

**EVALUACIÓN VOLTAMÉTRICA DE LA DISOLUCIÓN DE ORO Y DE PLATA EN LA
CIANURACIÓN INTENSIVA DE CONCENTRADOS AUROARGENTÍFEROS
REFRACTARIOS, EN PRESENCIA DE CATALIZADORES E INHIBIDORES**

OLGER GIOOVANI MENDOZA VILLABONA

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

2005

**EVALUACIÓN VOLTAMÉTRICA DE LA DISOLUCIÓN DE ORO Y DE PLATA EN LA
CIANURACIÓN INTENSIVA DE CONCENTRADOS AUROARGENTÍFEROS
REFRACTARIOS, EN PRESENCIA DE CATALIZADORES E INHIBIDORES**

OLGER GIOOVANI MENDOZA VILLABONA

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

Director: Profesor, Julio Elías Pedraza Rosas

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

2005

Dedico este libro a DIOS, quien ha sido y será en todo momento mi fortaleza y confianza en mi mismo. A las mujeres de mi vida: Mi esposa Sandra y al regalo mas hermoso, mi hija Sofia; a mi madre María y mis hermanas Nuri, Sandra, Lida y Consuelo.

Olger Giovanni Mendoza Villabona

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos al profesor Julio Elías Pedraza Rosas, director de esta investigación, por su invaluable colaboración y contribución en la construcción intelectual y personal de quienes gozamos de su aprecio y confianza.

A la Universidad Industrial de Santander, especialmente al Grupo de Investigaciones, en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente; por brindarme apoyo económico y la oportunidad de crecer en el campo intelectual y laboral.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, especialmente al Programa de Posgrado, por su gran aporte al conocimiento

A la Dirección General de Investigaciones – Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, por el apoyo económico en la financiación de este trabajo de investigación (Proyecto DIF 5414)

Doctores Humberto Escalante Hernandez y Gustavo Neira Arenas por sus aportes y evaluación de esta investigación.

A todos mis compañeros y amigos por su valiosa amistad y compañía en los momentos difíciles.

A Sandra mi esposa y a mi hija Sofía, por su amor y paciencia.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	21
2.1 DISOLUCIÓN DE ORO Y DE PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO	21
2.1.1 Propiedades químicas y termodinámicas de las soluciones acuosas de cianuro	21
2.1.2 Mecanismo de disolución de oro en soluciones cianuradas	23
2.1.3 Termodinámica de la disolución de oro y de plata en soluciones de cianuro	26
2.1.4 Comportamiento electroquímico del oro y de la plata en soluciones de cianuro	27
2.1.4.1 Comportamiento Anódico. Oxidación del oro y de la plata	28
2.1.4.2. Comportamiento catódico. Reducción de O ₂ sobre oro	29
2.1.5 Teoría del potencial de mezcla aplicado al estudio electroquímico de la disolución de oro y de plata en soluciones de cianuro.	30
2.2 EFECTO INHIBIDOR DEL ION SULFURO (S⁻²) SOBRE LA DISOLUCIÓN DE ORO Y PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO	32
2.3 EFECTO CATALÍTICO DE LOS IONES Pb⁻² SOBRE LA DISOLUCIÓN DE ORO Y PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO	34
2.4 MENAS AUROARGENTÍFERAS Y PROCESOS APLICADOS PARA LA EXTRACCIÓN DE ORO Y PLATA	36
2.5 MINERALES REFRACTARIOS A LA CIANURACIÓN	37
2.5.1 Mineralogía de las menas refractarias de oro	37
2.5.2. Tratamiento de la refractariedad de las menas	39
2.5.3 Cianuración Intensiva	39
2.5.3.1 Variables de la cianuración intensiva	40
2.5.4 Cianuración de otros metales	42
2.5.5 Comportamiento de los minerales sulfurados en soluciones alcalinas de cianuro	43
2.5.6 Interacciones electroquímicas entre sulfuros metálicos, el oro y la plata	44

2.6 USO DE ACELERANTES, CO-AYUDANTES Y CATALIZADORES EN EL PROCESO DE CIANURACIÓN DE ORO Y DE PLATA	46
2.7 OXIDACIÓN SELECTIVA DE IONES SULFURO (S²⁻) E HIDROSULFURO (HS⁻)	48
2.7.1 Estructura, propiedades fisicoquímicas y principales aplicaciones de las ftalocianinas metálicas y sus derivados	48
3. DETALLES EXPERIMENTALES	51
3.1 SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	53
3.1.1 Síntesis y caracterización de TSPCo	53
3.1.2 Caracterización del catalizador comercial LW	53
3.2 MATERIALES EMPLEADOS EN LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	54
3.2.1 Electrodo de Trabajo	54
3.2.1.1 Preparación de los Electrodo de Disco Rotatorio (RDE) de oro y de plata	54
3.2.1.2 Elaboración y preparación de los electrodos de mineral (EPC)	54
3.2.2 Reactivos, soluciones tipo y métodos de análisis	55
3.3 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA DISOLUCIÓN DE ORO Y DE PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO.	56
3.3.1 Experimentos electroquímicos y variables experimentales	57
3.3.2 Comportamiento anódico del oro y de la plata	58
3.3.3 Comportamiento catódico. Reducción de oxígeno sobre el oro y la plata	59
3.4 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE CONCENTRADOS DE MINERALES SULFURADOS EN SOLUCIONES DE CIANURO.	59
3.4.1 Experimentos electroquímicos y variables experimentales	60
3.4.2 Comportamiento anódico de la piritita y la galena	60
3.4.3 Comportamiento catódico. Reducción de O ₂ sobre la piritita y la galena	60
3.5 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE LOS IONES SULFURO (S²⁻) EN PRESENCIA DE TETRASULFOFTALOCIANINA DE COBALTO	61
3.6. INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPOS	61
4. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.	62
4.1 SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	62
4.1.1 Síntesis y caracterización de la Tetrasulfoftalocianina de Cobalto (II)	62

4.1.2 Caracterización del catalizador comercial LW	64
4.2 EVALUACIÓN DE CATALIZADORES E INHIBIDORES EN EL COMPORTAMIENTO ANÓDICO DEL ORO Y DE LA PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO.	66
4.2.1 Comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro	66
4.2.2. Evaluación de los catalizadores Pb^{+2} , LW y TSPCo, en el comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro	69
4.2.2.1 Efecto del Pb^{+2}	69
4.2.2.2 Efecto del Catalizador LW	71
4.2.2.3 Efecto de la TSPCo	73
4.2.3 Evaluación del efecto inhibidor de los iones S^{-2} sobre el comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro	75
4.2.4 Evaluación de los catalizadores Pb^{+2} , LW y TSPCo, en el comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro que contienen S^{-2}	78
4.2.4.1 Efecto catalítico del Pb^{+2} en la disolución del oro en presencia del ion S^{-2}	79
4.2.4.2 Efecto catalítico del LW en la disolución del oro en presencia del ion S^{-2}	80
4.2.4.3 Efecto catalítico de la TSPCo en la disolución del oro en presencia del ion S^{-2}	81
4.2.5 Cuadro comparativo del comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro, en presencia de catalizadores e inhibidores.	82
4.3 EVALUACIÓN DE CATALIZADORES E INHIBIDORES EN EL COMPORTAMIENTO CATÓDICO DEL ORO Y DE LA PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO.	83
4.3.1 Reducción de O_2 sobre el oro y la plata.	83
4.3.2. Evaluación de los catalizadores Pb^{+2} , LW y TSPCo, en la reducción de O_2 sobre el oro y la plata.	85
4.3.2.1 Efecto del LW	85
4.3.2.2 Efecto del Pb^{+2}	88
4.3.2.3 Efecto de la TSPCo	89
4.3.3 Evaluación del efecto inhibidor de los iones S^{-2} en la reducción de O_2 sobre el oro y la plata.	89

4.3.4 Cuadro resumen comparativo del comportamiento catódico del oro y de la plata, en presencia de catalizadores e inhibidores.	90
4.4 COMBINACIÓN DE LAS REACCIONES ANÓDICA-CATÓDICA. APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL POTENCIAL DE MEZCLA (TPM)	91
4.4.1 TPM aplicada a la disolución de oro en soluciones de cianuro	91
4.4.1.1 Consideraciones mecanísticas en el sistema Au-CN ⁻ -O ₂ -Catalizador	94
4.4.2 TPM aplicada a la disolución de plata en soluciones de cianuro	99
4.4.2.1 Consideraciones mecanísticas en el sistema Ag-CN ⁻ -O ₂ -Catalizador	101
4.4.3 Cuadro resumen comparativo de la aplicación de la TPM al comportamiento electroquímico del oro y de la plata en soluciones de cianuro, en presencia de catalizadores e inhibidores.	104
4.5 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE LOS IONES SULFURO (S⁻²) EN PRESENCIA DE TETRASULFOFTALOCIANINA DE COBALTO (TSPCo), EN EL SISTEMA ACUOSO CN⁻-O₂.	105
4.6 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE CONCENTRADOS SULFURADOS, EN SOLUCIONES DE CIANURO.	109
4.6.1 Comportamiento electroquímico de la Piritita (FeS ₂) en soluciones de cianuro	110
4.6.1.1 Comportamiento anódico de la piritita en soluciones de cianuro	111
4.6.1.2 Comportamiento catódico de la piritita en soluciones de cianuro.	118
4.6.2 Comportamiento electroquímico de la Galena (PbS) en soluciones de cianuro	120
4.6.2.1 Comportamiento anódico de la galena en soluciones de cianuro	122
4.6.2.2 Comportamiento catódico de la galena en soluciones de cianuro	124
4.6.3. Cuadro resumen comparativo del comportamiento electroquímico de la piritita y de la galena en soluciones de cianuro, en presencia del catalizador LW.	125
5. CONCLUSIONES	126
BIBLIOGRAFÍA	130

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Minerales que contienen al oro y la plata.	36
Tabla 2. Tratamiento para menas refractarias y sus principales características.	38
Tabla 3. Metales consumidores de cianuro (cianicidas) y de oxígeno.	42
Tabla 4: Caracterización geoquímica de los concentrados de mineral y composición de los EPC preparados.	55
Tabla 5. Definición de variables experimentales en el estudio del comportamiento electroquímico del oro y de la plata en soluciones de cianuro.	58
Tabla 6. Definición de variables experimentales en el estudio del comportamiento electroquímico de concentrados de pirita y de galena, en soluciones de cianuro.	60
Tabla 7. Identificación de las principales bandas de absorción IR para las TSPCo.	64
Tabla 8. Composición química del catalizador LW	65
Tabla 9. I_{cor} y E_{cor} para el sistema Au-CN ⁻ -O ₂ -Catalizador calculados a partir de la TPM.	94
Tabla 10. I_{cor} y E_{cor} para el sistema Ag-CN ⁻ -O ₂ -Catalizador calculados a partir de la TPM.	101
Tabla 11. Pendientes de la relación logarítmica entre la I_{cor} y la velocidad de rotación del RDE para el sistema Ag-CN ⁻ -O ₂ -Catalizador. 24.2 ppm de O ₂ , Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25°C.T	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dependencia de la formación de HCN con el pH en soluciones acuosas de cianuro de sodio o de potasio.	22
Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema CN^- - H_2O a 25 °C.	22
Figura 3. Diagrama de una superficie de oro en contacto con una solución de cianuro y oxígeno.	24
Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Au-CN^- - H_2O y Ag-CN^- - H_2O a 25 °C.	27
Figura 5. Comportamiento anódico del oro (a) y de la plata (b) en soluciones de cianuro.	29
Figura 6. Comportamiento catódico de la reducción de O_2 sobre el oro y plata en soluciones libres de cianuro.	30
Figura 7. Teoría del potencial de Mezcla aplicado a la disolución de oro.	31
Figura 8. Cinética de la disolución de oro en soluciones cianuradas en presencia y ausencia de iones sulfuro e hidrosulfuro.	33
Figura 9. Diagrama Eh/pH para el sistema $\text{S-H}_2\text{O}$, a 25 °C.	33
Figura 10. Diagrama Eh/pH para el sistema S-CN^- - H_2O , a 25 °C.	34
Figura 11. Diagrama de polarización potenciodinámica para el oro en presencia de iones Pb^{+2} .	35
Figura 12. Influencia de los minerales sulfurados en el comportamiento (a) anódico y (b) catódico del oro en soluciones de cianuro.	45
Figura 13. Estructura de la Tetrasulfoftalocianina de Cobalto (II) (TSPCo).	49
Figura 14. Resumen de la metodología experimental.	52
Figura 15: Electrodo de trabajo de Pasta de Carbono (EPC). (a) Conector eléctrico del EPC (b) Cuerpo del EPC.	57
Figura 16. Celda electroquímica convencional.	57
Figura 17. Espectros de absorción UV-Vis de la TSPcCo solución acuosa (1×10^{-5} M)	63
Figura 18. Espectros de absorción IR-TF de TSPCo.	64
Figura 19. Perfil de DR-X obtenido para el catalizador LW.	65

Figura 20. Curvas de polarización anódica (a) del oro y (b) de la plata en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25°C.	67
Figura 21. Influencia de la concentración de cianuro en la I_{oxi} del oro y de la plata en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25°C.	68
Figura 22. Efecto de los iones Pb ⁺² sobre el comportamiento anódico del oro en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25°C.	70
Figura 23. (a) Efecto de la concentración de cianuro en el comportamiento anódico del oro, en presencia de Pb ⁺² . (b) Efecto de la concentración de Pb ⁺² sobre el comportamiento anódico del oro en una solución de 1000 ppm de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25°C.	70
Figura 24. Efecto de los iones Pb ⁺² sobre el comportamiento anódico de la plata en soluciones de cianuro (1000 ppm). Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25°C.	71
Figura 25. (a) Curvas de polarización anódica del oro en soluciones de cianuro, en presencia de 0.5% de LW. (b) Efecto de la concentración de LW sobre el comportamiento anódico del oro en una solución 25000 ppm de CN ⁻ . Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25°C.	72
Figura 26. Efecto del LW sobre el comportamiento anódico de la plata en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25°C.	73
Figura 27. Efecto del TSPCo sobre el comportamiento anódico (a) del oro y (b) de la plata en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25°C.	73
Figura 28. Efecto inhibitor de los iones sulfuro (S ⁻²) sobre el comportamiento anódico del oro en soluciones de cianuro. Recuadro: Dependencia de la concentración de CN ⁻ . Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25°C.	74
Figura 29. Efecto de los iones S ⁻² y Pb ⁺² sobre el OPC para el sistema Au-CN ⁻ .	76

Figura 30. Efecto de los iones sulfuro (S^{-2}) sobre el comportamiento anódico de la plata en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	77
Figura 31. Diagramas de estabilidad Eh-pH para los sistemas Au- S^{-2} -CN y Ag- S^{-2} -CN.	78
Figura 32. (a) Voltagramas de polarización anódica de oro en soluciones de cianuro de 1000 ppm, en la presencia simultánea de Pb^{+2} y S^{-2} . (b) Corriente de pico de formación de $Au[(CN)_2]^-$ para diferentes concentraciones de Pb^{+2} y de S^{-2} en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	80
Figura 33. Efecto del LW al 0.5% sobre la disolución anódica de oro en presencia de iones S^{-2} . (a) Cianuración convencional y (b) Cianuración intensiva. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	81
Figura 34. Voltametría cíclica del oro en soluciones de cianuro (1000 ppm) y LW al 0.5%. Efecto del ion sulfuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	81
Figura 35. Reducción de O_2 sobre (a) oro y (b) sobre plata, en soluciones libres de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	84
Figura 36. Efecto del LW sobre la reducción de O_2 (22.3 ppm), (a) sobre oro y (b) sobre plata, en soluciones libres de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	86
Figura 37. Voltagrama cíclico sobre oro de una solución que contiene 50 ppm de Pb^{+2} . Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	86
Figura 38. Influencia de la concentración de O_2 en las curva de reducción sobre oro, en soluciones que contienen LW (0.5%); (a) sobre oro y (b) sobre plata. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rot. 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M.	87
Figura 39. Influencia de la velocidad de agitación en la reducción de O_2 (22.3 ppm), en presencia de LW 0.5% y en soluciones libres de cianuro (a) sobre oro y (b) sobre plata. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	88
Figura 40. Efecto de los iones Pb^{+2} y S^{-2} sobre la reducción de O_2 . Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	89

