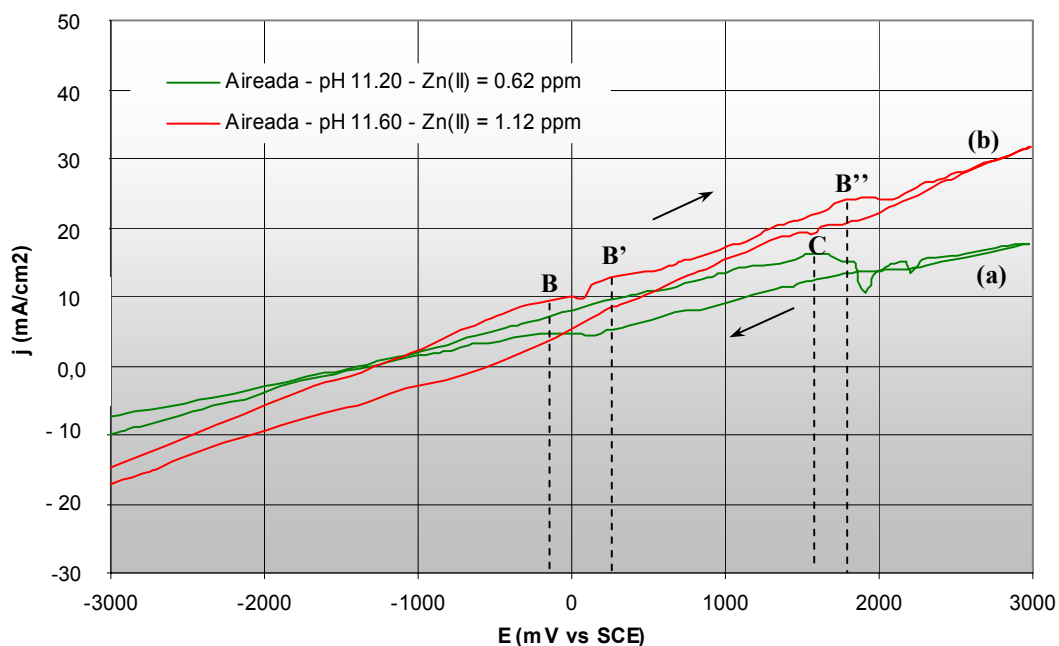


Figura 42: Voltamonogramas obtenidos para zinc metálico en pasta de carbono sobre soluciones 0.24 M de NaCN y pH's: (a) 11.20 y (b) 11.60, aireadas y a 25 mV/s.

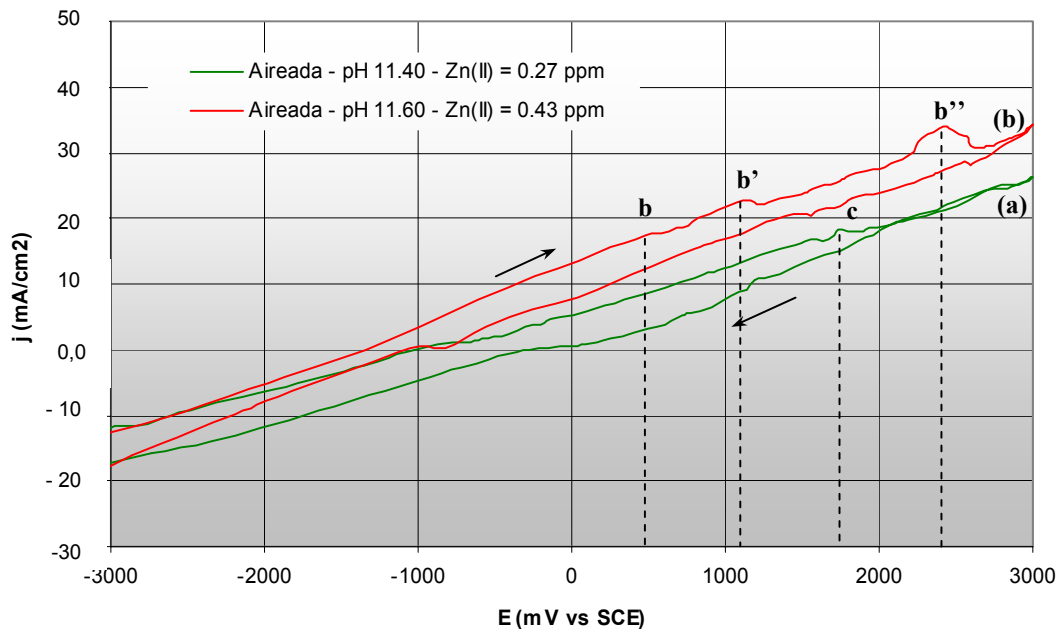


Figura 43: Voltamonogramas obtenidos para zinc metálico en pasta de carbono sobre soluciones 0.61 M de NaCN y pH's: (a) 11.40 y (b) 11.60, aireadas y a 25 mV/s.

Puesto que las concentraciones de zinc disuelto a los diferentes pH's se encuentran en el rango entre 10^{-6} y 10^{-5} M, podría pensarse según la termodinámica en la formación de capas pasivas de $Zn(OH)_2$ a potenciales más positivos que -1.5 V vs SCE, cuando la concentración de cianuro es alta. Esto se confirma teniendo en cuenta el comportamiento del Zn y sus especies oxidadas en los diagramas mostrados en la Figura 24, donde es posible dilucidar como a medida que la concentración de metal cementante en solución se incrementa, las zonas de estabilidad termodinámica de las especies pasivantes a las condiciones de precipitación van aumentando de manera progresiva hacia pH's más básicos. De este modo se observa como un incremento en el pH a concentraciones de zinc considerables, causa la pasivación de metal y por consiguiente desacelera su disolución. Las Figuras 42 y 43, donde las corrientes asociadas con los procesos de oxidación del zinc son mayores a pH altos, confirman lo predicho.

Para las curvas de las Figuras 42 y 43, durante el barrido directo se observan picos de oxidación (Picos **B**, **B'** y **B''**) los cuales están asociados con la formación de hidróxidos de zinc sobre la superficie metálica. En las curvas 42(b) y 43(b) para valores de pH más altos y concentraciones de cianuro de 0.24 y 0.61 M, se observa la formación de estos picos a diferentes potenciales a manera de mesetas, es decir incrementos de potencial a densidades de corriente constante. Esto se debe a la formación de las capas pasivas a medida que la oxidación ocurre. Del mismo modo el incremento en el pH a cualquier concentración de cianuro lleva a obtener densidades de corrientes de oxidación mucho más altas que las obtenidas a pH's bajos. Estas diferencias en la magnitud de los potenciales y las densidades de corrientes asociadas a cada caso, es decir para cada concentración de cianuro y pH conlleva a suponer que las características superficiales del hidróxido de zinc formado a las diferentes condiciones no son las mismas.

En la Figura 42(b) pueden observarse tres picos de oxidación a valores de potencial y densidad de corriente distinta (Pico **B**: -0.27 V vs SCE, 9 mA/cm²), Pico **B'**: (0.334 V vs SCE, 13 mA/cm²) y Pico **B''**: (1.821 V vs SCE, 24 mA/cm²), asociados a procesos de oxidación – pasivación; mientras que en la Figura 42(a) solo se observa un pico grande **C**

(1.543 V vs SCE, 16 mA/cm²), el cual se asocia a un proceso casi constante de formación de Zn(OH)₂ más estable que el que se ha ido formando a pH más alto. Esto quiere decir que en solución cianurada la solubilidad del hidróxido de zinc es fuertemente dependiente del pH, siendo más soluble a valores de pH altos que a valores bajos, lo cual puede confirmarse mediante las constantes de estabilidad de complejos y el producto de solubilidad del hidróxido.