Figura 41. Superposición de voltagramas anódicos y catódicos de oro. (a) En presencia de 0.5% de LW. (b) En presencia de 0.5 ppm de Pb^{+2} . (c) Sin catalizadores. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	92
Figura 42. Fotografía de una probeta de oro después de trazada la curva de polarización anódica en una solución de 25000 ppm de CN^- y LW 0.5%. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	94
Figura 43. Voltagramas cíclicos (a) sistema Au- CN^- - Pb^{+2} , 1000 ppm de CN^- . (b) sistema Au- CN^- -LW, 25000 ppm de CN^- . Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	96
Figura 44. Relación logarítmica entre la I_{cor} y la frecuencia de rotación del RDE. (a) En presencia de LW (b) En presencia de Pb^{+2} . Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	97
Figura 45. Orden cinético teórico de la reacción con respecto a la concentración de O_2 , calculado a partir de la TPM aplicada al sistema Au- CN^- - O_2 -Catalizador. Velocidad de rotación 450rpm, Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	98
Figura 46. TPM aplicada a la disolución de plata (a) Sin catalizadores. (b) En presencia de 0.5% de LW. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	100
Figura 47. Orden cinético teórico de la reacción con respecto a la concentración de O_2 , calculado a partir de la TPM aplicada al sistema Ag- CN^- - O_2 -Catalizador (a) en presencia de LW (b) sin LW. Velocidad de rotación 450rpm, Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.	103
Figura 48. Oxidación de CN^- (200 ppm) con O_2 ambiental (5.6 ppm) en presencia de los catalizadores TSPCo ($1 \times 10^{-5}M$) y LW (0.5%). 25°C y pH 10.5.	106
Figura 49. Oxidación de CN^- (200 ppm) y de S^{-2} (200 ppm) con O_2 ambiental (5.6 ppm) en presencia de los catalizadores TSPCo ($1 \times 10^{-5}M$) y LW (0.5%). 25°C y pH 10.5.	106
Figura 50. Distribución de los productos de oxidación de S^{-2} (200 ppm) con O_2 ambiental (5.6 ppm) en presencia de TSPCo ($1 \times 10^{-5}M$). 25°C y pH 10.5.	108

Figura 51. Voltagramas cíclicos típicos obtenidos a partir de EPC en soluciones acuosas de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25 °C.	112
Figura 52. Voltagramas cíclicos obtenidos a partir de EPC en solución acusa de cianuro en presencia del LW. (a) Cianuración intensiva (b) Cianuración convencional. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25 °C.	114
Figura 53. Influencia del catalizador LW en las mediciones de OPC de pirita en solución acusa de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25 °C.	115
Figura 54. (a) Influencia de la concentración de LW sobre la i_{1000mV} obtenida a partir de EPC de pirita. (b) Influencia del pH sobre la $i_{1000 mV}$ obtenida a partir de EPC de pirita. 25000 ppm de CN ⁻ , Velocidad de barrido 5 mV/s. pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25 °C.	116
Figura 55. Voltagramas cíclicos típicos obtenidos a partir de EPC en solución acusa de 1000 ppm de CN ⁻ en cuatro ciclos consecutivos; en presencia de LW 0.5%. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25 °C.	117
Figura 56. (a) Voltagrama de reducción de O ₂ sobre EPC de pirita. (b) Efecto del LW en la reducción de O ₂ sobre pirita. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25 °C.	119
Figura 57. Voltagramas cíclicos típicos obtenidos a partir de EPC de galena, en solución acusa de 1000 ppm de CN ⁻ . Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25 °C.	121
Figura 58. Voltagramas cíclicos obtenidos a partir de EPC de galena, en soluciones acusas de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25 °C.	122
Figura 59. Voltagramas cíclicos consecutivos obtenidos a partir de EPC de galena, en solución acuosa de cianuro. Agitación vigorosa del electrolito, velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25 °C.	123
Figura 60. (a) Voltagrama de reducción de O ₂ sobre EPC de galena. (b) Efecto del LW en la reducción de O ₂ sobre galena. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO ₃ 0.5 M. 25 °C.	125

TITULO*: EVALUACIÓN VOLTAMÉTRICA DE LA DISOLUCIÓN DE ORO Y DE PLATA EN LA CIANURACIÓN INTENSIVA DE CONCENTRADOS AUROARGENTÍFEROS REFRACTARIOS, EN PRESENCIA DE CATALIZADORES E INHIBIDORES

AUTOR: Mendoza Villabona Olger Gioovani**

Palabras claves: Cianuración intensiva; Minerales de Oro y Plata; sulfuro; LeachWell 60X[®]; Tetrasulfoftalocianina de Cobalto (II); Pirita; Galena; Electrodo de Pasta de Carbono.

Descripción: En este trabajo se evaluó la interferencia del ión sulfuro (S^{2-}), así como los efectos del LeachWell 60X[®] (LW), del ion Pb^{+2} y de la Tetrasulfoftalocianina de cobalto (TSPCo) como catalizadores en el comportamiento electroquímico del proceso de disolución de oro y de plata con cianuro; en condiciones de cianuración convencional (1000 ppm de CN^- y O_2 ambiental 5.2 ppm) e intensiva (25000 ppm de CN^- y saturado de O_2 24 ppm). Se emplearon métodos potenciodinámicos de barrido lineal y cíclico para estudiar la oxidación anódica de estos metales y la reducción catódica del O_2 .

Se encontró que el LW, aumenta drásticamente la corriente de oxidación del oro en la región de potencial entre -600 mV y -300 mV (SSC), incluso en presencia del sulfuro. Un efecto similar fue observado con el plomo. Para el caso de la oxidación de plata los efectos fueron menos importantes. Las curvas de reducción de O_2 en presencia de LW y el cálculo del orden de la reacción con respecto a la concentración de O_2 , señalan modificaciones sustanciales en el mecanismo de interacción entre las superficies del oro y la plata con el O_2 . La TSPCo fue evaluada en la oxidación del sulfuro y del cianuro, mostrando selectividad hacia la oxidación del sulfuro sin influenciar las interacciones electroquímicas del cianuro con el oro y la plata.

El comportamiento electroquímico de la pirita y de la galena en soluciones de cianuro y en presencia de LW fue estudiado empleando electrodos de pasta de carbono. La voltametría cíclica reveló que la galena es más susceptible que la pirita a descomponerse en soluciones de cianuro. El LW aumentó la oxidación de éstos minerales a potenciales mayores que 300 mV. La reducción de oxígeno no mostró ser influenciada por la presencia del catalizador evaluado.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Posgrado en Ingeniería Metalúrgica
Director: Julio Elías Pedraza Rosas

TITLE*: VOLTAMMETRIC EVALUATION OF THE DISSOLUTION OF GOLD AND SILVER IN THE INTENSIVE CYANIDATION OF REFRACTORY CONCENTRATES, IN PRESENCE OF CATALYSTS AND INHIBITORS.

AUTHOR: Mendoza Villabona Olger Gioovani**

Keywords: Intensive Cyanidation; Gold and Silver Minerals; Sulphide; LeachWell 60X[®]; Cobalt(II) Tetrasulphophthalocyanine; Pyrite; Galena; Carbon Paste Electrodes

Description: The effect of the catalysts Leachwell 60X[®], cobalt(II) tetrasulphophthalocyanine and lead, as well as the influence of sulphide additions acting as inhibitor, on the dissolution of gold and silver in the intensive cyanidation of refractory concentrates was studied by cyclic voltamperometry.

Anodic behavior of gold and silver on electrodes of these pure metals in cyanide solution, and cathodic reduction of oxygen on these electrodes were studied using potentiodynamic polarization measurements. It was found that Leachwell 60X[®] increased the anodic activity of both metals, especially for gold which potential was increased from -600 mV to -300 mV (SSC). On the other hand, Leachwell 60X[®] addition also increased the rate of oxygen reduction on both concentrates. Therefore, the dissolution rate was predicted using the mixed potential theory. The significant increase in the overall dissolution activity was attributed mainly at the increase in the rate of oxygen reduction. The catalytic activity of cobalt(II) tetrasulphophthalocyanine was investigated for cyanide and sulphide oxidation. The cobalt complex was selective toward the sulphide oxidation and it not modifies the electrochemical interactions of gold and silver with cyanide.

The influence of the catalyst Leachwell 60X[®] on the electrochemical behavior of the dissolution of pyrite and galena in cyanide solutions, has been investigated using carbon paste electrodes. Cyclic voltammetry results showed that dissolution rate of pyrite increased with catalyst addition at higher positive potentials than 300 mV. Anodic activity of galena was higher than pyrite in cyanide solutions at potentials from -1000 mV to 1000 mV. Oxygen reduction on both minerals was not influenced by the presence of catalyst.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Posgrado en Ingeniería Metalúrgica
Director: Julio Elías Pedraza Rosas

INTRODUCCIÓN

En el mundo la mayoría del oro que se procesará en el siglo XXI será obtenido a partir de menas sulfuradas, las cuales contienen principalmente minerales de azufre como pirita, calcopirita, arsenopirita, galena, entre otros. Estos minerales son relativamente solubles en las soluciones de cianuro y se caracterizan por generar especies en solución como los iones sulfuro (S^{2-}), que causan graves problemas en el proceso de disolución de los metales preciosos, ya que pasivan la superficie de las partículas metálicas causando una disminución dramática en la cinética y en el porcentaje de la disolución.

Colombia es un país con un enorme potencial en la minería del oro, pero que no es competitivo en este campo, ya que la explotación del recurso se realiza de manera artesanal y con muy pocas utilidades, debido principalmente a la carencia de tecnología y al desconocimiento de las características fisicoquímicas y mineralógicas de los minerales que determinan su comportamiento frente a los procesos de extracción y recuperación. Conseguir el aprovechamiento máximo y la mayor utilidad económica de los recursos naturales dentro de un desarrollo sostenible, es motivo de preocupación para los investigadores encaminados en la construcción del conocimiento y el desarrollo tecnológico del país.

Este trabajo de investigación tuvo como objetivo principal explorar alternativas para la extracción de oro y de plata con cianuro, presentes en minerales sulfurados. Entre los procesos de cianuración alternativos estudiados se encuentran la *cianuración intensiva* (soluciones altamente concentradas de cianuro y de oxígeno disuelto), la cual es una opción especialmente apropiada para la extracción del oro desde concentrados de minerales refractarios y de minerales con alto tenor de oro.

Otra variante del proceso de cianuración estudiada en esta investigación, fue el uso de catalizadores. Esta alternativa viene siendo empleada con éxito en países desarrollados y se perfila como una opción novedosa y prometedora para el tratamiento de minerales refractarios a la cianuración. Entre los catalizadores evaluados están el catalizador

comercial Leachwell 60X[®] (LW)[§] y de los iones Pb⁺². De otra parte, tuvo primordial importancia la evaluación de la disolución de oro y de plata en presencia de los iones inhibidores sulfuro^{§§} (S²⁻), los cuales simularon el ambiente químico generado por la descomposición de los minerales sulfurados. Adicionalmente se evaluó el comportamiento de los sistemas de cianuración de oro y de plata, en presencia de la Tetrasulfoftalocianina de Cobalto (TSPCo); la cual se propuso como catalizador capaz de oxidar selectivamente los iones inhibidores S²⁻, sin afectar la concentración de cianuro libre.

El trabajo realizado fue de carácter netamente experimental y la metodología empleada se basó en el estudio del comportamiento electroquímico de los sistemas observados, dado que el proceso de disolución de oro y de plata en soluciones de cianuro, así como la tendencia a la descomposición mostrada por algunos sulfuros metálicos en este mismo medio; son fenómenos de oxidación-reducción. La respuesta electroquímica del oro y de la plata fue estudiada empleando métodos potenciodinámicos de barrido lineal y cíclico. Del mismo modo se estudió el comportamiento electroquímico de la pirita y de la galena, como representantes de los sulfuros metálicos, comúnmente presentes en los minerales auroargentíferos.

La evaluación del comportamiento electroquímico de los metales estudiados, se hizo empleando Electroodos de Disco Rotatorio (EDR) de cada metal. Para el caso de los minerales estudiados, la evaluación se realizó con electrodos de mineral, elaborados de acuerdo a la técnica llamada Electroodos de Pasta de Carbono (EPC). En general para cada sistema electroquímico, se registró de manera independiente su respuesta anódica y catódica.

La Teoría del Potencial de Mezcla (TPM) se aplicó a cada sistema de cianuración de oro y de plata estudiado, para obtener las respectivas corrientes de corrosión o de disolución

[§] El Leachwell 60GX[®] es una mezcla de sales sódicas orgánicas e inorgánicas, con un contenido de plomo de 1.14 %. Se ha señalado al plomo como un ingrediente activo y también como su único componente peligroso. Su desempeño ha sido evaluado con diferentes resultados, destacándose su efectividad en circuitos de cianuración intensiva (altas concentraciones de CN⁻ y de O₂ disuelto) de concentrados sulfurados refractarios de alta ley; donde la cianuración convencional no ofrece una respuesta favorable.

^{§§} El ion S²⁻ es un producto de descomposición de los sulfuros metálicos en soluciones alcalinas de cianuro, que inhibe de manera significativa la formación del complejo aurocianuro Au[(CN)₂].

(I_{cor}) y también los potenciales de corrosión (E_{cor}). La TPM también permitió la obtención de otros datos cinéticos tales como la estimación del orden de la reacción con respecto a la concentración de O_2 disuelto. Igualmente, se hicieron las correspondientes consideraciones mecanísticas para cada sistema estudiado, las cuales se relacionaron con la determinación del tipo de fenómeno que controla los procesos electroquímicos.

Los resultados de esta investigación mostraron la influencia de los catalizadores LW, Pb^{+2} y TSPCo y también el efecto de las variables fisicoquímicas del proceso de cianuración de oro y de plata, especialmente bajo condiciones de cianuración intensiva; en presencia de la especie inhibidora de la disolución (S^{2-}). De este modo se hizo una exploración del mecanismo de acción del catalizador comercial LW y también se consiguió un mejor entendimiento y discusión del efecto del plomo como catalizador de la disolución del oro en soluciones de cianuro.

De otra parte, con el desarrollo de esta investigación se obtuvo un perfil del comportamiento electroquímico de la pirita y de la galena, frente al proceso de cianuración intensiva y de cianuración convencional, en la presencia del catalizador LW. Asimismo se establecieron diferencias claras entre la respuesta electroquímica de cada mineral, lo cual permite estimar su grado de descomposición en las soluciones cianuradas, así como la región de potencial donde se ve favorecida cada reacción.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 DISOLUCIÓN DE ORO Y DE PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO

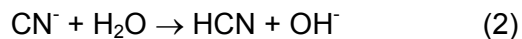
La solubilidad del oro en soluciones acuosas de cianuro de potasio era ya conocida por los alquimistas del siglo XVIII. En 1846 Elsner comprobó que el oro y la plata se disolvían en una solución de cianuro de sodio o de potasio, sólo en presencia de oxígeno de acuerdo a la siguiente ecuación que lleva su nombre:



Gracias a éstas propiedades, el cianuro ha sido usado en la minería del oro y de la plata por más de cien años y con un éxito que otros agentes lixiviantes aun no han podido superar. Este es un proceso que hoy en día sigue en estudio, ya que no está completamente esclarecido su mecanismo de acción.