El hecho de que durante el barrido inverso las corrientes de oxidación sean mucho mayores para las soluciones de mayor pH (Figuras 42(b) y 43(b)), es un indicativo de que la capa de hidróxido de zinc formada continua hasta disolverse a potenciales más negativos, debido probablemente a las mayores concentraciones de iones hidroxil. Este comportamiento puede garantizar la disolución del zinc en mayor concentración y a mayor velocidad en los procesos de cementación a pesar de la formación de una capa intermedia.

En la Figura 43 se puede apreciar el mismo comportamiento observado respecto a la disolución del zinc, sin embargo los picos asociados a la oxidación (Pico **b**: (0.518 V vs SCE, 18 mA/cm²), Pico **b'**: (1.14 V vs SCE, 23 mA/cm²) y Pico **b''**: (2.44 V vs SCE, 34 mA/cm²)) aparecen a valores de potencial mucho más positivos, con densidades de corrientes asociadas mucho más altas que las registradas en la solución cianurada 0.24 M. Esto permite concluir que a mayor concentración de cianuro en la solución se requerirán mayores potenciales para oxidar y disolver efectivamente el zinc de modo que la cementación de las especies de metales preciosos tenga lugar.

Según lo descrito, en presencia de altas concentraciones de cianuro se limita la disolución del zinc debido a la formación de hidróxidos, mostrando un fenómeno adverso si se tiene en cuenta que bajo condiciones de cianuro 0,24 M de CN⁻ y altos pH, las capas pasivas formadas son menos estables pudiendo disolverse rápidamente a medida que el proceso transcurre dando paso a la formación de Zn(CN)⁻²₄, el cual es fácilmente transferido hacia el seno de la solución. Las concentraciones de iones metálicos de zinc encontrados a partir de

AAS, confirman la afirmación hecha en cuanto a que el zinc fue disuelto en mayor concentración a pH de 11.60 y concentración de cianuro 0.12 M.

6.5.2. Comportamiento Voltamperométrico Del Aluminio En Solución Cianurada

Alcalina: Como puede observarse en las Figuras 22 y 23 dadas para el estudio termodinámico del aluminio en solución cianurada a los diferentes valores de pH, se tiene que la estabilidad de especies oxidadas de este no dependen en absoluto de la concentración de cianuro en solución sino más bien del contenido de iones hidroxilo (OH^-), y de la cantidad de metal a disolver. Según esto, puede decirse que el aluminio disuelve en soluciones básicas en forma de iones de aluminato AlO_2^- ; tal y como puede confirmarse en el diagrama potencial vs pH de la Figura 22, siendo la concentración de NaOH y por consiguiente el pH las variables fundamentales sobre la eficiencia de la disolución.

Según la termodinámica cuando la concentración de aluminio disuelto en solución básica es baja, y los valores de pH mayores que 10, la región de estabilidad del AlO_2^- es predominante quedando a un lado la formación de hidróxidos de aluminio insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$, los cuales pasivan la superficie del aluminio durante la precipitación. Sin embargo, a medida que la disolución del metal se incrementa hasta concentraciones cercanas a 10^{-2} M de Al(III), la formación del hidróxido y su estabilidad se hacen mas evidentes hasta pH's cercanos a 11, lo cual requiere de especial cuidado al realizar el proceso de cementación.

Para analizar el comportamiento voltamperométrico del aluminio en solución cianurada, se prepararon soluciones básicas variando las concentraciones de cianuro entre 0.1, 0.24 y 0.61 M, a diferentes pH's. De esta manera se obtuvieron las curvas correspondientes a las Figuras 44, 45 y 46. En general, el comportamiento observado se dirige hacia el efecto tan importante que tiene el pH y la concentración de NaOH en la solución, muy por encima del efecto que podría tener la concentración de cianuro.

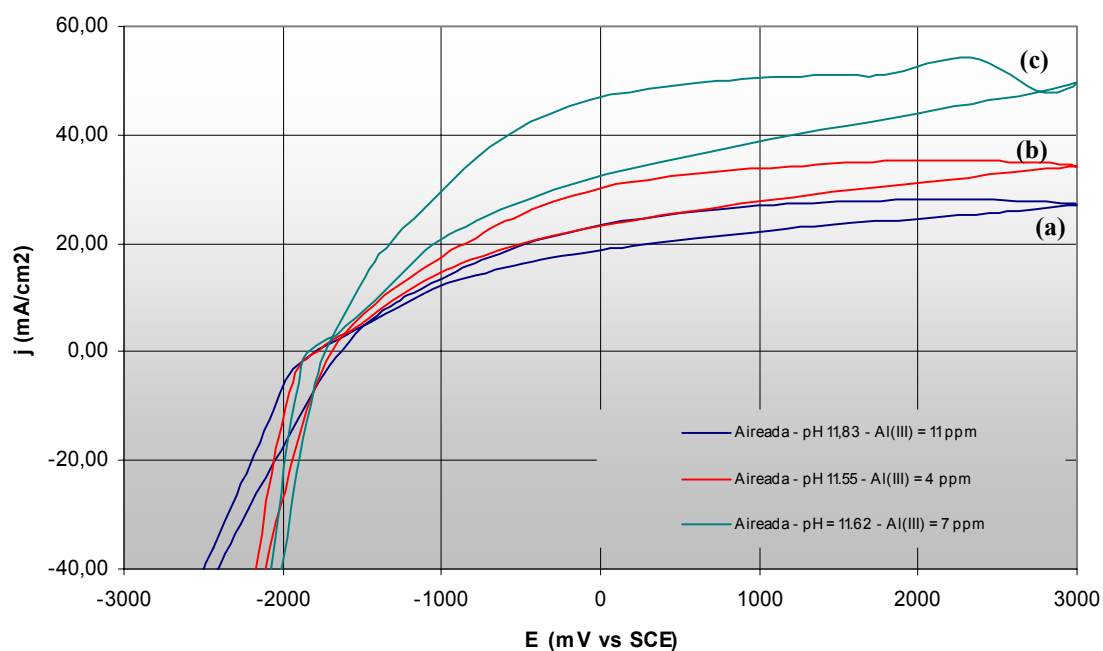
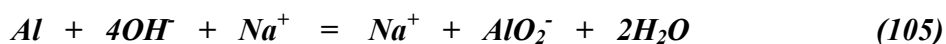


Figura 44: Voltamonogramas obtenidos para aluminio metálico en pasta de carbono sobre soluciones (a) 0.1 M, (b) 0.24 M y (c) 0.61 M de NaCN a pH's: (a) 11.83, (b) 11.55 y (c) 11.62, respectivamente, aireadas y a 25 mV/s.

Las concentraciones de Al(III) disueltas encontradas en las soluciones posteriores a los ensayos de oxidación corresponden a valores entre 1.48×10^{-4} y 4.07×10^{-4} ; lo que ubica el sistema dado en condiciones donde la capa de hidróxido de aluminio insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$ no debe estar presente a los respectivos pH's. Sin embargo, la forma de los picos a potenciales mayores a 1.8 V vs SCE puede indicar el rompimiento de una capa pasiva formada sobre la superficie del metal cementante, tal y como puede observarse en las curvas de las Figuras 44(c) y 46.

En las curvas de la Figura 44 se observa que el incremento en la concentración de cianuro, no genera cambios considerables en los valores de Al(III) disueltos, estando limitada la disolución de éste solo al incremento en el pH. Es el caso donde para la concentración más baja de cianuro en solución (0.1 M), y el valor de pH más alto, la concentración de Al(III) disueltos es mayor e igual a 11 ppm.