2.1.1 Propiedades químicas y termodinámicas de las soluciones acuosas de cianuro

El cianuro en el agua se descompone según la Ecuación 2 para formar HCN e iones hidroxilo, con un consecuente aumento del pH; de ahí que las soluciones de cianuro presenten pH básico. La concentración de HCN como producto de la hidrólisis aumenta a medida que disminuye el pH de la solución, como se observa en la Figura 1. El HCN formado, tiene la particularidad de ser volátil bajo condiciones de pH ácido y de escapar de la solución, causando sensibles pérdidas de cianuro y un elevado riesgo de intoxicación. El HCN es un ácido débil con $K_{a_{25^\circ\text{C}}} = 6.2 \times 10^{-10}$ y $\text{p}K_a = 9.31$



Al mantener el pH básico de la solución, se mantiene la concentración de CN^- libre y se asegura su permanencia dentro de la misma.

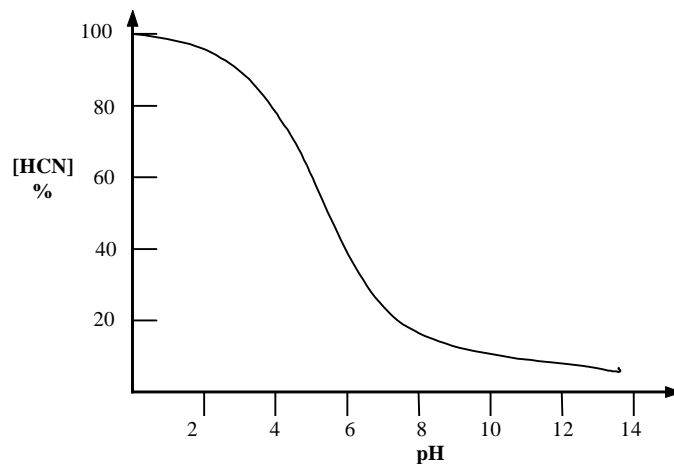


Figura 1. Dependencia de la formación de HCN con el pH en soluciones acuosas de cianuro de sodio o de potasio.

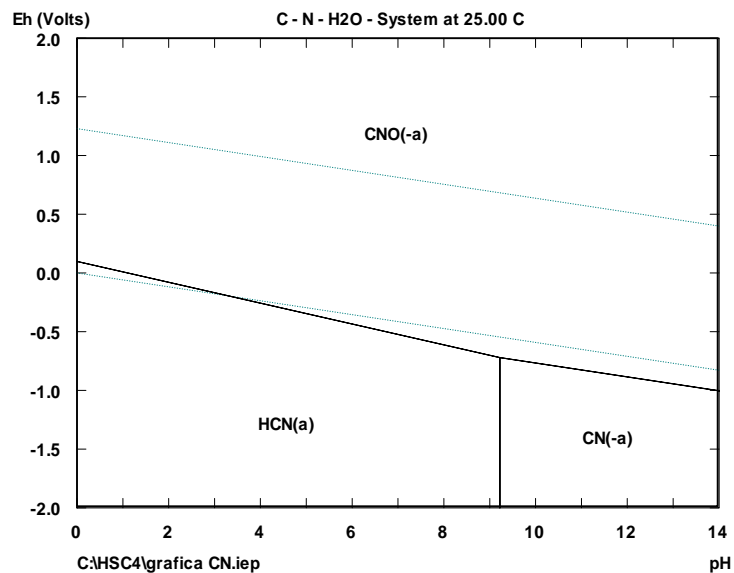


Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema CN^- - H_2O a 25 °C.

En la Figura 2 se presenta el diagrama de estabilidad termodinámica del cianuro en solución acuosa, donde se observa que el ion CN^- puede ser oxidado a cianato (CNO^-) en presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes adecuadas. Este es un factor importante a controlar en las operaciones de lixiviación de oro y de plata, ya que se deben

garantizar las condiciones de pH y de Eh que eviten la descomposición del cianuro. Con esto se asegura en gran parte la eficiencia del proceso.

2.1.2 Mecanismo de disolución de oro en soluciones cianuradas

Es generalmente aceptado que la disolución del oro y de la plata en soluciones de cianuro, es un proceso electroquímico que procede a través de varias etapas, como se describe en la Figura 3; en el cual la reacción anódica es la oxidación del oro y la reacción catódica es la reducción del oxígeno.

Una solución acuosa de cianuro levemente alcalina, tiene una acción preferencial para disolver el oro y la plata. En este medio los metales son oxidados y disueltos formándose los complejos de cianuro de estructura lineal $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, donde los metales tienen estado de oxidación +1.

Como reacción general para la oxidación del oro se puede tomar la Ecuación 3, la cual corresponde a una forma abreviada de la reacción. Para el caso de la plata, las ecuaciones que describen la disolución son estequiométricamente idénticas a las del oro.



La disolución de estos metales, pertenece a una reacción heterogénea que tiene lugar en la interfase sólido-líquido (metal – solución electrolítica), es decir que es un proceso de óxido-reducción, donde ocurren los procesos asociados al transporte de carga y de masa. Estos últimos obedecen a los fundamentos de los fenómenos de electrodo y se describen en las siguientes etapas secuenciales:

1. Absorción o solubilización del oxígeno por la solución cianurada.
2. Mezcla turbulenta de los reactantes.

3. Transporte del oxígeno disuelto y del cianuro desde el seno de la solución hasta la interfase sólido-líquido (superficie del electrodo)
4. Adsorción de los reactantes en la superficie del sólido.
5. a. Reacción electroquímica (oxido-reducción), formación de intermediarios y formación de complejos de aurocianuro solubles.
5. b. Transporte de electrones a través del metal, desde la zona anódica hasta la zona catódica.
6. Desorción de los complejos solubles y de otros productos desde la superficie del sólido.
7. Transporte de los productos desorbidos hacia el seno de la disolución.

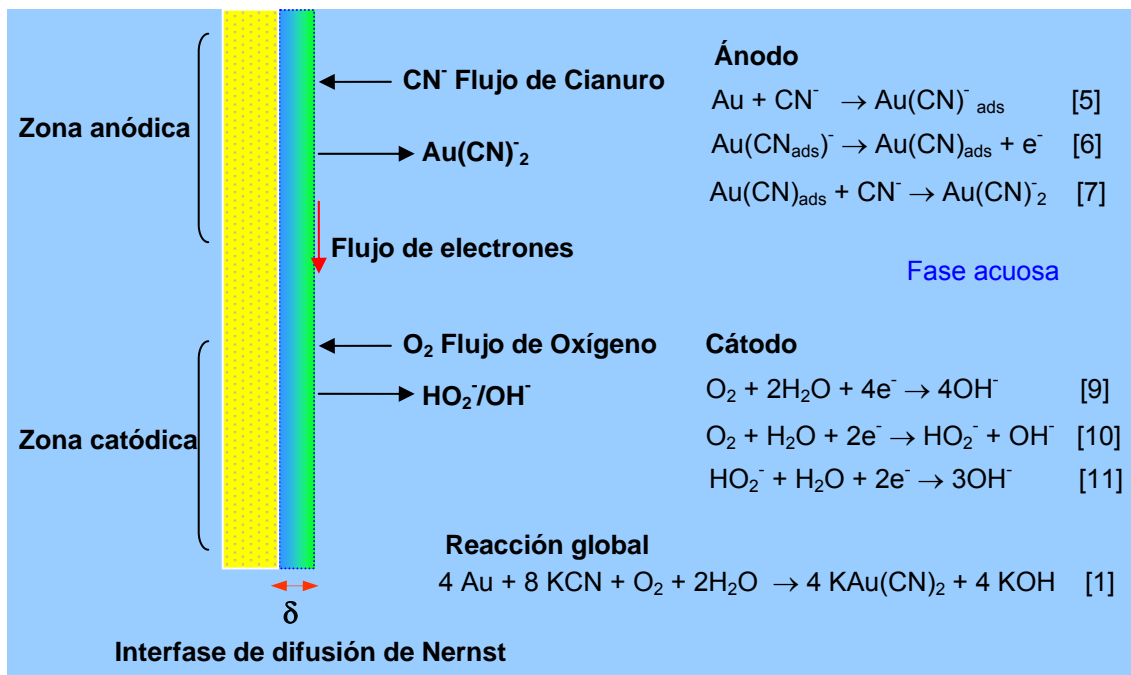
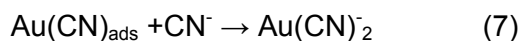
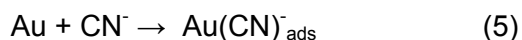


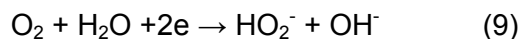
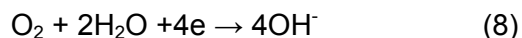
Figura 3. Diagrama de una superficie de oro en contacto con una solución de cianuro y oxígeno.

El siguiente mecanismo ha sido propuesto por Kirk¹ y colaboradores, para la reacción anódica del oro. Asimismo, Cathro y colaboradores² propusieron que la Ecuación 6 es la que representa la etapa controlante de la velocidad. El mecanismo propuesto involucra la formación de especies intermediarias sobre la superficie, probablemente el complejo Au(CN)_{ads}⁻.



Por otro lado, la reacción catódica del oro involucra la reducción de oxígeno disuelto. Son varios los modelos propuestos para su explicación, entre los cuales se pueden resaltar los siguientes. Según Van Brussel³ la reacción puede proceder a través de una transferencia directa de 4 electrones (Ecuación 8). Este mecanismo es aceptado para la reducción de O₂ en la mayoría de los metales nobles.

También se ha propuesto que el O₂ puede reducirse en dos pasos consecutivos con la transferencia de 2 electrones cada uno (Ecuaciones 9 y 10). Este tipo de mecanismo de reducción es común sobre electrodos de mercurio y sobre algunas especies de carbono⁴.

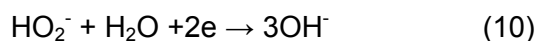


¹ Kirk, D.W., Foulkes, F.R. and Graydon, W.F. A study of anodic dissolution of gold in aqueous alkaline cyanide. *J. Electrochem. Soc.* 125 (9), 1436–1443, 1978

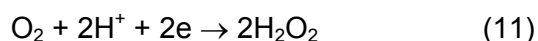
² Cathro K. J. and Koch D. F. A. The anodic dissolution of gold in cyanide solution. *J. Electrochem. Soc.*, Vol 111 (12) pp 1416-1420, 1964

³ Van Brussel. M et al. Oxygen reduction at platinum modified gold electrodes. *Electrochimica Acta* 483909/3919, 2003

⁴ Kongkanand, A. and Kuwabata, S. Oxygen reduction at silver monolayer islands deposited on gold substrate. *Electrochemistry Communications* 5 133–137, 2003

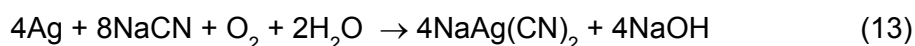


Evans⁵ propuso la formación de peróxido como una especie intermediaria estable en la reducción de O₂ sobre oro, la cual transcurre con la transferencia secuencial de dos electrones. Las ecuaciones siguientes se perfilan como las más acertadas para describir la reducción del oxígeno, con la consecuente evolución de peróxido de hidrógeno.



El peróxido formado es un agente oxidante bastante activo, que puede formar óxidos sobre la superficie del oro y causar la pasivación de la superficie metálica. La Ecuación 12 describe, cómo puede también el peróxido conducir a reacciones de reducción. También se ha demostrado que la reducción del peróxido sobre la superficie del oro es demasiado lenta. Por esta razón el peróxido de hidrógeno por sí solo no es un buen oxidante del oro.

Las ecuaciones químicas que representan la disolución de la plata y el mecanismo global de óxido-reducción involucrado, en general son similares a las del oro. Sin embargo, las interacciones electroquímicas entre éstos metales con el oxígeno y el cianuro varían un poco entre si. La Ecuación 13 describe la reacción global de la formación del complejo de plata.



2.1.3 Termodinámica de la disolución de oro y de plata en soluciones de cianuro

En el diagrama de estabilidad termodinámica del oro y de la plata en soluciones de cianuro (Figura 4), se observa que la formación de complejos cianurados de oro y de plata se da bajo condiciones similares y que es favorecida en condiciones de pH alcalino y por

⁵ Evans, D. H. and Lingane, J. J. *J. Electroanal. Chem.*, vol 6, pp 283-299, 1963

un medio oxidante. Los complejos cianurados de oro y de plata son estables en el agua y en un amplio rango de pH.

De otra parte, también es posible la obtención de compuestos de oro y de plata con estado de oxidación +3, pero son mucho menos estables. Además, su formación no ocurre bajo el ambiente químico normal de la operación de extracción con cianuro, sino que se requiere de otras condiciones de operación, especialmente de un medio fuertemente oxidante.

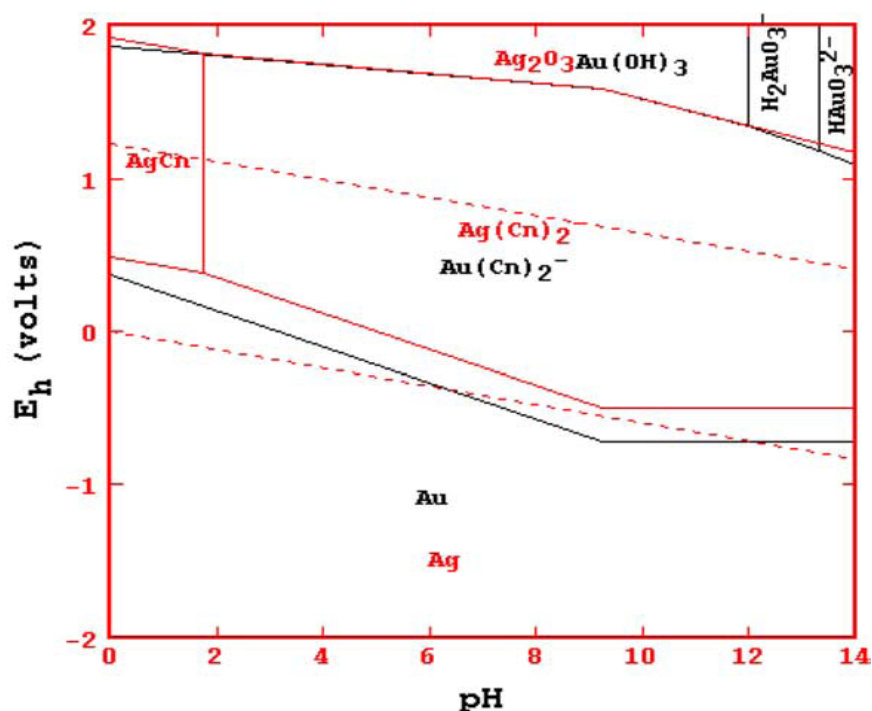


Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Au-CN⁻-H₂O y Ag-CN⁻-H₂O a 25 °C.

2.1.4 Comportamiento electroquímico del oro y de la plata en soluciones de cianuro

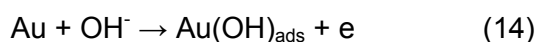
Las relaciones de corriente-potencial del oro y de la plata en soluciones de cianuro, observadas en barridos catódicos y anódicos realizados de manera lineal o cíclica, brindan información acerca de los potenciales y la cinética de la disolución. Asimismo, el seguimiento cercano de las reacciones electroquímicas, suministra datos importantes

acerca de los fenómenos de interés que ocurren en la superficie del electrodo; tales como regiones de activación o de pasivación de la reacción, interacciones electroquímicas entre especies oxidadas y reducidas, datos cinéticos y termodinámicos, entre otros implicados en el proceso de estudio.

2.1.4.1 Comportamiento Anódico. Oxidación de oro y de plata

Se ha confirmado que la reacción anódica del oro (Figura 5a) transcurre a través de la formación del intermediario $\text{Au}(\text{CN})_{\text{ads}}$ y que éste forma capas poliméricas sobre la superficie del metal, las cuales tienen una solubilidad limitada y pueden detener la reacción. Este comportamiento es observado en las curvas de polarización del oro hacia la zona de potencial entre -300 y -500 mV, medida contra el *Electrodo de Calomel saturado (SCE)* como referencia, y es atribuido al primero de tres picos de corriente en el sentido anódico.

El segundo pico de corriente, está localizado entre -100 y 200 mV vs. SCE y es asignado a la formación de un hidróxido de oro adsorbido (Ecuación 14). El tercero representa el pico de corriente más anódico y se sitúa hacia 400mV vs. SCE y se cree que está asociado a la formación de una capa de óxido Au_2O_3 .



El comportamiento de polarización anódica de la plata (Figura 5b) es diferente al del oro, ya que no se observan picos de corriente, indicando que no hay pasivación o detenimiento de la reacción en un amplio rango de potencial. La actividad anódica de la plata inicia hacia -600 mV vs.SCE y se aprecia una corriente límite de disolución anódica, la cual está asociada al control del proceso, dominado por la difusión del cianuro hacia la superficie del metal.

Las diferencias entre el comportamiento anódico del oro y de la plata se pueden asociar con la naturaleza noble del oro y su resistencia a la oxidación. En conclusión el perfil de oxidación de la plata corresponde a una especie relativamente oxidable y el del oro a un metal con carácter noble.

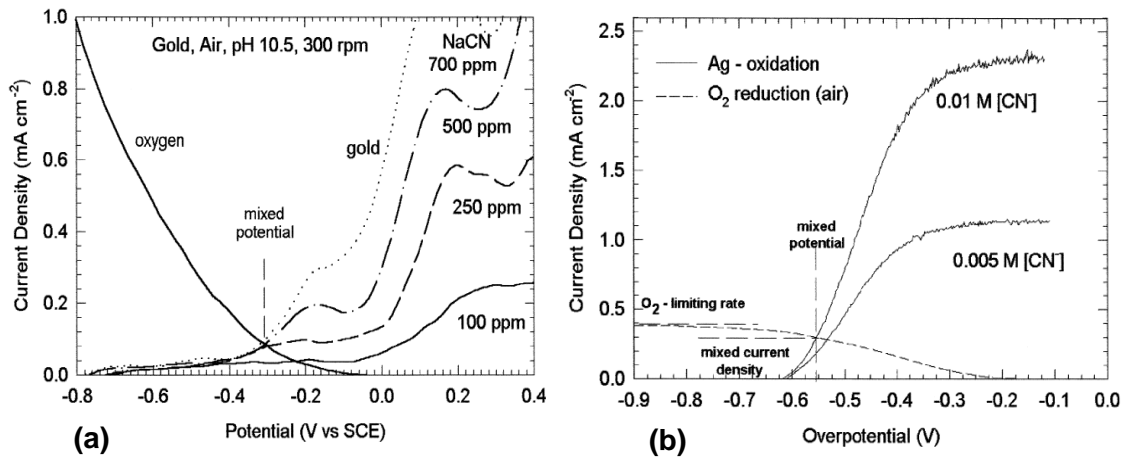


Figura 5. Comportamiento anódico del oro (a) y de la plata (b) en soluciones de cianuro⁶.

2.1.4.2. Comportamiento catódico. Reducción de O₂ sobre el oro y la plata

La reducción de O₂ sobre electrodos metálicos en general ha sido catalogada como un proceso complejo, que además de depender del sustrato, también puede ser influenciado por el pH. Las curvas de reducción del O₂ sobre el oro y la plata difieren en cuanto a la forma e intensidad de la corriente catódica, indicando que aunque las reacciones globales de reducción sobre cada metal son estequiométricamente idénticas, el fenómeno que ocurre no necesariamente debe ser el mismo. Wadsworth⁶ evaluó la reducción de O₂ sobre oro y plata y concluyó que el proceso es más lento para el caso del oro.

La reducción de O₂ sobre estos metales, debe depender de la geometría y disposición de los sitios activos, así como de la naturaleza y estructura química de los átomos de la superficie en cada metal. La forma de la onda de reducción está relacionada con el tipo de mecanismo de transferencia electrónica. Una onda de forma simple, se dice que representa la reducción directa del O₂, (Ecuación 8) mientras que una forma de onda más compleja, debe representar una reducción de O₂ en dos pasos simultáneos (Ecuaciones 9

⁶ Wadsworth, M. E. Surface processes in gold and silver cyanidation. *Int. J. of Miner. Process.* 58 351-368, 2000

y 10). Esta última fue la determinada para la reducción de O_2 sobre oro y sobre plata, en las investigaciones de Guan⁷ y Sun⁸, respectivamente.

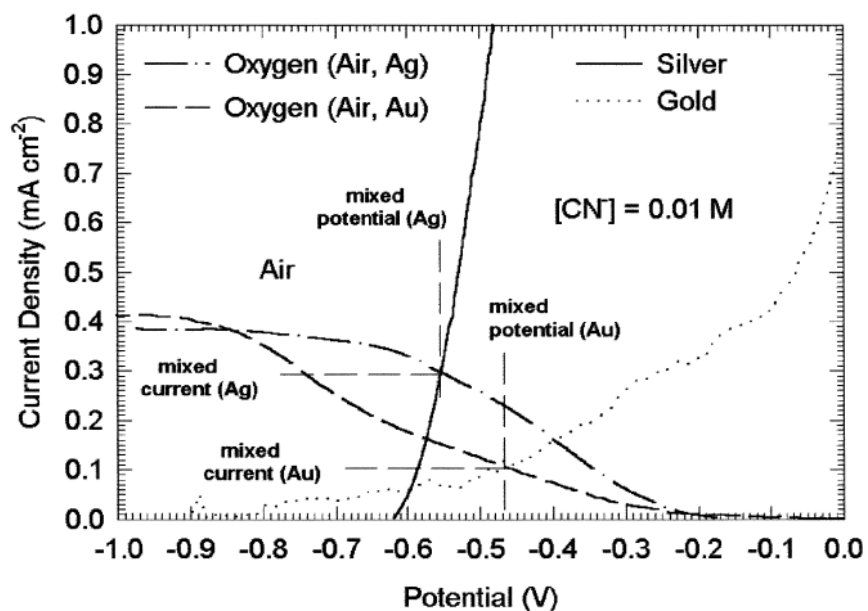


Figura 6. Comportamiento catódico de la reducción de O_2 sobre el oro y plata en soluciones libres de cianuro⁶.

2.1.5 Teoría del potencial de mezcla aplicada a la disolución de oro y de plata en soluciones de cianuro

La Teoría del Potencial de Mezcla (TPM) se aplica a procesos electroquímicos, en los cuales las dos semirreacciones, la reacción anódica y la reacción catódica, pueden ser evaluadas independientemente. En primer lugar, se deben obtener las curvas de polarización anódica de cada metal en las soluciones de cianuro, en condiciones libres de oxígeno. De otra parte, es necesario trazar las curvas de reducción de O_2 , en soluciones que no contengan de cianuro. Una vez obtenidos los perfiles anódicos y catódicos, éstos son contrastados gráficamente como se muestra en la Figura 7, para hallar el punto de

⁷ Guan, Y. and Han, K. An electrochemical study on the dissolution of gold and copper from gold-copper alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B. Vol 25B, – 817. June, 1994*

⁸ Sun, X., Guan, C. and Han, K. Electrochemical behavior of the dissolution of gold-silver alloys in cyanide solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B. Vol 27B, p 355. June, 1996*

intersección, el cual debe corresponder a la corriente de disolución o corriente de corrosión (I_{cor}).

La TPM se basa en que en el punto de corte, asignado a la I_{cor} , la corriente anódica (I_a) es igual en magnitud pero contraria en dirección a la corriente catódica (I_c). Por tal razón, la corriente neta medida en este punto de potencial es igual a cero. Asimismo, el potencial electroquímico correspondiente a la I_{cor} es asumido como el potencial de corrosión o de disolución.

El valor de corriente obtenido en la I_{cor} puede relacionarse con la velocidad de la reacción, haciendo uso de la ley de Faraday (Ecuación 15), de tal manera que la magnitud de la I_{cor} debe asociarse con la velocidad de disolución del metal y por ende ésta es un indicador del comportamiento cinético de la reacción.

$$i_a = i_c = \frac{i_{cor}}{nF} \quad (15)$$

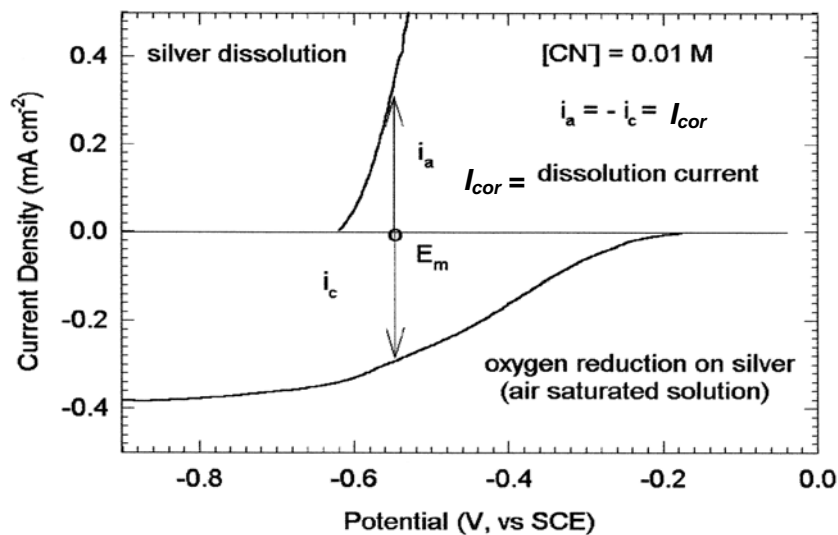
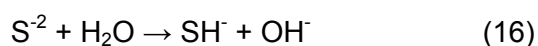


Figura 7. Teoría del potencial de Mezcla aplicado a la disolución de oro⁶.

2.2 EFECTO INHIBIDOR DEL ION SULFURO (S⁻²) SOBRE LA DISOLUCIÓN DE ORO Y PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO

Un producto de descomposición de los sulfuros metálicos en soluciones alcalinas de cianuro, que inhibe de manera significativa la formación del complejo aurocianurado Au[(CN)₂]⁻ es el ion sulfuro (S⁻²); el cual bajo las condiciones de pH alcalino en que se desarrolla el proceso, se encuentra en equilibrio químico con el ion hidrosulfuro (HS⁻), según la Ecuación 16.



Son varios los estudios desarrollados para establecer el carácter inhibidor de éstas especies de azufre y han concluido que forman una película protectora sobre la superficie metálica, la cual impide la libre acción del cianuro⁹. También se ha esclarecido que estas películas son de tipo polimérico Au/S_x y que una vez formadas son de difícil remoción, ya que se estabilizan químicamente sobre la superficie del metal.

El efecto pasivador de los iones S⁻² puede verse en la Figura 8, donde se muestra parte de los resultados de la investigación realizada por Jeffrey y Breuer (2000). Dicha figura representa claramente la inhibición de la disolución del oro por parte del ion HS⁻. Esta inhibición fue atribuida a la descarga de los iones de azufre sobre el metal y es representativa de un fenómeno de quimisorción. Otros investigadores han observado el efecto de los iones sulfuro sobre las curvas de polarización anódica del oro, indicando que se inhibe la generación del pico de corriente correspondiente a la adsorción del cianuro o porque lo desplaza hacia potenciales más anódicos. Un factor negativo adicional atribuido a los iones S⁻² es su comportamiento cianicida y consumidor de oxígeno, el cual se hace más evidente en la lixiviación de plata.

⁹ Jeffrey, M. I. and Breuer, P. L. The cyanide leaching of gold in solutions containing sulfide. *Minerals Engineering*, Vol 13 N° 10-11 pp 1097-1106, 2000

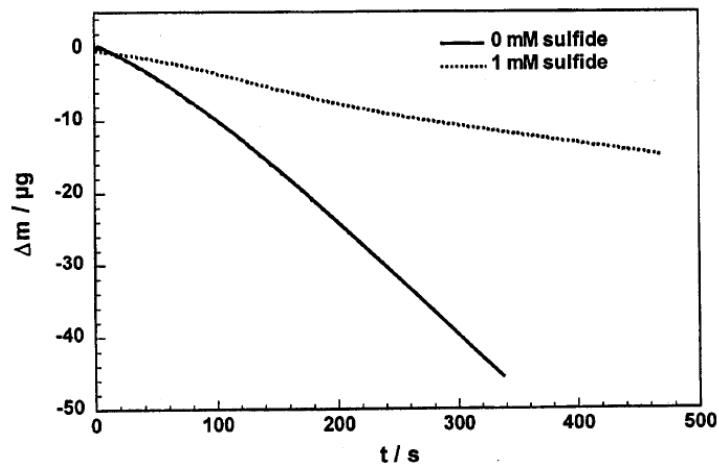


Figura 8. Cinética de la disolución de oro en soluciones cianuradas en presencia y ausencia de iones sulfuro e hidrosulfuro⁹.

En la Figura 9 correspondiente al diagrama Eh/pH del azufre, es importante resaltar que las zonas de estabilidad termodinámica de las especies S^{2-} y HS^- , pueden coincidir con las correspondientes zonas de estabilidad del agente lixivante CN^- (Figura 2) y también de los complejos de cianuro formados en la disolución de oro y de plata (Figura 4). De este modo, es muy posible la interacción entre ellas, donde la coexistencia de los iones sulfuros generados en la disolución de algunos minerales sulfurados, puede dar lugar a reacciones colaterales en el proceso de disolución del oro, como la mostrada en la Figura 10, donde se observa la formación del ion tiocianato (SCN^-).

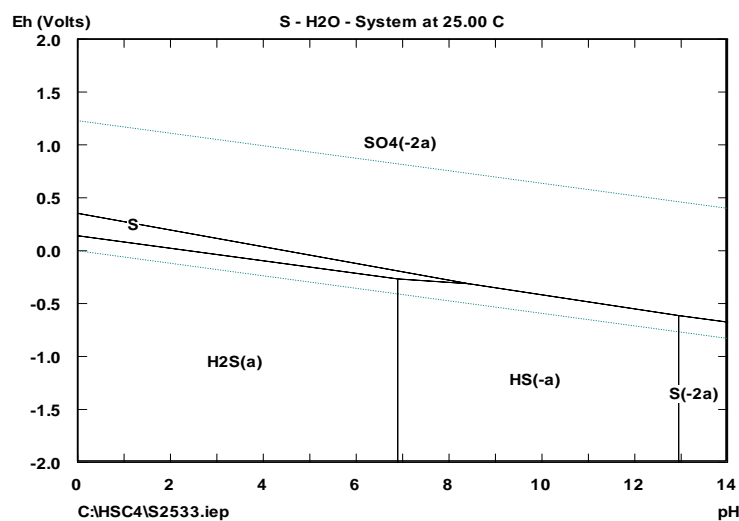


Figura 9. Diagrama Eh/pH para el sistema S-H₂O, a 25 °C.