En las soluciones correspondientes a las curvas 44(a) y 44(b), el proceso de oxidación ocurre con formación de AlO_2^- , según la reacción:



Para comprobar el efecto del pH y de la concentración de NaOH en la solución se prepararon soluciones manteniendo la concentración de cianuro constante (0.24 M) y variando el pH hacia valores más básicos, utilizando solución de NaOH. De este modo se obtuvieron las curvas de la Figura 45.

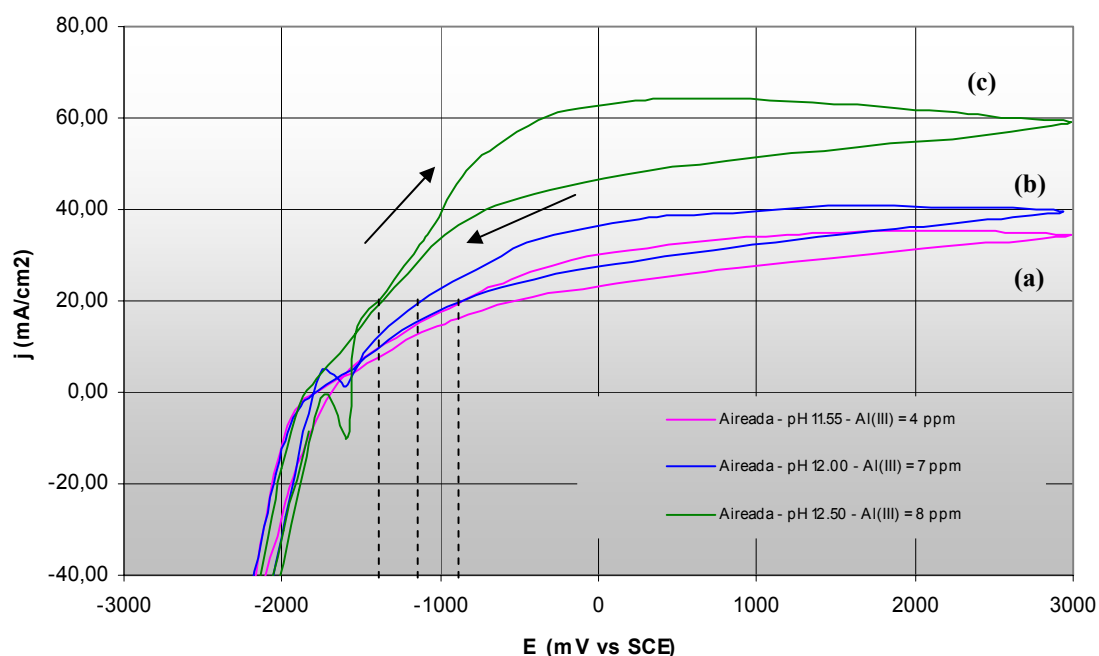


Figura 45: Voltamogramas obtenidos para aluminio metálico en pasta de carbono sobre soluciones 0.24 M de NaCN a pH's: (a) 11.55, (b) 12.00 y (c) 12.50, aireadas y a 25 mV/s.

En la Figura 45 se observa que efectivamente un aumento en el pH incrementa la concentración de Al(III) disuelto, sin embargo las curvas obtenidas difieren en las densidades de corriente de respuesta asociadas a los potenciales impuestos, teniéndose que a una densidad de corriente fija se requieren potenciales más positivos para que la disolución del aluminio tenga lugar cuando el valor de pH es reducido. Por ejemplo para

una densidad de corriente de 20 mA/cm^2 , el potencial de oxidación asociado a un pH de 12.50 (Figura 45(c)) es igual a -1.362 V vs SCE , mientras que para la misma densidad de corriente en la curva 45(a), el potencial de oxidación a pH de 11,55 es igual a -0.864 V vs SCE . El hecho de que las curvas de barrido inverso regresen por debajo de la curva de barrido directo existiendo corrientes de oxidación aún durante este barrido, es un fuerte indicio de que se ha ido formando una capa de hidróxido de aluminio la cual continúa hasta disolverse a potenciales más negativos, probablemente debido a las altas concentraciones de iones hidroxil. Las densidades de corriente de oxidación correspondientes a las curvas de la Figura 46 con concentración 0.61 M de cianuro, son mucho mas altas que aquellas correspondientes a las curvas obtenidas para concentración 0.24 M de cianuro a valores de pH muy similares. Sin embargo el comportamiento es idéntico en cuanto a su dependencia con el pH. Este incremento en las densidades de corriente se debe posiblemente a la oxidación del cianuro en exceso.

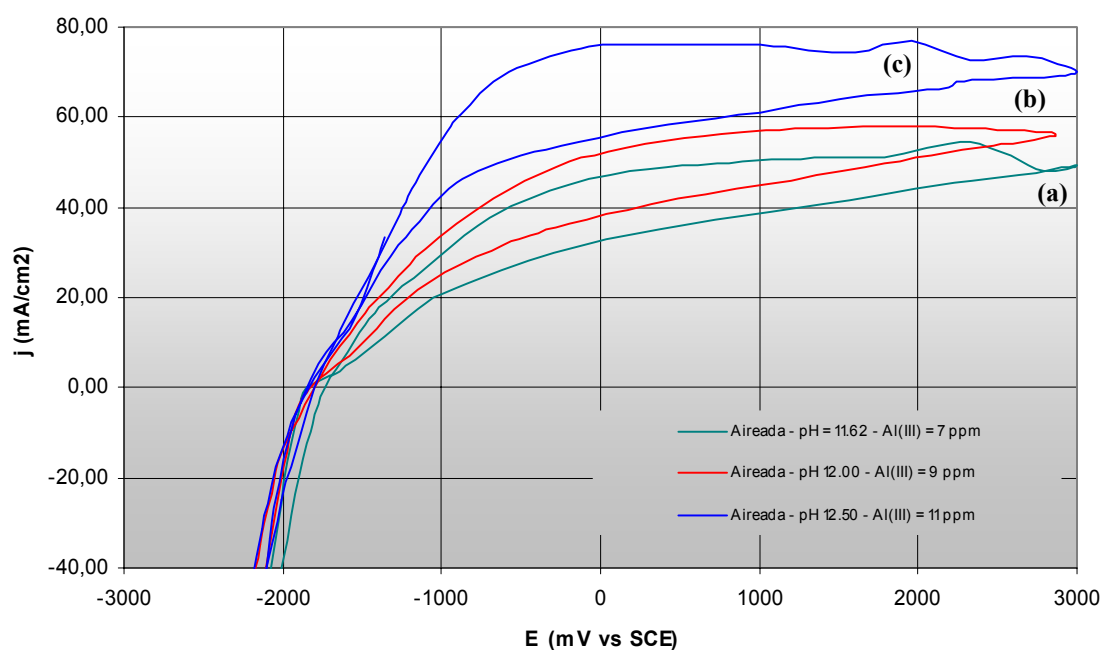


Figura 46: Voltamonogramas obtenidos para aluminio metálico en pasta de carbono sobre soluciones 0.61 M de NaCN a pH's: (a) 11.62, (b) 12.00 y (c) 12.50, aireadas y a 25 mV/s .

6.6. ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO DE LAS REACCIONES DE REDUCCIÓN – OXIDACIÓN OCURRIDAS EN LOS SISTEMAS DE CEMENTACIÓN

El objetivo de realizar un estudio cronoamperométrico de los sistemas de reducción de Au(I), Ag(I) y Cu(I) y oxidación del Zn y del Al en soluciones cianuradas es verificar y confirmar la presencia de los efectos adsortivos generados por las especies intermedias anteriormente identificadas (AuCN, AgCN y CuCN). Es importante conocer los efectos adsortivos en los procesos de oxido-reducción puesto que estos pueden enmascarar los procesos faradáicos ocurridos durante la evaluación de los comportamientos voltamperométricos de las distintas especies en solución cianurada.