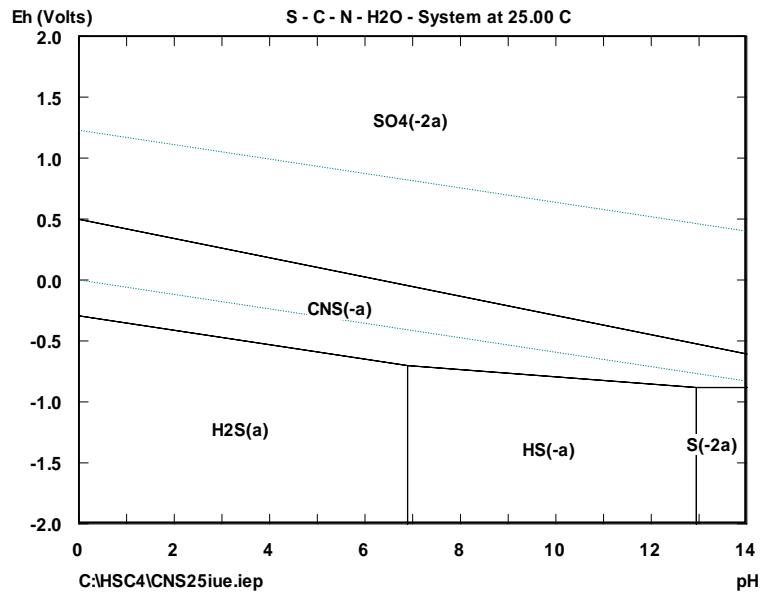


Figura 10. Diagrama Eh/pH para el sistema S-CN⁻-H₂O, a 25 °C.

2.3 EFECTO CATALÍTICO DE LOS IONES Pb⁺² SOBRE LA DISOLUCIÓN DE ORO Y DE PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO

La influencia del plomo sobre la cinética de la reacción anódica de disolución de oro en soluciones de cianuro, también ha sido ampliamente documentada y su estudio aparece ligado al del ion sulfuro, debido a que se ha observado que puede neutralizar su efecto negativo.

El Pb⁺² es considerado un catalizador de cianuración porque su presencia acelera significativamente la velocidad de disolución del oro. Su influencia se manifiesta en provocar un gran aumento en la corriente de disolución anódica (ver Figura 11). Sin embargo, a pesar del cambio revelador en la corriente, la acción del plomo sobre la

superficie del oro no puede evitar la formación de la capa polimérica de $\text{Au}(\text{CN})_{\text{ads}}$ que limita el libre transcurso de la reacción en un amplio rango de potencial¹⁰.

Investigaciones recientes realizadas sobre el comportamiento anódico del oro en presencia de plomo, indican que su modo de operación no sólo es significativo en la reacción anódica, sino que también puede catalizar la reducción de oxígeno^{11,12}.

Se ha mencionado que el plomo posee la facultad de adsorberse sobre la superficie del oro y de formar una pseudo-aleación Au-Pb, la cual puede acelerar la formación de los complejos cianurados metálicos. Un papel similar cumplen las sales de talio y de bismuto¹³.

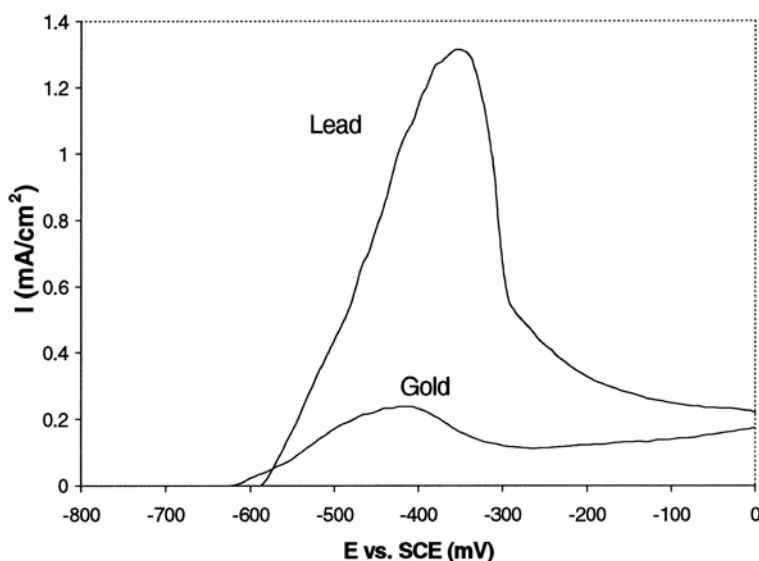


Figura 11. Diagrama de polarización potenciodinámica para el oro en presencia de iones plomo¹⁰.

¹⁰ TShilombo, A. F. and Sandenbergh, R. F. An electrochemical study of the effect of lead and sulphide ions on the dissolution rate of gold in alkaline cyanide solutions. *Hydrometallurgy* 60 55–67, 2001

¹¹ May, O., Jin, S., Ghalie, E. and Deschenes, G. Effects of sulfide and lead nitrate addition to a gold cyanidation circuit using potentiodynamic measurements. *Journal of Applied Electrochemistry* 35:131–137, 2005

¹² Cerovic, K., Hutchison, H. and Sandenbergh, R. F. Kinetics of gold and a gold–10% silver alloy dissolution in aqueous cyanide in the presence of lead. *Minerals Engineering* 18 585–590, 2005

¹³ Sandenbergh, R. F. and Miller, J. D. Catalysis of the leaching of gold in cyanide solutions by lead, bismuth and thallium. *Minerals and Engineering*. Vol 14, No. 11 pp 1379-1386, 2001

2.4 MENAS AUROARGENTÍFERAS Y PROCESOS APLICADOS PARA LA EXTRACCIÓN DE ORO

El oro y la plata son metales preciosos que se presentan en la naturaleza en diferentes tipos de mena. El oro se encuentra principalmente como oro nativo o en aleaciones con plata conocidas como electrum (20% o más de plata). Además del oro libre y sus aleaciones, el metal precioso también se puede encontrar formando compuestos de oro como teluros, selenuros y antimonuros, los cuales son bastante escasos. También existe un tipo de oro llamado oro invisible, el cual se encuentra muy fino y disperso en forma de una solución sólida. Asimismo, la plata puede ocurrir en la naturaleza de manera libre o asociada a otros elementos como el azufre, para dar lugar a la formación de un sulfuro metálico conocido como acantita (Ag_2S) o asociado al azufre y al selenio para formar Aguilarita (Ag_4SeS).

Tabla 1. Minerales que contienen al oro y la plata.

Mineral	Frecuencia
Pirita	Roca huésped más común
Arsenopirita	Relativamente común
Calcopirita	Relativamente común
Pirrotita	Relativamente común
Galena	Relativamente común
Calcopirita	No es muy común
Sulfuros de níquel	No es muy común
Arseniuros	No es muy común
Sulfo-arseniuros	Relativamente común
Óxidos de hierro	Relativamente común
Minerales de Uranio	Común en Sur África
Silicatos y carbonatos	Relativamente común
Material carbonáceo	Material huésped común

En este estudio es de principal interés el oro y la plata contenidos en minerales sulfurados, debido a que es quizás una de las formas más frecuentes de ocurrencia de estos metales en la naturaleza. En la Tabla 1 se presentan los minerales sulfurados que contienen al oro y también a la plata. Dentro de las menas citadas en esta tabla, algunas de estas pueden clasificarse en *refractarias* según su facilidad de extracción de los metales por cianuro. Las menas refractarias son aquellas en donde una fracción

significativa de los metales (oro y plata) no puede extraerse por los métodos convencionales de cianuración.

2.5 MINERALES REFRACTARIOS A LA CIANURACIÓN

Una mena refractaria es definida como aquella cuyo mineral molido es sometido a un proceso de cianuración normal y no da buenos resultados de disolución de oro (menos del 80%). Las técnicas empleadas para el tratamiento de menas refractarias son relativamente recientes, al igual que las investigaciones al respecto.

2.5.1 Mineralogía de las menas refractarias de oro

Las menas de oro refractario son menas no oxidadas o parcialmente oxidadas, que contienen sulfuros y/o telurios y material carbonáceo¹⁴¹⁵. La refractariedad de las menas de oro puede ser caracterizada generalmente como de naturaleza fisicoquímica. La refractariedad química se refiere a las siguientes condiciones:

- ✓ Compuestos insolubles en cianuro, como los telurios de oro.
- ✓ Componentes cianicidas de la mena, es decir aquellos minerales que pueden reaccionar con el cianuro y disminuir la cinética de la reacción.
- ✓ Componentes de la mena que pueden reaccionar con el oxígeno.
- ✓ Agentes precipitantes del oro y de plata
- ✓ Agentes pasivadores del oro y de la plata liberados en el proceso de lixiviación.

La refractariedad física de las menas también es sobresaliente y puede ser especificada mediante la mineralogía microscópica, la cual precisa la forma como se encuentran los metales en la mena y dice cuales minerales lo rodean y como lo pueden afectar en el proceso de cianuración. La refractariedad física se puede resumir de la siguiente manera:

¹⁴ Yannopolis, J. C. Extractive Metallurgy of Gold. New York. VNR. 1991

¹⁵ Deschenes, G. and Wallingford, G. Effect of oxygen and lead nitrate on the cyanidation of a sulphide bearing gold mine. *Minerals Engineering*. Vol 8, pp 923-931, 1995

- ✓ Oro y plata finos encapsulados o adheridos a la roca huésped.
- ✓ El oro o la plata se encuentra recubierto con películas insolubles en soluciones cianuradas.
- ✓ La mena contiene materiales adsorbentes como carbones y/o arcillas que capturan los complejos de aurocianuro (materiales *preg robbing**).

Los tipos más comunes de refractariedad se deben al oro fino adherido o encapsulado en pirita, arsenopirita u otros sulfuros. El oro en menas sulfurosas puede ser considerado como oro libre lixiviable, cuando es oro fino adherido a los granos de sulfuro y que por medio de una molienda apropiada puede ser expuesto para ser lixiviado.

Tabla 2. Tratamiento para menas refractarias y sus principales características.

Tratamiento	Características
Tostación	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Es el proceso más antiguo y ampliamente usado. ✓ Separa parte del azufre y otras materias volátiles. ✓ Las tostaciones más comunes (piríticas y arsenopiríticas) son fuertemente exotérmicas y generalmente producen hematita (óxido rojo) que es mas adecuada para la cianuración que la magnetita (óxido negro). ✓ Hay que controlar la temperatura para evitar reacciones indeseadas ✓ La temperatura óptima de tostación depende del tipo de mena, generalmente está entre 450 y 650°C. ✓ Es una operación que presenta graves problemas de contaminación atmosférica por emisiones de gases de azufre.
Oxidación a alta o baja presión	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Oxidación en medio acuoso. ✓ Empleo de autoclaves de material especial resistente a la oxidación debido al ácido sulfúrico formado en el proceso. ✓ Las condiciones de presión y temperatura dependen del tipo de mena. ✓ Se debe evitar la formación de azufre elemental a fin de garantizar la oxidación completa del mismo. ✓ A pHs ácidos y bajas temperaturas (60-120°C) se ve favorecida la formación de azufre elemental. ✓ Se recomiendan temperaturas de operación por encima de 160°C.
Oxidación con Cloro	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Recomendado para menas carbonosas. ✓ Es una reacción muy rápida. ✓ Requiere buen control de la agitación para asegurar el contacto entre la interfase gas-líquido-sólido.
Oxidación Bacteriana	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ampliamente aplicado a menas con sulfuros de hierro. ✓ El microorganismo mas utilizado es el <i>Thiobacillus Ferrooxidans</i>. ✓ Temperatura máxima de operación es 40°C. ✓ pH 1 a 5 ✓ Requiere adición de nutrientes al medio de cultivo.

* *Preg Robbing* es la adsorción activa o secuestro de los complejos de aurocianuro presentes en las soluciones, entorpeciendo el proceso de lixiviación.

2.5.2. Tratamiento de la refractariedad de las menas

La mayoría de las causas de la refractariedad puede ser eliminada por un tratamiento de oxidación antes de la cianuración¹⁶¹⁷. La oxidación de menas o de concentrados tiene la finalidad de liberar cualquier partícula de oro encapsulado o adherido a los sulfuros y/o arseniuros; destruir el material carbonáceo y cualquier posible cianida. Después de cualquier pretratamiento para menas refractarias, se espera obtener un mineral cuyo oro sea fácilmente lixiviable por el cianuro. En la Tabla 2 se presentan los principales procesos para el tratamiento de minerales auroargentíferos refractarios y sus principales características.

2.5.3 Cianuración Intensiva

La cianuración intensiva es una variante del proceso de cianuración convencional, la cual se caracteriza por ser un proceso extractivo más agresivo, debido a que utiliza elevadas concentraciones de cianuro y de oxígeno disuelto. La cianuración intensiva es una metodología atractiva y eficiente para el tratamiento de concentrados auroargentíferos de alta ley (alto contenido de oro libre o asociado) ya sea concentrados gravimétricos o de productos de flotación, que no son sensibles a la cianuración convencional por cualquiera de las siguientes razones:

- ✓ El material contiene oro grueso, cuya cinética de disolución es bastante lenta.
- ✓ Una parte o todo el oro se encuentra atrapado en minerales poco solubles en cianuro (sulfuros) cuya velocidad de disolución se incrementa a altas concentraciones de cianuro y de oxígeno. Este aspecto es el que hace de la cianuración intensiva, una buena alternativa en el tratamiento extractivo de oro a partir de minerales sulfurados refractarios.

¹⁶ Antonijevic, M. M., Dimitrijevic M. and Jankovic, Z. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 46 71-83, 1997

¹⁷ Dimitrijevic, M. and Antonijevic, M. M. and Jankovic, Z. Kinetic of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid. *Hydrometallurgy*, 42 377-386, 1996

- ✓ El oro está presente en el mineral junto con otros elementos químicos consumidores de cianuro o hay elementos como telurio y mercurio que forman compuestos más estables termodinámicamente que los cianocomplejos de oro.

2.5.3.1 Variables de la cianuración intensiva

Concentración de cianuro.

El consumo de cianuro típicamente varía entre 5 y 25 kg/t, aunque puede llegar a ser mayor, dependiendo de la mineralogía y de las condiciones aplicadas. La concentración del ión CN^- y la cantidad de oxígeno disuelto determinan la cinética de la disolución de oro y plata en soluciones cianuradas. En soluciones diluidas de cianuro la velocidad de disolución es proporcional a la concentración de CN^- ; mientras que en soluciones concentradas, la cinética de la reacción depende de la concentración de oxígeno disuelto.

Oxígeno disuelto.

El efecto del oxígeno disuelto está directamente relacionado con la concentración de cianuro en la solución. A bajas concentraciones de cianuro la presión de oxígeno no tiene efecto sobre la velocidad de disolución del oro. Sin embargo, a elevadas concentraciones de cianuro, donde la velocidad de disolución es independiente de la concentración del lixivante; la velocidad de reacción depende de la concentración del oxígeno disuelto. Para que la cianuración intensiva sea eficiente, se requiere de un alto nivel de oxígeno disuelto (generalmente superior a 20 ppm), la cual es difícil de alcanzar a presión atmosférica y en un medio acuoso salino. Estudios realizados sobre la naturaleza química de la disolución de metales en cianuro, indican que la presencia de oxidantes aumenta la cinética de la reacción.

pH.

Esta es una variable muy importante en la cianuración, puesto que a pHs ácidos ocurre una gran merma de cianuro por hidrólisis que causa pérdidas económicas, contaminación ambiental y elevados riesgos de intoxicación. Es indispensable mantener un pH básico entre 9.5 y 11. La cianuración de minerales también puede realizarse a pHs ácidos (menores a 2), pero se requiere de reactores herméticamente cerrados.

Temperatura

La velocidad de disolución de oro aumenta con el incremento de la temperatura, debido a que generalmente la cinética de las reacciones químicas involucradas se ve favorecida notablemente. Rara vez se justifica económica y operacionalmente el tratamiento del mineral aurífero a altas temperaturas, por esto se prefiere trabajar a temperatura ambiente.

Presión

Un aumento de presión favorece la cinética de la reacción, pero esto implica un incremento en cuanto a costos, por este motivo la mayoría de operaciones de cianuración se realizan a presión atmosférica.

Densidad de pulpa

El transporte de masa (de cianuro y de O_2) es maximizado a bajas densidades de pulpa, ya que la densidad de la pulpa está relacionada con la viscosidad y un aumento de ésta última, dificulta la agitación, por lo cual se hace necesario un tiempo mayor de cianuración.

Tamaño de partícula del mineral (Grado de molienda)

La velocidad de lixiviación de un metal, generalmente aumenta con la disminución del tamaño de partícula, debido al aumento en la liberación de las partículas y/o el área superficial de las mismas. Sin embargo, algunas veces se presenta el fenómeno contrario, debido a que la disminución del tamaño de partícula, puede favorecer la cinética de otras reacciones secundarias que consumen cianuro y oxígeno.

Agitación

Debido a que el proceso de cianuración es controlado por el transporte de masa (difusión), un aumento en la agitación hasta un determinado valor, produce un aumento en la disolución de oro y de plata.

Tiempo de residencia

En la lixiviación por agitación de minerales auroargentíferos, generalmente se necesitan de 24 a 48 horas para obtener buenos resultados de extracción. Con el empleo de las

condiciones de la cianuración intensiva y de acelerantes de la reacción y dependiendo en gran parte de las características de la mena, el tiempo de residencia necesario es mucho menor en la mayoría de los casos; generalmente entre 2 a 8 horas incluido el procesamiento de minerales refractarios.

2.5.4 Cianuración de otros metales

En la Tabla 3 se muestran las reacciones del cianuro con otros metales contenidos en las menas auroargentíferas. Lo anterior debido a la importancia que estos metales poseen, ya que pueden reaccionar con el cianuro o también comportarse como consumidores de oxígeno y así obstaculizar la disolución del oro y de la plata en un mineral.

Como es sabido, el oro se encuentra en la naturaleza de dos formas principalmente: en estado libre y diseminado en sulfuros como pirita (FeS_2), pirrotina (FeS), pirrotita (Fe_5S_6 a $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17}$), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2), entre otros. Los minerales sulfurados anteriormente mencionados, se descomponen parcialmente en las soluciones de cianuro y su grado de descomposición depende en gran medida del tipo de sulfuro, del tamaño de partícula, de la naturaleza del mineral, de las condiciones de la operación, entre otros.

Tabla 3. Metales consumidores de cianuro (cianicidas) y de oxígeno.

Metal	Características	Reacción Química
Hierro	Consume grandes cantidades de cianuro Formación de sales ferrosas que se comportan como inhibidores	$\text{Fe} + 6\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
Cobre	Consumidor de gran cantidad de cianuro Formación de complejos estables y de varios tipos.	$2\text{Cu} + 4\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
Zinc	Se disuelve en diferentes grados y sólo es un consumidor de cianuro.	$\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{OH}^-$

2.5.5 Comportamiento de los minerales sulfurados en soluciones alcalinas de cianuro

La pirita es el sulfuro más común en los minerales de oro y de plata, se caracteriza por ser relativamente estable en soluciones cianuradas; pero cuando se encuentra en presencia de pirrotina, se aumenta considerablemente el consumo de cianuro y de oxígeno, convirtiéndose en un problema para el proceso de lixiviación.

La pirrotita es el sulfuro menos estable en las soluciones cianuradas, es decir que es fácilmente descompuesto por el cianuro. Cuando un mineral que contiene pirrotita se pone en contacto con una solución alcalina de cianuro, se pueden formar compuestos diferentes tales como tiosulfato ($S_2O_3^{-2}$), tiocianato (SCN^-), ferrocianuro ($Fe(CN)_6^{-2}$) y sulfuros solubles S^{-2} y HS.

Los productos de descomposición de los sulfuros metálicos en soluciones cianuradas, se caracterizan por ser consumidores de oxígeno y de cianuro y también porque pueden modificar las superficies del oro y de la plata; en algunos casos llegando a bloquear completamente el proceso extractivo. De este modo, los iones anteriormente mencionados, han sido catalogados como retardadores de la disolución del oro, especialmente el ion sulfuro (S^{-2}), quien en cantidades muy pequeñas (del orden de 1 ppm) es capaz de frenar drásticamente el proceso de disolución. Un ejemplo de lo anterior es la cianuración de minerales auríferos con cantidades apreciables de sulfuros de arsénico o de antimonio; donde la operación es usualmente difícil y a veces hasta imposible, debido principalmente a su descomposición y a la consecuente generación de los iones S^{-2} , AsS_3^{-3} , CNS^- , AsO_3^{-3} , AsO_4^{-3} , entre otros.

La arsenopirita es un mineral sulfurado refractario a la cianuración bastante representativo. En el medio alcalino en que se desarrolla el proceso de cianuración del oro y de la plata, hay formación de hidróxidos de hierro que pasivan las superficies

metálicas e impiden la disolución. A pHs ácidos ocurre la deposición de azufre elemental sobre los metales, lo cual también entorpece el proceso de lixiviación¹⁸.

2.5.6 Interacciones electroquímicas entre sulfuros metálicos, el oro y la plata

El estudio del fenómeno electroquímico de la disolución del oro y la plata en soluciones de cianuro, debe considerar las interacciones existentes entre los metales y los minerales que los contienen. Como ya se mencionó anteriormente, es común encontrar al oro y a la plata asociados con los sulfuros metálicos, los cuales poseen propiedades semiconductoras, debido a que su estructura permite el transporte de carga o flujo de electrones. Por tal razón, es posible el estudio de sus propiedades electroquímicas y también el estudio de las interacciones con los metales libres asociados.

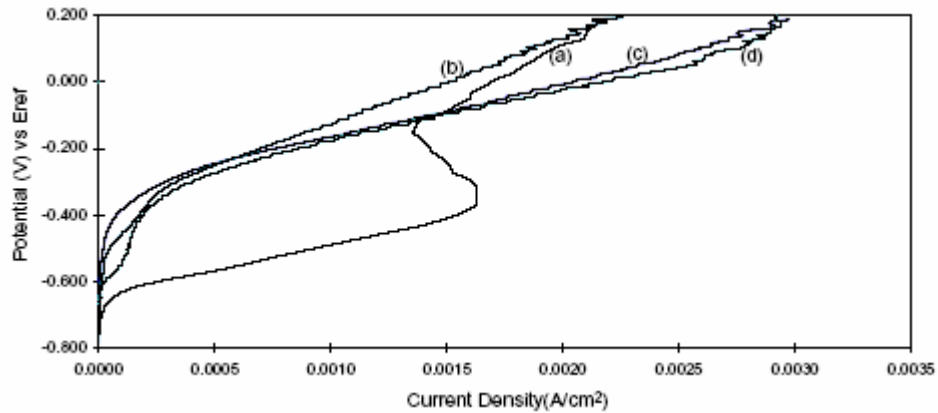
Empleando técnicas potenciodinámicas como la voltametría cíclica (VC), voltametría lineal (VL); técnicas de pulso de potencial como cronoamperometría, entre otras; se puede obtener información cualitativa y cuantitativa sobre los fenómenos de electrodo relacionados con los minerales de interés¹⁹. Como base fundamental para este tipo de estudios, está la preparación de los electrodos de trabajo y en la literatura se encuentran reportadas diferentes metodologías, las cuales se resumen a continuación. Tao et al (2003) recomienda hacer un corte directo del mineral puro, al cual se le puede unir un cable conductor, empleando un pegante epóxico con propiedades conductoras. Esta técnica también permite fabricar electrodos de disco-anillo, usando un anillo metálico y discos de polímeros no conductores como aislante.

Otros investigadores como Abrantes (1996), elaboraron electrodos por el método de compactación a partir de mineral molido (15-25 μm), mezclado con carbono grafito pulverizado (10-100 μm) en una proporción 80:20. La mezcla fue compactada a 1.43×10^3 MPa para elaborar una pastilla. Una vez obtenido el material sólido, es cortado, pulido y unido a un alambre conductor. Sin embargo, los métodos anteriormente descritos

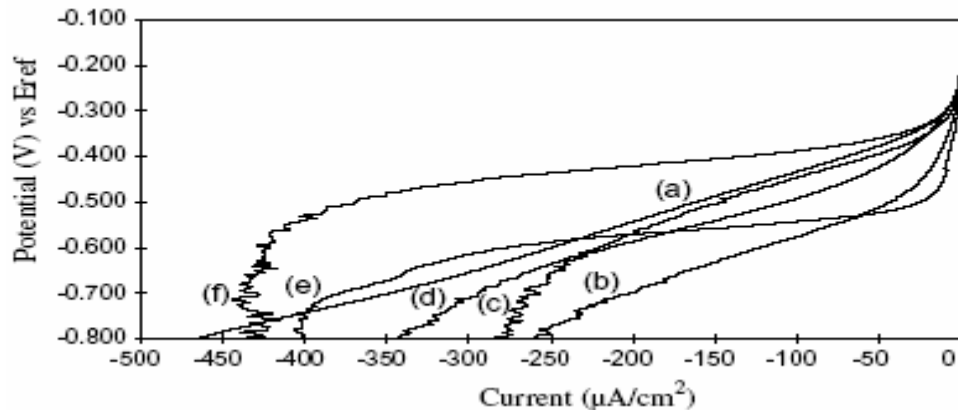
¹⁸ Hedley, N. and Tabachnick, H. About the chemistry of cyanidation. *Symposium on Mineral Dressing, London 1952. Reprint of Article No. 23 Dec, 1968*

¹⁹ Tao, D. P. et al. Electrochemical studies of pyrite oxidation and reduction using freshly-fractured electrodes and rotating ring-disc electrodes. *Electrochimica Acta, Volume 48, Issue 24, pages 3615-3623. 30 October, 2003*

presentan problemas de reproducibilidad en el registro de datos, asociados especialmente a la falta de homogeneidad y representatividad de la superficie expuesta.



(a) Gold anodic polarization in the absence and presence of sulfide minerals: (a) no sulfide mineral, (b) pyrite, (c) chalcopyrite (d) pyrrhotite, common conditions: pH 10.5, cyanide conc. 0.01 M, rpm 500, sulfide mineral conc. 8 g/l, scan rate 0.2 mV/s.



(b) Oxygen reduction voltammograms for gold electrode in the absence and presence of different mineral particles, pH 10.5, scan rate 0.5mV/s, rotation speed 500rpm, mineral concentration 8g/l. Minerals were: (a) no mineral, (b) pyrrhotite, (c) pyrite, (d) chalcopyrite, (e) stibnite, and (f) galena, potentiodynamic test.

Figura 12. Influencia de los minerales sulfurados en el comportamiento (a) anódico y (b) catódico del oro en soluciones de cianuro²⁰²¹.

²⁰ Aghamirian, M.M. and Yen, W.T. Mechanisms of galvanic interactions between gold and sulfide minerals in cyanide solution. *Minerals Engineering* 18, 393–407, 2005

²¹ Aghamirian, M.M. and Yen, W.T. A study of gold anodic behavior in the presence of various ions and sulfide minerals in cyanide solution. *Minerals Engineering* 18, 89–102, 2005

Una variante del método de compactación es el método de aglomeración, en el cual la mezcla homogénea de mineral-grafito, es aglomerada empleando un aceite mineral. Finalmente se obtiene una pasta suave, de fácil manipulación y con excelente reproducibilidad experimental, ya que el mineral que la compone, está finamente molido y bien disperso. Estos electrodos se denominan Electrodos de Pasta de Carbono (EPC) y en la actualidad gozan de preferencia y de variadas aplicaciones²².

En las Figura 12a y 12b tomadas de los trabajos de Aghamirian (2005) y colaboradores, se hace referencia a la manera como partículas de sulfuros metálicos presentes en la solución cianurada, pueden modificar el comportamiento electroquímico del oro. Las modificaciones encontradas en los perfiles anódicos y catódicos se relacionan con las especies de azufre generadas al medio, las cuales fueron descritas en las secciones anteriores.

2.6 USO DE ACELERANTES, CO-AYUDANTES Y CATALIZADORES EN EL PROCESO DE CIANURACIÓN DE ORO Y DE PLATA

Se ha demostrado que son varios los factores que entorpecen la disolución de oro y plata en soluciones cianuradas, y que son dependientes en gran medida del tipo de ambiente químico, brindado por las características fisicoquímicas de la mena auroargentífera.

El uso de acelerantes, co-ayudantes y catalizadores en el proceso de cianuración, ha despertado gran interés como una alternativa para mejorar el proceso de extracción, especialmente para tratar minerales con altos contenidos de especies refractarias al cianuro y también para disminuir el tiempo de operación del proceso y aumentar la eficiencia del mismo.

El estudio de la intervención de catalizadores en la disolución de oro por medio de la cianuración, en general no es muy amplio. La totalidad de los trabajos revisados involucran exclusivamente catalizadores parcialmente solubles en fase acuosa y gran

²² Svancara, I. et al. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31 (4):311-345, 2001

parte de ellos se relaciona con el papel de sales inorgánicas como nitrato de plomo, sales de bismuto, talio, entre otras y su desempeño en la cianuración.

Se ha comprobado que el plomo tiene una alta afinidad por los minerales sulfurados como la calcopirita, impidiendo que el cianuro los ataque y conduciendo a una disminución en el consumo del lixiviante y a un aumento en el porcentaje la disolución de los metales preciosos. La pirita, la calcopirita y la pirrotita muestran diferentes mecanismos de reacción con el nitrato de plomo.

También se ha estudiado el efecto de agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno, sobre la velocidad de disolución del oro en minerales sulfurados²³, donde se ha comprobado que un aumento en la concentración de la especie oxidante, conduce a un aumento en la velocidad y en el porcentaje de extracción.