Esto se explica teniendo en cuenta que al emplearse la voltimetría cíclica ó de disco rotatorio, las propiedades energéticas de la superficie (electrodo-solución) son modificadas con el tiempo dependiendo de la velocidad de barrido del potencial. Como consecuencia de esto, la corriente resultante combina las contribuciones de los cambios de energía con las velocidades de reacción asociadas ocasionando un enmascaramiento de las corrientes faradáicas a causa de las corrientes capacitivas, las cuales se asocian directamente con los procesos adsortivos.

Desde este punto de vista se realizaron varios ensayos cronoamperométricos sobre soluciones cianuradas conteniendo diferentes composiciones de especies metálicas tanto individuales como en conjunto, variando las condiciones de pH y concentraciones de cianuro, y manteniendo fijo el electrodo de trabajo (Carbón vítreo), durante la aplicación de los barridos de potencial de electrólisis requeridos para cada caso. Los potenciales aplicados se seleccionaron a partir de las curvas voltamperométricas obtenidas, tomando como valor de potencial inicial aquel en el cual la curva mantuviera un comportamiento estable y en el que no se observaran fenómenos de adsorción o reducción; y como potenciales de electrólisis aquellos intervalos donde se observó la ocurrencia de los posibles fenómenos anteriormente mencionados. El potencial de electrólisis fue aplicado

durante barridos de 1 segundo obteniéndose las curvas $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ vs $t(\text{s})$, a partir de las cuales se tomaron los valores de densidades de corriente correspondientes a tiempos de muestreo de 25 ms, 50 ms y 75 ms, tal y como fue descrito en la etapa experimental. Estos tiempos de muestreo pequeños permiten la observación preferencial de la contribución capacitiva en la corriente total (Faradéica + Capacitiva obtenida en los voltamperogramas) Posteriormente se construyeron las curvas $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ vs $E(\text{mV vs SCE})$, a partir de los cronoamperogramas.

6.6.1. Cronoamperometría De Las Reacciones De Reducción: En la Figura 47 se observan las curvas obtenidas a partir de ensayos cronoamperométricos correspondientes a dos soluciones con concentración 0.24 M de cianuro y concentraciones diferentes de Cu(I), de las mismas características que las utilizadas en los ensayos voltamperométricos.

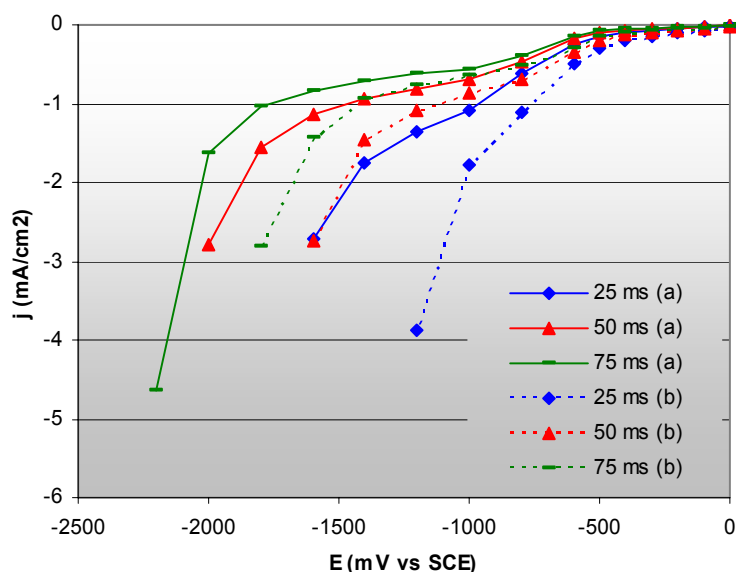


Figura 47: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potenciostáticas obtenidos en electrodo de carbón vitreo-soluciones cianuradas de Cu(I): (a) 36.38 ppm, (b) 423.97 ppm; con 0.24 M de cianuro y pH's cercanos (11.98 - 12.70), muestreadas a 25, 50 y 75 ms.

Según las curvas de voltametría de disco rotatorio se encontró que la reducción de los iones complejos de cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$) a Cu metálico involucra especies CuCN adsorbidas sobre

la superficie del electrodo de carbón vítreo. Además, se determinó que dicha reducción comienza a ocurrir a potenciales más negativos que -2.2 V vs SCE. Por esta razón se hace necesario verificar el efecto tanto de la concentración de Cu(I) en la solución, como de la presencia de especies adsorbidas sobre el enmascaramiento de las corrientes faradáicas.

Si se comparan las curvas 47(a) con baja concentración de Cu(I) y las curvas 47(b) con alta concentración de dicha especie para los tres tiempos de muestreo, se observa que las densidades de corriente correspondientes a la solución con menor concentración de cobre son mayores que las que ocurren para la otra solución. Ahora, si se considera que la corriente se debió exclusivamente a los procesos faradáicos, se esperaría que dicha corriente se incrementara con el aumento de la concentración de Cu(I) en la solución; lo cual no ocurre, pues se observa que a mayor concentración de Cu(I) en la solución las densidades de corriente decrecen a medida que el potencial se hace más negativo. Este comportamiento confirma la presencia de especies CuCN adsorbidas durante los barridos de reducción, indicando que en el proceso de formación de cobre metálico a las condiciones dadas, son más importantes los efectos adsorptivos que los mismos faradáicos.

Por otra parte, se observa un efecto marcado en el comportamiento de las curvas a los tres tiempos de muestreo que indica que a tales tiempos es posible separar y observar preferencialmente la contribución de la corriente capacitiva en la corriente total detectada a partir de las curvas voltamperométricas.

En la Figura 48 donde se presentan las curvas obtenidas para soluciones con iguales concentraciones de Cu(I) y pH's cercanos, con diferentes concentraciones de cianuro se puede observar el efecto que tiene este último sobre los fenómenos de adsorción. En este caso, se tiene que para altas concentraciones de Cu(I) con contenidos de cianuro 0.61 M (Figura 48(a)) y 0.24 M (Figura 48(b)), el proceso de adsorción del complejo metálico continua siendo importante viéndose incrementado cuando la concentración de cianuro libre es baja. Según esto, las densidades de corriente menores a bajas concentraciones de cianuro (0.24 M) corresponderán a la contribución de los procesos adsorptivos al existir una

gran cantidad de complejo metálico de Cu(I) en comparación con el cianuro libre existente, indicando que las corrientes faradáicas están siendo afectadas por las corrientes capacitivas debidas a la adsorción del CuCN.

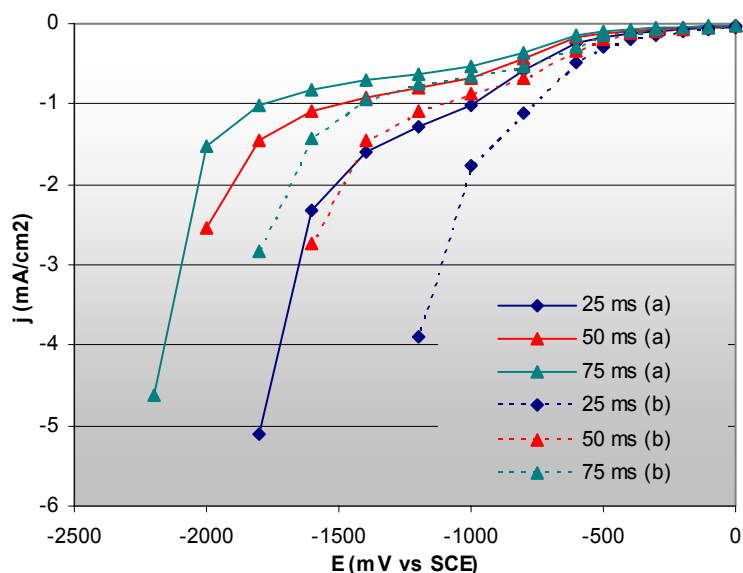


Figura 48: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potenciostáticas obtenidos en electrodo de carbón vítreo-soluciones cianuradas de (a) Cu(I): 564.77 ppm, CN: 0.61 M (b) Cu(I): 423.97 ppm, CN: 0.24 M; con pH's cercanos (12.76 - 12.74), muestreadas a 25, 50 y 75 ms.