Para mejorar la cinética de la disolución durante la cianuración de oro en soluciones clarificadas y en pulpa, se han empleado también sustancias de origen orgánico, como algunos derivados de la antraquinona²⁴ y compuestos heterociclos de nitrógeno y azufre (tiofeno, la piridina y derivados de los imidazoles). Estos compuestos han sido llamados *activadores* y se ha encontrado que aumentan la velocidad de disolución de oro cuando se emplean en cantidades de micromoles²⁵

Existen actualmente importantes empresas a nivel mundial encargadas de la producción y comercialización de catalizadores para la cianuración de minerales auroargentíferos. Es el caso de la empresa australiana GEKKO²⁶, quien produce un catalizador llamado LeachWell 60X[®], el cual asegura recuperaciones superiores al 98% en un tiempo extraordinariamente corto (30 minutos). Este es un producto comercial hecho a base de sales sódicas orgánicas e inorgánicas, donde el plomo hace parte de sus componentes

²³ Deschenes, G. and Prud'home, P. J. H. Cyanidation of a copper-gold ore. *Int. J. of Miner. Process.* 50 127-141, 1997

²⁴ Trindade, R. B. and Monhemius, A. J. The use of anthraquinone as a catalyst in the cyanide leaching of gold. *Minerals and Engineering*, Vol 6, No. 6 pp 565-574, 1993

²⁵ Wadsworth, M. E. et al. Gold Dissolution and activation in cyanide solutions: Kinetics and Mechanism. *Hydrometallurgy*, 57 p 1-1, 2000

²⁶ Menne, D. V. The Australian International Conference on Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals. Kalgoorlie. October 26-28, 1992

activos. Este producto garantiza la solución a problemas como la disolución lenta e incompleta de oro en el tratamiento de minerales refractarios y con altos contenidos de sulfuros.

2.7 OXIDACIÓN SELECTIVA DE IONES SULFURO (S²⁻) E HIDROSULFURO (HS⁻)

La habilidad de ciertas sustancias como los derivados de las ftalocianinas metálicas para oxidar compuestos azufrados, es ampliamente reconocida en la industria petroquímica y en el tratamiento de aguas de desecho^{27,28}. Específicamente, los derivados tetrasulfonados de la ftalocianina de cobalto, son usados como catalizadores en la oxidación de mercaptanos (grupos R-SH), en el proceso conocido como MEROX (Mercaptans oxidation)²⁹.

2.7.1 Estructura, propiedades fisicoquímicas y principales aplicaciones de las ftalocianinas metálicas y sus derivados

Las ftalocianinas en general son compuestos orgánicos macrocíclicos que pueden unirse como ligandos bidentados a diferentes cationes metálicos como el cobalto, vanadio, manganeso, hierro, níquel, entre otros; formando complejos de coordinación estables, de naturaleza altamente conjugada y estructura cuadrado planar. Estos compuestos toman el nombre general de ftalocianinas metálicas.

Las ftalocianinas metálicas son altamente cristalinas, poseen un color intenso que varía desde el azul rojizo hasta el verde azulado, dependiendo del metal central. Son muy estables en condiciones ambientales, en altas temperaturas y aún bajo la acción de agentes oxidantes; además son insolubles en agua y en solventes orgánicos polares³⁰.

²⁷ Venkataraman, K. The Chemistry of Synthetic Dyes. v. 2. *New York: Academic Press, p. 242-253. 1952. p. 1136, 1971*

²⁸ Moser, F. and Thomas, A. The Phthalocyanines. Vol I. Properties. *Boca Raton, (Florida), USA: CRC Press, p. 227. ISBN 0-8493-5677-6, 1983*

²⁹ Leznof, C. C. and Lever, A. B. Phthalocyanines: Properties and applications. *New York: VCH Publishers, ISBN 0-89573-573-1, 1989*

³⁰ Moser, F., Frank, H. and Thomas, A. The Phthalocyanines. v. II. Manufacture and applications. *Boca Raton (Florida), USA: CRC Press, p. 157. ISBN 0-8493-5677-4, 1983*

Para modificar sus propiedades de solubilidad y ampliar su rango de aplicaciones, se altera su estructura mediante la inclusión de grupos sulfonato (SO_3^{-2}), lográndose derivados altamente solubles en agua. Este es el caso de la Tetrasulfoftalocianina de Cobalto (II) (TSPCo), cuya estructura se presenta en la Figura 13.

La actividad catalítica de la TSPCo ha sido evaluada en la oxidación de iones sulfuro (S^{-2}), sulfito (SO_3^{-2}) y tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$) en soluciones acuosas^{31,32}. Es importante anotar, que estas reacciones transcurren bajo condiciones alcalinas de pH similares a las condiciones de formación de los complejos de oro y de plata en las soluciones de cianuro. Lo anterior, hace posible la exploración de la oxidación selectiva de iones S^{-2} y HS^- presentes en los sistemas Au-CN, Ag-CN, empleando TSPCo como un posible agente catalítico, para elevar la eficiencia de la disolución de oro en presencia de estas especies pasivantes.

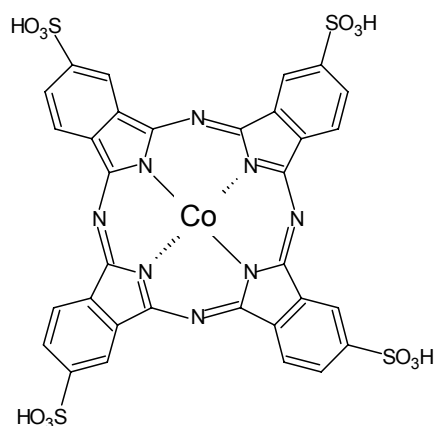


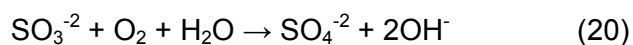
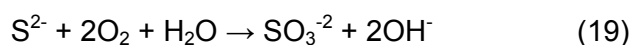
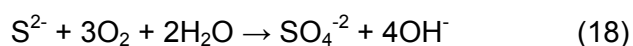
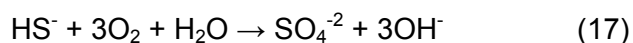
Figura 13. Estructura de la Tetrasulfoftalocianina de Cobalto (II) (TSPCo).

A continuación se presentan las reacciones de oxidación globales, donde están involucradas las especies pasivantes de interés para éste trabajo y sus principales productos de oxidación. La Ecuación 15 representa el equilibrio existente entre los iones sulfuro e hidrosulfuro a valores de pH cercanos a 11. Las ecuaciones 17 y 18 muestran la

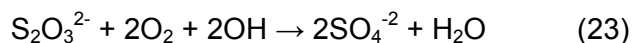
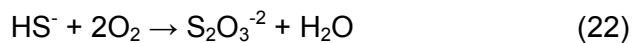
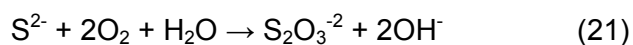
³¹ Iliev, V., Alexiev, V. and Bilyarska, L. Effect of metal phthalocyanine complex aggregation on the catalytic and photocatalytic oxidation of sulfur containing compounds. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 137:1-3, p. 15-22, 1999

³² Iliev, V. and Ileva, A. Oxidation and photooxidation of sulfur containing compounds in the presence of water soluble phthalocyanine complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 103, p. 147-153, 1995

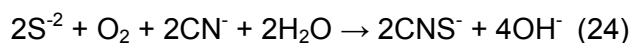
oxidación directa, respectiva de los iones sulfuro e hidrosulfuro hacia sulfato, el cual es considerado como el producto de oxidación del azufre más estable. Las ecuaciones 19 y 20 señalan la respectiva formación y oxidación del ion sulfito.



Las ecuaciones 21 y 22 la obtención de tiosulfato y la ecuación 23 la posterior oxidación del tiosulfato a sulfato, como producto final de la oxidación del azufre.



Otras reacciones de oxidación que pueden sufrir los sulfuros e hidrosulfuros son las que ocurren en presencia de cianuro y de oxígeno para obtener tiocianato de acuerdo a las ecuaciones 24 y 25.



3. DETALLES EXPERIMENTALES

Como ya se ha mencionado y de acuerdo a la naturaleza electroquímica del fenómeno de disolución de oro y de plata en soluciones de cianuro, la metodología definida en este estudio se basa en las observaciones, seguimiento y manipulación del fenómeno de oxidación-reducción de dichos metales, bajo condiciones oxidantes y en un medio alcalino.

En el presente capítulo se describe la metodología experimental, la cual está basada en el planteamiento y desarrollo de experimentos electroquímicos, con el fin de evaluar los diferentes efectos de los catalizadores (LeachWell 60X[®] (LW), Pb⁺² y la TSPCo) e inhibidores (S⁻²) sobre el comportamiento anódico y catódico del proceso de disolución de oro y de plata. Asimismo, se muestran los detalles experimentales y las variables estudiadas en la evaluación del comportamiento electroquímico de concentrados de minerales auroargentíferos refractarios en soluciones cianuradas, incluyendo la preparación de los Electroodos de Pasta de Carbono (EPC) de los minerales y la influencia de los catalizadores señalados anteriormente.

Los detalles experimentales son presentados por etapas, como se muestra en la Figura 14, las cuales incluyen la selección, preparación y caracterización de los catalizadores; la preparación de los electrodos de trabajo (oro y de plata) y la elaboración y preparación de los electrodos de mineral (pirita y galena). Asimismo se hace referencia a la selección de las variables experimentales y a la definición de los rangos de operación, correspondiente a variables operacionales así como a las variables electroquímicas del proceso en estudio.

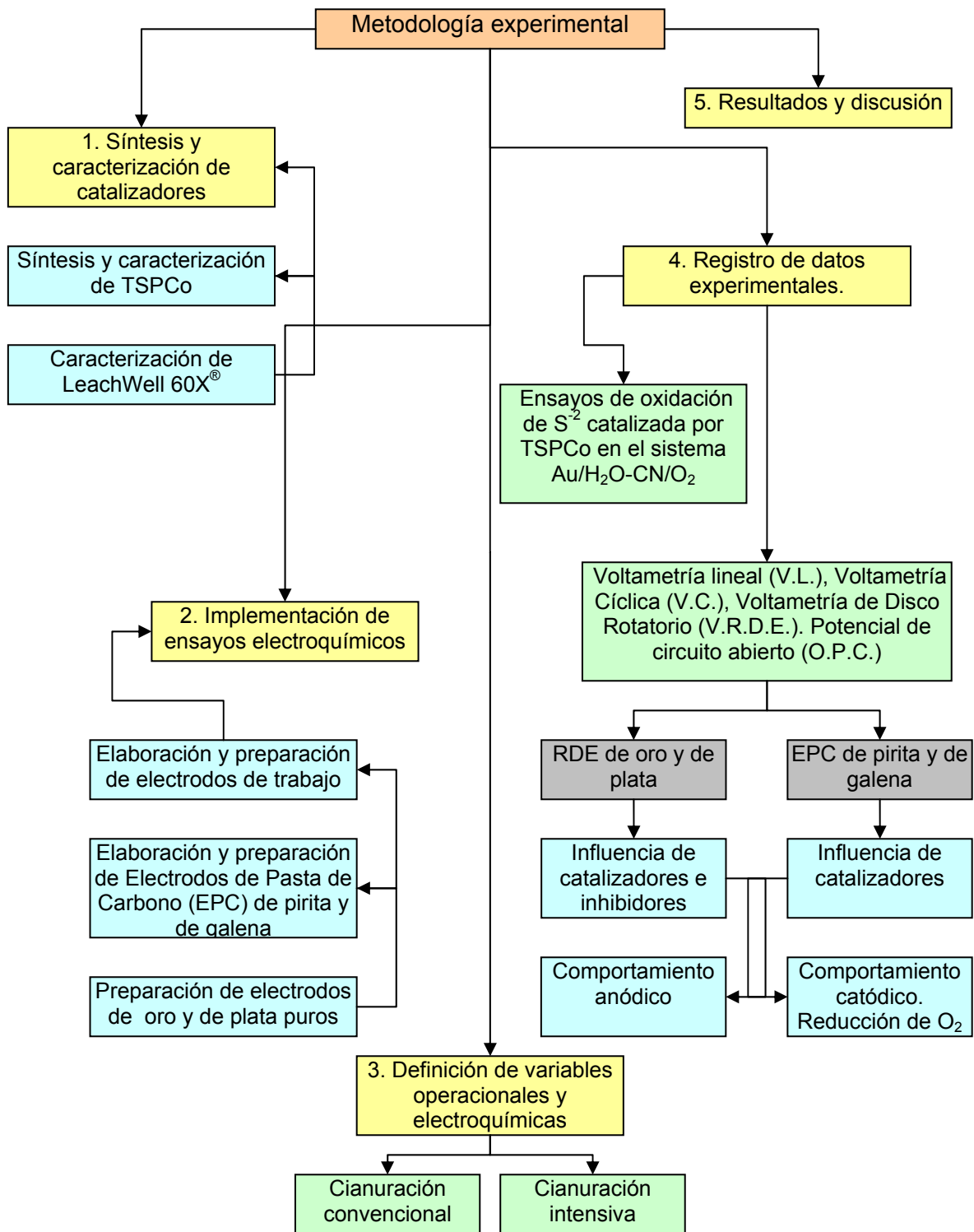


Figura 14. Resumen de la metodología experimental.

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

3.1.1 Síntesis y caracterización de la TSPCo

El complejo se sintetizó siguiendo el método de Weber & Busch³³ y añadiendo algunas modificaciones propias. Se tomaron 6.0038 g (2.01×10^{-2} mol) de ácido 4-sulfoftálico sal triamónica; 5.8206 g (8.05×10^{-3} mol) de urea 0.4837 g (9.04×10^{-3} mol) de cloruro de amonio; 0.063 g (5.1×10^{-5} mol) de molibdato de amonio (VI) tetrahidratado y 1.3597 g (9.04×10^{-3} mol) de sulfato de cobalto (II) heptahidratado. Los reactivos fueron homogeneizados en un mortero y agregados lentamente a un balón de tres bocas equipado con termómetro, agitación magnética y nitrobenzono previamente calentado a 180 °C. La adición de los reactivos tardó una hora, manteniendo la temperatura entre 160 y 180 °C.

La reacción se mantuvo seis horas a 180 ± 5 °C. Se obtuvo una pasta azul-negro oscura, que se llevó a extracción soxhlet con metanol anhidro durante veinte horas hasta eliminar el nitrobenzono. Luego se disolvió en 50 mL de una solución saturada de cloruro de sodio en ácido clorhídrico 0.1 N. La solución se calentó hasta ebullición y se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró. El sólido se lavó nuevamente en un equipo soxhlet con metanol anhidro por veinte horas. El producto de síntesis se caracterizó por Espectrofotometría de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-FT). El análisis elemental se realizó por Espectrofotometría de Absorción atómica de Llama (EAA).

3.1.2 Caracterización del catalizador comercial LW.

El catalizador LW se caracterizó por Difracción de Rayos-X (DR-X) donde se identificaron las fases cristalinas de su composición química. Además se le realizó análisis elemental (Pb, Na, Ca, K, Fe, Al, Mg) por EAA. Otras determinaciones incluyeron la cuantificación del contenido de nitratos, sulfatos, cloruros, nitrógeno total, entre otros.

³³ Weber, J. H. and Bush, D. H. Complexes derived from strong field ligands. XIX. Magnetic properties of transition metal derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrakisulfophtalocyanine. *Inorg. Chem.*, 4:4, p. 469-471, 1965

3.2. MATERIALES EMPLEADOS EN LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

3.2.1 Electrodo de trabajo

3.2.1.1 Preparación de los Electrodo de Disco Rotatorio (RDE) de oro y de plata

El electrodo de oro utilizado fue un RDE fabricado por PINE Instrument Company, con un área de 0.196cm^2 . Previo a cada experimento, el electrodo fue pulido hasta brillo de espejo. Luego fue dejado en una solución de HNO_3 al 5 % durante 10 minutos, para remover posibles contaminantes. Finalmente fue lavado con abundante agua destilada. El electrodo de plata fue un RDE construido a partir de una barra cilíndrica del metal de ley 999.9, de 8 mm de altura y con un área de 0.50 cm^2 ; la cual fue soldada con soldadura de plata a una pieza de cobre y recubierta con teflón. El electrodo de plata fue pulido hasta brillo de espejo y después lavado con abundante agua destilada, previo a cada experimento.