Para el caso donde los iones metálicos de plata son la especie predominante en la solución cianurada de concentración (0.24 M), puede observarse a partir de las curvas densidad de corriente vs potencial obtenidas en la Figura 49, que los procesos de reducción de la Ag(I) en la forma de $Ag(CN)^{-2}_3$ a Ag metálico, no involucran especies adsorbidas de AgCN, como reacción intermedia. Esto puede verificarse en las curvas si se tiene en cuenta que a medida que el potencial se vuelve más negativo las densidades de corriente correspondientes a la mayor concentración de Ag(I) siguen siendo mayores que las densidades de corriente asociadas a la solución de baja concentración de plata, indicando de este modo que durante el proceso no hubo fenómenos de adsorción sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo correspondiendo las corrientes leídas a procesos netamente

faradáicos. Es por esto que un incremento en la concentración de plata genera un aumento de las densidades de corriente correspondientes a la reducción del complejo metálico.

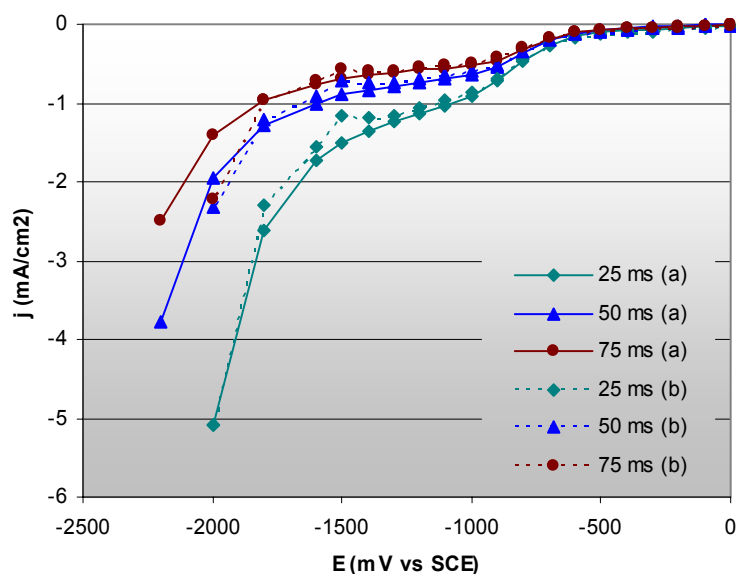


Figura 49: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potenciales obtenidos en electrodo de carbón vitreo-soluciones cianuradas de Ag(I): (a) 55.22 ppm, (b) 341.15 ppm; con 0.24 M de cianuro y pH's cercanos (11.42 – 11.13), muestreadas a 25, 50 y 75 ms.

Por otra parte, observando detenidamente el pico presentado en las curvas en un valor de potencial igual a -1.55 V vs SCE, puede suponerse que a dicho valor de potencial se inició la reducción del complejo metálico de Ag(I) a las condiciones dadas tal y como fue observado en las curvas voltamperométricas; rechazando así cualquier probabilidad de la existencia de especies AgCN adsorbidas.

Las curvas de las Figuras 50 y 51 fueron construidas variándose las concentraciones de Au(I), Cu(I) y Ag(I) para valores de cianuro fijos e iguales a 0.24 M y 0.61 M, respectivamente. Puesto que las curvas obtenidas a partir de los cronoamperogramas permiten separar e identificar la influencia de los efectos adsorptivos asociados a las corrientes capacitivas, y teniendo en cuenta que la reducción de la Ag(I) no involucra especies adsorbidas, la evaluación del comportamiento de dichas soluciones estará enfocado en el Au(I) y el Cu(I).

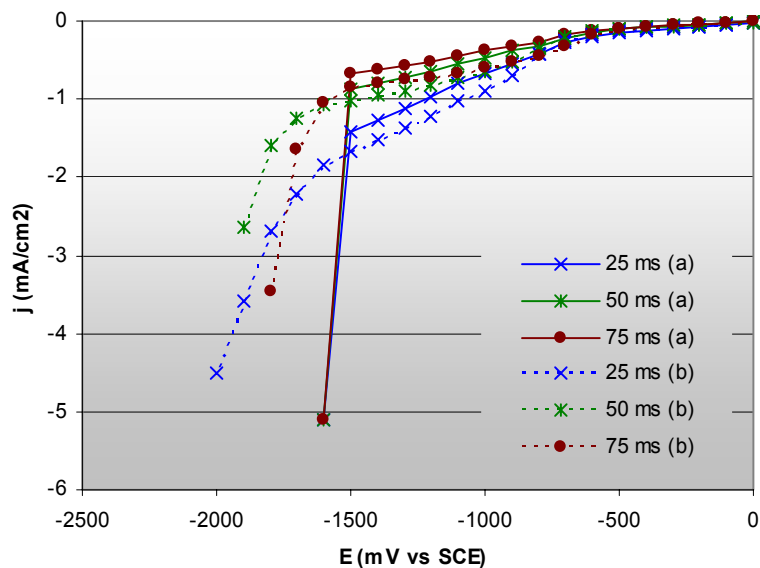


Figura 50: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potenciostáticas obtenidos en electrodo de carbón vitreo-soluciones cianuradas de Au(I), Cu(I) y Ag(I): (a) 960.33 ppm, 20.19 ppm, 4.57 ppm, (b) 405.51 ppm, 103.51 ppm, 86.78 ppm respectivamente; con 0.24 M de cianuro y pH's cercanos (11.17 – 11.62), muestreadas a 25, 50 y 75 ms.

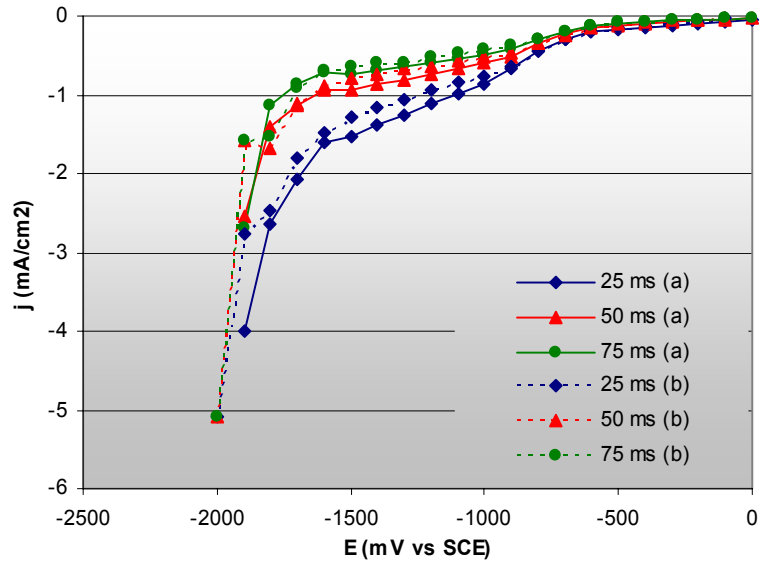


Figura 51: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potenciostáticas obtenidos en electrodo de carbón vitreo-soluciones cianuradas de Au(I), Cu(I) y Ag(I): (a) 690.42 ppm, 141.97 ppm, 126.24 ppm, (b) 1273.2 ppm, 28.63 ppm, 4.46 ppm respectivamente; con 0.61 M de cianuro y pH's cercanos (12.34 – 11.72), muestreadas a 25, 50 y 75 ms.

En las condiciones de experimentación correspondientes a la Figura 50 se observa que la solución 50(a) tiene mayor concentración de iones de Au(I) que la solución 50(b). Esta diferencia en las composiciones de oro debería ser quien define el comportamiento de las curvas obtenidas si se tiene en cuenta que la reducción de éste involucra especies de AuCN adsorbidas que aportan corrientes capacitivas las cuales hacen más negativos los valores de las densidades de corrientes de respuesta al incrementarse la concentración del ión metálico en solución, según el análisis realizado anteriormente para las soluciones de cobre. Sin embargo, la respuesta observada podría indicar que la presencia de Cu(I) en la solución promueve la reducción del complejo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ a oro metálico sin el efecto de los fenómenos adsorptivos permitiendo determinar los potenciales y corrientes asociados a la reducción faradéica del Au(I). Esta afirmación tiene validez si se tiene en cuenta que el Cu(I) mueve los potenciales de reducción del agua hacia valores más negativos que los ocurridos durante el proceso de reducción del complejo de Au(I) cuando la solución se encuentra libre de otras especies metálicas.

El mismo comportamiento puede ser verificado en la Figura 51, donde las densidades de corriente parecen deberse exclusivamente a los procesos faradéicos correspondientes a la reducción del oro a medida que su concentración en la solución se incrementa. De igual forma que en el caso anterior, un incremento en la concentración de Cu(I) lleva las densidades de corriente hacia valores más negativos lo que indica que están siendo involucradas en el proceso especies adsorbidas de CuCN a las condiciones dadas. Por otra parte, el hecho de que la Ag(I) se reduzca sin la formación de especies adsorbidas podría sumarse las corrientes debidas a su reducción a los valores obtenidos para la reducción del Au(I).

6.6.2. Cronoamperometría De Las Reacciones De Oxidación: para observar el efecto de las variables de pH y concentración de cianuro sobre la disolución del zinc y del aluminio, y el comportamiento frente a la formación de capas pasivadoras se construyeron las curvas densidad de corriente vs potencial a partir de los cronoamperogramas obtenidos a las condiciones dadas.

Para el caso del zinc se construyeron curvas a diferentes tiempos de muestreo variando el pH y manteniendo fija la concentración de cianuro en un valor de 0.24 M. Las curvas presentadas en la Figura 52 permiten observar como a un pH igual a 12, las corrientes asociadas a la oxidación van siendo mayores a medida que el potencial de electrolisis se lleva hacia valores más negativos, en comparación con las corrientes de las curvas obtenidas para un pH igual a 11.40. De este modo, puede decirse que a medida que el pH se incrementa las corrientes asociadas a la oxidación del zinc se vuelven más importantes que a pH's bajos. Además es posible observar pequeñas oscilaciones en las curvas las cuales son representativas de procesos conducidos por fenómenos de oxidación – pasivación, en los cuales los incrementos están relacionados con la oxidación y los decrecimientos con la pasivación.

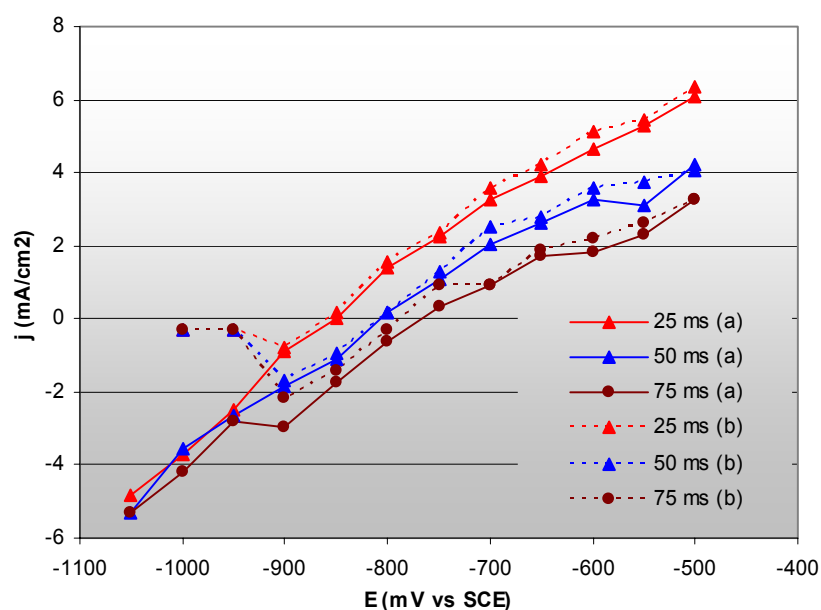


Figura 52: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potencioestáticas obtenidos en electrodo de Zinc-pasta de carbono con pH: (a) 11.40, (b) 12.0 y concentración de cianuro 0.24 M muestreadas a 25, 50 y 75 ms.

En conclusión, a pH's mayores el zinc presenta una serie de procesos de oxidación – pasivación, que le permiten al mismo tiempo incrementar la velocidad de disolución en comparación al comportamiento observado a bajos pH's y por consiguiente a bajas

concentraciones de cianuro donde la capa pasiva formada es más estable. Puesto que las corrientes asociadas a la oxidación del zinc disminuyen a medida que se va incrementando el tiempo de muestreo, puede deducirse que los procesos de oxidación del zinc van a estar fuertemente afectados por la difusión.

En la Figura 53 correspondiente al comportamiento presentado por el aluminio a diferentes valores de pH y concentraciones de cianuro 0.1 M y 0.24 M, se observa efecto del pH como factor predominante de la disolución, estando por encima del efecto que podría tener el cianuro.

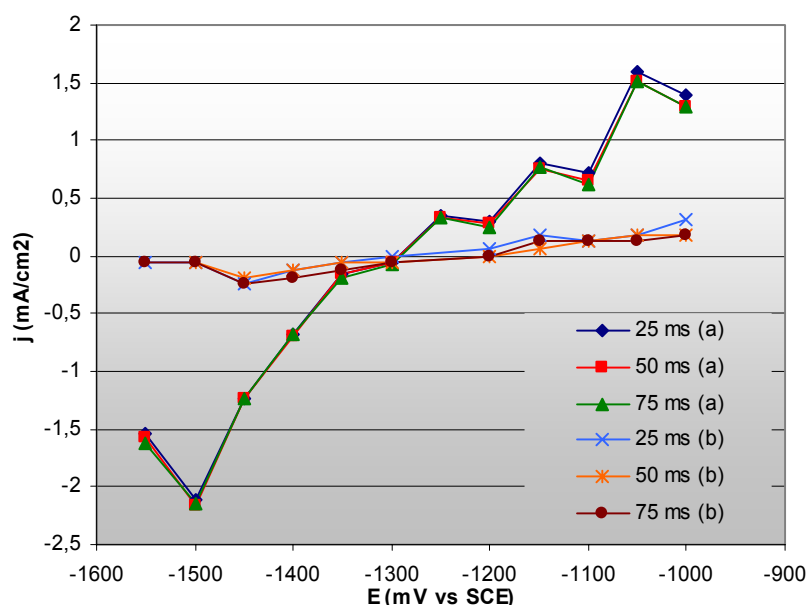


Figura 53: Curvas Densidad de corriente vs potencial construidas a partir de corrientes potenciostáticas obtenidos en electrodo de Aluminio-pasta de carbono con pH: (a) 12.0 (b) 11.5 y concentraciones de cianuro 0.1 y 0.24 M respectivamente, muestreadas a 25, 50 y 75 ms.

Efectivamente a mayor valor de pH las curvas obtenidas indican formación de capas pasivas al observarse los cambios abruptos de pendiente. Este comportamiento es el indicativo de que sobre la superficie del aluminio se están presentando fenómenos de oxidación – pasivación al igual que en el zinc. Sin embargo, a mayor pH la disolución del aluminio va a ser mucho más efectiva según se demostró en los voltamperogramas.

El comportamiento casi constante en el cambio de las densidades de corriente observado en las curvas 53(b) a pH menor manifiesta un proceso mas constante, indicando que bajo las condiciones dadas la naturaleza y el carácter de las capas pasivadoras formadas son bastante diferentes a las formadas cuando el pH es mayor. Este factor y la forma de las oscilaciones son indicativos de la fuerte influencia que tiene el pH en la disolución del aluminio, siendo mas estables las capas pasivadoras a bajos pH's. Por el contrario, se observa que un incremento en la concentración de cianuro no afecta la disolución del aluminio, comprobándose a tales condiciones la independencia de la oxidación del aluminio respecto a la concentración de cianuro en solución. Contrario al comportamiento observado para el zinc las corrientes asociadas no disminuyen a medida que el tiempo de muestreo se incrementa, indicando que los procesos de oxidación del aluminio no ocurren bajo control difusional, corroborando lo encontrado por S.S Djokic⁽⁵²⁾.

CONCLUSIONES

1. A partir de los diagramas de distribución de especies químicas cianuradas construidos teniendo en cuenta los equilibrios sucesivos que estas especies experimentan durante la formación de complejos y utilizando las constantes de equilibrio correspondientes, se determinaron los iones complejos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) predominantes en cada uno de los sistemas de recuperación de oro y plata a las condiciones de concentración de cianuro, concentración de especie metálica y pH. Se encontró que la predominancia de dichos complejos es fuertemente dependiente de la relación $[CN] / [Metal]_{Total}$.
2. Mediante los diagramas termodinámicos Potencial vs pH, construidos a las condiciones de recuperación de metales preciosos se determinó que la precipitación del oro y la plata ocurre selectivamente sin los problemas asociados con la existencia de cobre en solución y a pesar de las pequeñas diferencias de potencial entre los dos primeros.
3. El estudio termodinámico del comportamiento del zinc como metal cementante indicó que a bajas concentraciones de cianuro en la solución, la región de estabilidad del complejo $Zn(CN)_4^{2-}$ se reduce, incrementándose la estabilidad de las capas pasivas formadas en la reacción intermedia; lo que indica un cambio en el paso controlante de la cementación y ocasiona un incremento en el consumo del zinc. De otro modo, un incremento no controlado de la concentración de Zn en el sistema de precipitación aumenta la estabilidad del $Zn(OH)_2$.

4. En los sistemas de recuperación de oro y plata con aluminio se encontró que la disolución de este es completamente independiente de la concentración de cianuro siendo afectada únicamente por el incremento del pH.
5. Cuando la recuperación del oro y la plata se lleva a cabo con concentraciones de aluminio mayores que 10^{-3} M, se aumenta la estabilidad termodinámica del hidróxido de aluminio insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$, y se suprime la estabilidad del aluminato AlO_2^- soluble. Este comportamiento es desfavorable pues la disolución del aluminio es retardada por la presencia de capas pasivas.
6. El estudio del comportamiento electroquímico de las soluciones cianuradas con contenidos de iones metálicos, mostró que la reducción de las especies de $\text{Au}(\text{I})$ y de $\text{Cu}(\text{I})$ involucran especies adsorbidas de AuCN y de CuCN sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, cuya presencia enmascara las corrientes debidas a la reducción e impide la determinación de los potenciales a los cuales la precipitación es efectiva. Las curvas voltamperométricas permitieron corroborar la presencia de dichas especies adsorbidas durante los procesos de reducción, al igual que la ausencia de AgCN como especie intermedia durante la reducción de la $\text{Ag}(\text{I})$.
7. El comportamiento de las curvas voltamperométricas indicó que a altas concentraciones de cianuro la reducción de los complejos metálicos está limitada por un proceso difusional, a través de la capa electrodo de carbón vítreo-solución cianurada; mientras que a bajas concentraciones de cianuro la reducción del $\text{Au}(\text{I})$ y del $\text{Cu}(\text{I})$ se encuentra influenciada por los procesos adsortivos.
8. Las curvas voltamperométricas mostraron que la deposición selectiva de los metales preciosos ocurre en su orden en rangos de potencial entre -1.6 y -1.7 V vs SCE para el oro, seguido por la plata con potenciales entre -1.7 y -2.0 V vs SCE y por último el cobre en un rango de potencial entre -1.8 y -2.36 V vs SCE. En estos rangos de potencial, la precipitación del oro y de la plata puede ser posible sin la presencia de

codepósitos de Cu al interior del precipitado, si se tienen en cuenta los potenciales mucho más negativos requeridos por el cobre para que la reducción sea posible.

9. La presencia de especies de Cu(I) en la solución de recuperación es benéfica pues contribuye a la modificación de las densidades de corriente capacitivas debidas a los fenómenos de adsorción de cianuro, además de propiciar las condiciones para que los procesos de reducción del oro y de la plata puedan ser observados al retardarse la reducción del agua hacia potenciales más negativos.
10. A partir de los valores de potencial encontrados para los procesos de oxidación-reducción involucrados en la recuperación de oro y plata con zinc y aluminio, y teniendo en cuenta el efecto de las variables de operación, se puede concluir que el paso controlante de la cementación está determinado por la oxidación del zinc y del aluminio, a pesar de los grandes efectos adsorptivos presentes durante la reducción.
11. Las curvas densidad de corriente vs potencial, construidas a través de las respuestas cronoamperométricas, permitieron determinar un control difusional en el proceso de cementación con zinc, contrario al control observado en el aluminio. Del mismo modo permitieron verificar la presencia y el efecto de las especies adsorptivas de AuCN y CuCN, descartándose el AgCN como especie intermedia en la reducción de la plata.
12. Para la recuperación del oro y de la plata a nivel industrial se recomienda trabajar a valores de pH menores que 11 de modo que la disolución efectiva del zinc y del aluminio pueda darse, y la competencia de los iones hidroxil con las especies adsorbidas pueda evitarse. Por otra parte, los mejores resultados se observaron a concentraciones de cianuro en solución iguales a 0.24 M, pues a valores menores, la reducción de los metales preciosos está fuertemente influenciada por la contribución de los procesos adsorptivos, y a valores mayores por la presencia de cianuros libres en exceso. Finalmente, según los resultados obtenidos es recomendable trabajar con

altas relaciones de concentración cianuro - especie metálica en solución de modo que la cementación pueda ser eficiente.

BIBLIOGRAFIA

1. ADAMS R. Electrochemistry at Solid Electrodes. Marcel Dekker Inc, New York. 1969.
2. BARD A. J., FAULKNER L. R. Electrochemical Methods. Library of Congress, pp 137-249. 1980.
3. BRAY, J.L., Metalúrgia Extractiva de los metales no ferrosos. Ediciones Interciencia. Madrid. 1962
4. CÁCERES C. Recuperación De oro a partir de residuos de pulimentos de joyería. Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1994.
5. CARDENAS REVILLA AGUSTIN. Metalúrgia Extractiva del oro. Imprenta offset "Imral Ltda. Oruro, Bolivia.
6. CRUNDWELL. FRANK K, GODORR SVEN. A, A Mathematical model of the leaching of gold in cyanide solutions, University of the Wiatersrand, Johannesburgo, South Africa. 1996.
7. DELANEY. T. A, FLETCHER. W.K. efficiency of cyanidation in gold exploration using soils. University of British Columbia. Vancouver, Canadá. 1999
8. DENG TIALONG. LIAO MENGXIA. Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bioleaching and thiourea leach. Chengdu University of Technology. Republic of China. 2001.
9. DESCHENES .G., PRUD'HOMME P.J.H. Cyanidation of a copper –gold ore. Int.J. Miner.Process. 1997
10. GONZAGA LUIS, SOBRAL S. Research and development in extractive metallurgy for precious metals, Série Estudos e Documentos, Brasil. 1995
11. GUZMÁN, SEGARRA M, CHIMENOS J.M, FERNANDEZ M.A, ESPIELL F. Gold cyanidation using hydrogen peroxide. Barcelona, España. Enero 1999.

12. HWA YOUNG LEE, SUNG GYU KIM, JONG KEE OH, Cementation behavior of gold and silver onto Zn, Al and Fe powders from acid thiourea solutions. Korea Institute of Science and Technology, Korea, 1996
13. KONDOS. P., GRIFFITH.F., O,JARA.J. The use of oxygen in gold cyanidation. Canadian Metallurgical Quarterly.1995.
14. LAPIDUS GRETCHEN, Mathematical modelling of metal leaching in nonporous minerals, Departamento de Ingeniería de Procesos e hidráulica. Universidad Autónoma metropolitana- Iztapalapa, México. 1991.
15. LAPIDUS GRETCHEN, Unsteady-state model for gold cyanidation on a rotation disk. Departamento de Ingeniería de Procesos e hidráulica. Universidad Autónoma metropolitana- Iztapalapa, México. 1995.
16. LUNA. R.M. LAPIDUS.G.T, Cyanidation kinetics of silver sulfide. Departamento de Ingeniería de Procesos e hidráulica. Universidad Autónoma metropolitana- Iztapalapa, México. 2000.
17. MILZAREK. G.L., SAMPIO, C.H, CORTINA.J.L, Cyanide recovery in hidrometallurgical plants: use of synthrtic solutions constituted by metallic cyanide complexes. Mineral processing laboratory, Center of Technology, Federal University of Río Grande do Sul. Polytechnic University of Catalunya. Spain.2001
18. MISARI CH, FIDEL SERGIO. Metalúrgia del Oro, CEPECT, Volumen I,Perú, 1993.
19. NEWMAN J. Electrochemical Systems. Prentice Hall 1991.
20. NICOL. M.J. The anodic dissolution of gold. Part I Oxidation in acid solutions. Gold Bulletin. 1980
21. NODO REGIONAL DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA DE SANTANDER. Diagnóstico ambiental del sector de joyería. CDMB- UIS.
22. OZBERK. E, JANKOLA. W.A, VECCHIARELLI. M. KRYSA. B.D. Commercial operations of sherritt zinc pressure leach process. Hudson Bay Mining and Smelting Co. Canadá. 1995.
23. Outokumpu HSC. Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. User's Guide version 4.0. junio 1999.

24. REES. K.L, VAN DEVENTER. J.S.J, DUNNE. R.C, Gold process modelling. II. The effect of ore type on leaching and adsorption dynamics at telfer gold mine. University of Melbourne. Australia. 2001.
25. RUBISOV D.H., PAPANGELAKIS. V.G., KONDOS. P.D. Fundamental kinetic models for gold ore cyanide leaching. Canadian Metallurgical Quarterly. 1996
26. SEDZIMIR. J.A. Precipitation of metals by metals (cementation)- kinetics, equilibria. Academy of Mining and Metallurgy, Poland. 2002.
27. SOBRAL, L.G.S. Rotating Disk Technique Applied to an Environmentally Sound Extraction Metallurgy. CETEM, Universidad Industrial de Santander, 1995.
28. VILCHIS S. -CARBAJAL, I.GONZÁLEZ, G.T LAPIDUS. An electrochemical study of gold cementation with zinc powder at low cyanide concentration in alkaline solutions. Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, México, 1999
29. WADSWORTH, MILTON E. Rate processes in the leaching of gold and other metals forming stable complexes. Department of metallurgical engineering, University of Utah, Salt Lake City. 1991.
30. WADSWORTH M.E., YONG H. Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva. Ed. Trillas 1986.
31. WADSWORTH M.E., ZHU X., THOMPSON J.S., PEREIRA C.J. Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism. Hidrometallurgy. 2000
32. WADSWORTH M.E. Surface processes in silver and gold cyanidation. Int. J. Miner. Process. 1999.
33. VILLAMIZAR. F. Recuperación de oro contenido en residuos de joyería por métodos hidrometalúrgicos. Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1994.
34. ZURRILLA, R.W., SEN.R.K & YEAGER.E. The kinetics of reduction reaction on gold in alkaline solution, J. Electrochemical. Soc. 125. 1103-1109.1978.
35. GUAN CHARLES . Ch, HAN. K.N. The electrochemical study of the deposition of gold onto copper and zinc in amoniacal solutions. Department of metallurgical ingeniering. South Dacota. 1995.
36. TREJO. G. GONZALEZ. I. Electrodeposition of gold in ammoniacal médium: influence of substrate and temperature. CIDETEQ. México. 1996.

37. LUNA SANCHEZ. R.M. GONZALEZ. I. LAPIDUS. G.T. An Integrated approach to evaluate the leaching behavior of silver from sulfide concentrates. Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa. México. 2002.
38. SOSA. E, CABRERA-SIERRA. R, The role of different surface damages in corrosion process in alkaline sour media. Departamento de Ingeniería Química UAM. México.2001
39. IBAÑEZ. J.G. GONZALEZ. I. Construction of multicomponent pourbaix diagrams using generalized species. Universidad Iberoamericana. UAM. México. 1991.
40. BARD. A. J. PARSONS. R. and JORDAN. J. Standard potentials in aqueous solutions. New York. 1985.
41. DUBBY, IZZAT, BED. Electrochemistry. 1987
42. REYES CRUZ. V. PONCE DE LEON. C. GONZALEZ. I. Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions. UAM. México. 2002.
43. ROJAS HERNANDEZ. A, RAMIREZ. M.T, GONZALEZ.I. Predominante zone diagrams in solution chemistry. Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa. México. 1995.
44. TREJO CÓRDOVA. G, ROJAS HERNÁNDEZ. A, RAMIREZ. M.T. Diagramas de zonas de dominio aplicados al análisis químico , Partes 1, 2 y 3. Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa. México. 1993.
45. CARDENAS REVILLA. A. Metalúrgia extractiva del oro. Sociedad de Ingenieros de Bolivia. Oruro. Bolivia.
46. PINE INSTRUMENT COMPANY. Educator's referente guide for electrochemistry. Grove City, Pennsylvania. 1996.
47. LUNA.R.M, RAMIREZ. M.T. GONZALEZ. I. Carbon paste electrodes with electrolytic binder: Influence of the preparation method. Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa. México. 1993.
48. JIANMING. L, DREISINGER. D.B, COOPER. W.C. Termodinámica de los sistemas acuosos cobre-cianuro. 2002.
49. REYES CRUZ. V, OROPEZA. M.T, GONZALEZ. I, and PONCE DE LEON. C, Electroquimical recovery of silver from cyanide leaching solutions. Universidad Autónoma Metropolitana de México. 2002.
50. MAC ARTHUR. D. M. Electrochemistry Society. 1972.

51. MISHRA. K.G, PARAMGURU. R.K, Some electrochemical studies on cementation of copper onto zinc from sulfate bath. Council of scientific and industrial research. Bhubeneswar, Orissa, India. 2000.
52. S.S. DJOKIC. Cementation of copper on aluminum in alkaline solutions. Sherritt Incorporated, Fort Saskatchewan, Universidad de Alberta, Canadá. 1996.