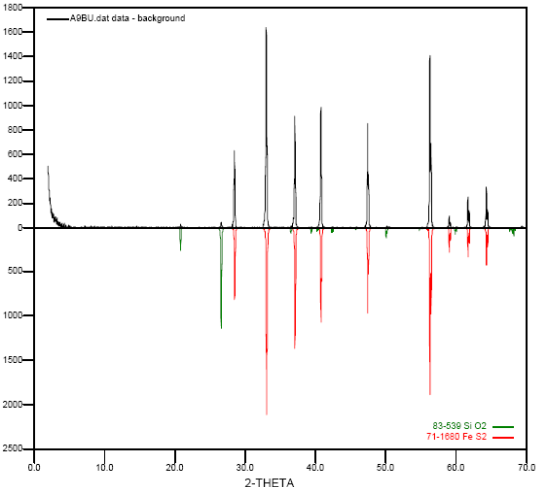
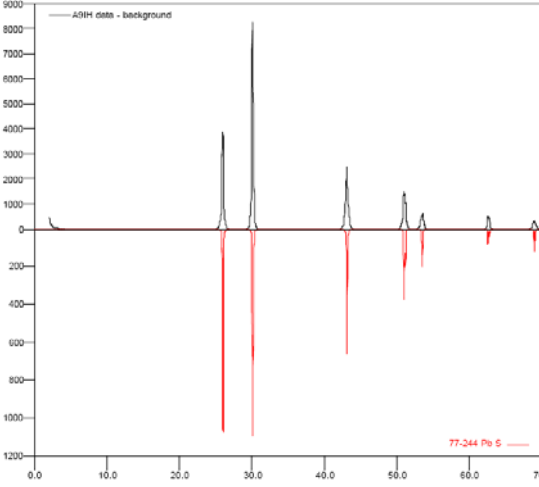
3.2.1.2 Elaboración y preparación de los electrodos de mineral (EPC)

En la Tabla 4 se presenta la caracterización geoquímica de los concentrados de mineral, empleados para el estudio electroquímico. Las dos muestras son provenientes de la mina La Bodega, ubicada en el municipio de California (Santander).

Los electrodos de mineral fueron elaborados mediante la técnica de Electrodo de Pasta de Carbono* (EPC), preparados a partir de una mezcla definida del mineral de interés molido a -200 Ty y carbono grafito 99.99% molido a -320 Ty (Aldrich). La mezcla de mineral-grafito se homogeneizó en un mortero de ágata, macerando y mezclando en un mismo sentido. Luego de experimentar varias relaciones de porcentaje de masa de mineral y masa de grafito, se seleccionó una relación porcentual mineral-grafito de 80:20, por presentar la mejor respuesta electroquímica en las experiencias realizadas.

* Esta es una metodología ampliamente usada y validada en el estudio electroquímico de minerales, en el Departamento de Ingeniería de Procesos, en la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa de México

Tabla 4: Caracterización geoquímica de los concentrados de mineral y composición de los EPC preparados.

EPC de concentrado de Pirita		EPC de concentrado de Galena	
 <p>Perfil de DR-X del concentrado de Pirita</p>		 <p>Perfil de DR-X del concentrado de galena</p>	
Fases mineralógicas	Pirita (FeS ₂) Cuarzo (SiO ₂)	Fases mineralógicas	Galena (PbS)
Composición elemental (%)	Fe: 45.8 S: 51.88 Pb: 0.11 Si: 0.98 Au: 164 g/T Ag: 98 g/T	Composición elemental (%)	Pb: 84.55 S: 16.11 Fe: 0.11 Si: <0.2 Au: 19 g/T Ag: 356 g/T
Composición del EPC de pirita (1 gramo de mezcla)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 0.80g de concentrado ✓ 0.20g de carbono grafito 99.99% ✓ 0.5 ml de aceite de nujol 	Composición del EPC de galena (1 gramo de mezcla)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 0.80g de concentrado ✓ 0.20g de carbono grafito 99.99% ✓ 0.6 ml de aceite de nujol

Simultáneamente se hicieron adiciones paulatinas de aceite de nujol (Aldrich) a la mezcla anterior, hasta alcanzar una masa de consistencia deseada. La adición de aglomerante se hizo con mucho cuidado, ya que es un parámetro importante para la formación de una pasta electroactiva con las condiciones requeridas, de tal manera que un exceso de aceite o carencia del mismo, pueden modificar considerablemente la manipulación de la pasta, así como alterar su comportamiento en el sistema electroquímico. Es importante recalcar que no existe una cantidad exacta de aglomerante a agregar, ya que este aspecto es fuertemente dependiente del tipo de material electroactivo que se quiera estudiar.

Una vez preparada la pasta de carbono con la consistencia deseada, se introdujo en una jeringa para insulina de polietileno de 1 mL y fue presionada con el émbolo hasta alcanzar el orificio de salida de la jeringa. El volumen de llenado de la jeringa fue de 0.1 mL y el área expuesta del electrodo, correspondiente al orificio de la jeringa, fue de 0.045 cm². El contacto eléctrico se hizo con un alambre de cobre, a cuya punta se soldó con soldadura de plata, un alambre de platino de 0.5 cm y se incorporó entre la jeringa; de tal modo que sólo la punta de platino quedara en contacto con la pasta. En la Figura 15a y 15b se presentan el contacto eléctrico y cuerpo completo de un EPC preparado, respectivamente. Previo a cada experimento se suavizó la superficie expuesta del electrodo con una espátula. Además entre experimentos, la superficie fue renovada empujando la pasta con el conductor eléctrico y desechando la parte que estuvo en contacto con la solución. Finalmente en la Tabla 4 se presentan las composiciones del EPC de piritita y de galena preparados.

3.2.2 Reactivos y soluciones tipo

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua destilada. El catalizador LW fue suministrado por la compañía Australiana GEKKO. Las cantidades de sulfuro y de plomo añadidas al sistema se tomaron de soluciones de 1000 ppm de S⁻² y Pb⁺², preparadas a partir de Na₂S·9H₂O (Aldrich) y Pb(NO₃)₂ (Merck) respectivamente. Como fuente de cianuro se empleó NaCN (Aldrich). El pH de las soluciones fue ajustado con NaOH (JT Backer) 0.1M. Los experimentos fueron realizados empleando una solución de KNO₃ (JT Backer) 0.5M como electrolito soporte.

3.3 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA DISOLUCIÓN DE ORO Y DE PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO.

El estudio electroquímico de la lixiviación del oro y de la plata en soluciones de cianuro, fue dividido en dos partes principales. La primera comprendió el seguimiento y manipulación del comportamiento anódico del oro y de la plata, para realizar las correspondientes observaciones en presencia de los catalizadores e inhibidores a evaluar. La segunda parte es llamada comportamiento catódico e involucró el estudio de la reducción del O₂ sobre estos metales. Las técnicas electroquímicas empleadas fueron

Voltametría lineal (VL), Voltametría Cíclica (VC), Voltametría de Disco Rotatorio (VRDE) y Potencial de Circuito Abierto (OPC)

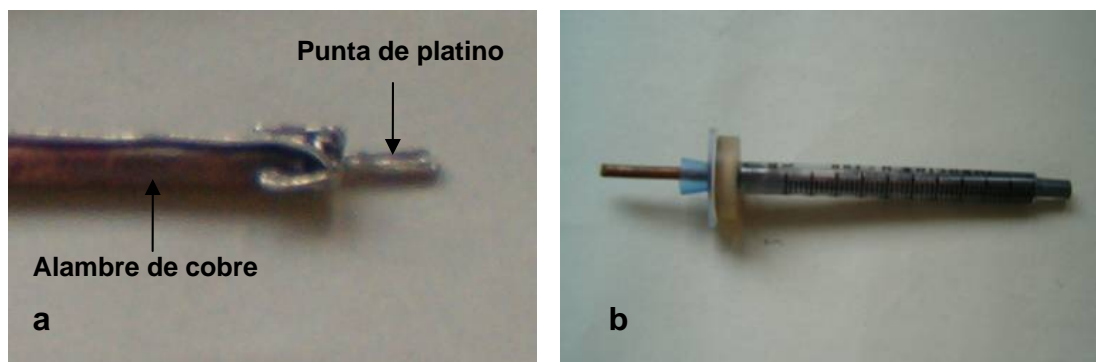
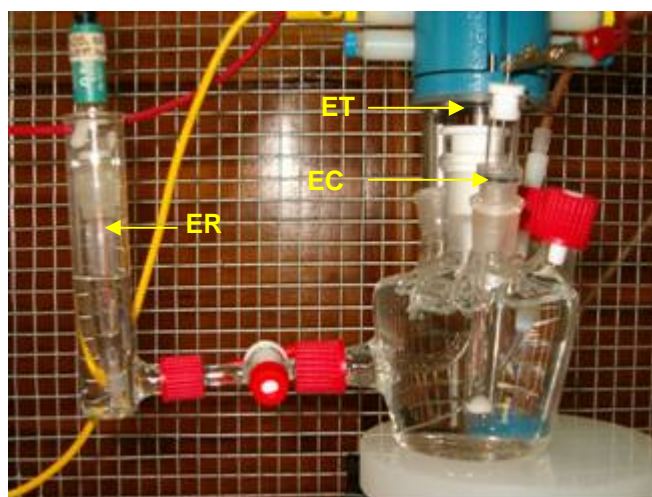


Figura 15: Electrodo de trabajo de Pasta de Carbono (EPC). (a) Conector eléctrico del EPC (b) Cuerpo del EPC.



ER: Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M, EC: Electrodo contador, ET: RDE

Figura 16. Celda electroquímica convencional.

3.3.1 Experimentos electroquímicos y variables experimentales

Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, aislada por una malla de Faraday, equipada con un capilar Luggin, fabricada en pirex y con 200 mL de capacidad (Figura 16). Como electrodo de referencia se usó el

electrodo de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl) 3M de KCl y como electrodo contador se empleó un alambre de platino, separado de la solución por una membrana porosa de vidrio. Las mediciones electroquímicas (VL, VC, VRDE) fueron realizadas utilizando un bipotenciostato AFCBP1 PINE Instrument Company, controlado por el software PineChem 2.7.5 y dotado de un rotor MSR X PINE Instrument Company. Todos los potenciales referidos en este trabajo de investigación, son reportados con respecto al electrodo Ag/AgCl.

En la Tabla 5 se presentan las variables definidas con su rango de variación, para la experimentación en el estudio electroquímico de la disolución de oro y de plata en soluciones de cianuro, en la cual se resaltan las condiciones de cianuración intensiva (alta concentración de cianuro y de O₂ disuelto) y de cianuración convencional. Asimismo son referenciados los rangos de concentración de los tres catalizadores estudiados y también del inhibidor evaluado. Las variables y sus rangos, fueron seleccionados de acuerdo a la información bibliográfica y a las pruebas preliminares.

Tabla 5. Definición de variables experimentales en el estudio del comportamiento electroquímico del oro y de la plata en soluciones de cianuro.

VARIABLE	RANGO		
[CN ⁻] ppm	1000 Cianuración Convencional	10000	25000 Cianuración Intensiva
[O ₂] ppm	5.2 ppm Ambiental	10.2 ppm Saturada aire	24.1 ppm Saturada O ₂
Catalizador LW [%]	0.1	0.25	0.5
pH	10.5	11	11.5
Catalizador Pb ⁺² [ppm]	0.5 – 20		
Catalizador TSFCo [M]	10 ⁻³ – 10 ⁻⁵		
Inhibidor S ²⁻ [ppm]	0.5 – 20		

3.3.2 Comportamiento anódico del oro y de la plata

Las curvas de polarización anódica del oro y de la plata fueron registradas en soluciones de cianuro libres de oxígeno (<0.1 ppm), mediante la desoxigenación con N₂ (99.999 %) durante 30 minutos. Los barridos de potencial se hicieron entre -1000 mV y +1000 mV, en la dirección anódica.

Una vez puesto el electrodo de trabajo en la solución electrolítica, se hicieron las respectivas adiciones de catalizadores y de inhibidores a evaluar. Luego se dejó equilibrar el sistema durante 5 minutos, para así iniciar las mediciones. En los casos donde se evaluó el LW, fue necesario preparar las soluciones correspondientes con anterioridad, debido principalmente a problemas de solubilidad. Todo el equipamiento de la celda electroquímica fue cuidadosamente lavado, entre los experimentos. El procedimiento inmediatamente anterior, fue seguido en todos los experimentos que se mencionan a continuación. Asimismo, los valores de la velocidad de barrido de potencial y la velocidad de rotación de los RDE fueron los mismos en todos los experimentos, salvo en algunas excepciones.

3.3.3 Comportamiento catódico. Reducción de O₂ sobre el oro y la plata

Las curvas de reducción de O₂ se tomaron en soluciones libres de cianuro y bajo tres condiciones diferentes de oxígeno disuelto, alcanzadas de acuerdo al sistema empleado de suministro de O₂ a las soluciones: oxígeno ambiental, saturación con aire y saturación con O₂ 99.999 %. Los barridos catódicos se hicieron entre +100 mV y -1000 mV en la dirección catódica.

3.4 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE CONCENTRADOS DE MINERALES SULFURADOS EN SOLUCIONES DE CIANURO.

El estudio electroquímico del comportamiento de los concentrados de minerales sulfurados en soluciones de cianuro, también fue dividido en dos partes principales. La primera consistió en el seguimiento del comportamiento anódico de los dos minerales estudiados, en soluciones diluidas y concentradas de cianuro. Lo anterior se hizo en presencia del catalizador LW, dada la importancia de su aplicación en la extracción de oro y plata a partir de concentrados sulfurados refractarios. De otra parte, el comportamiento catódico se fundamentó en las observaciones de la reducción de O₂ sobre estos minerales. El registro de datos experimentales fue realizado utilizando VL, VC y OPC. Las variables experimentales definidas y los rangos estudiados se presentan en la Tabla 6, los cuales se tomaron de la información suministrada por la bibliografía y por las pruebas preliminares.

Tabla 6. Definición de variables experimentales en el estudio del comportamiento electroquímico de concentrados de pirita y de galena, en soluciones de cianuro.

VARIABLE	RANGO		
[CN] ppm	1000 Cianuración Convencional	10000	25000 Cianuración Intensiva
[O ₂] ppm	5.2 ppm Ambiental	10.2 ppm Saturada aire	24.1 ppm Saturada O ₂
Catalizador LW [%]	0.1	0.25	0.5
pH	10.5	11	11.5

3.4.1 Experimentos electroquímicos y variables experimentales

La metodología seguida para el estudio electroquímico de los concentrados sulfurados empleando los EPC, fue similar a la usada en el estudio realizado con los RDE metálicos. A diferencia de éstos últimos, los EPC no se evaluaron en condiciones hidrodinámicas y las pruebas potenciodinámicas fueron realizadas con los electrodos estáticos y agitando el electrolito, pero bajo condiciones instrumentales y electroquímicas similares a las utilizadas con los RDE.

3.4.2 Comportamiento anódico de la pirita y la galena

Las curvas de polarización anódica de la pirita y de la galena fueron registradas en soluciones de cianuro libres de oxígeno. Los barridos de potencial se hicieron en la dirección anódica, entre -0 mV y +1000 mV y entre -1000 mV y +1000 mV para la pirita y la galena, respectivamente. La velocidad de barrido de potencial seleccionada fue de 5 mV/s.

3.4.3 Comportamiento catódico. Reducción de O₂ sobre la pirita y la galena

Las curvas de reducción de O₂ sobre pirita y galena se registraron en soluciones libres de cianuro y bajo tres concentraciones diferentes de oxígeno disuelto. Los barridos catódicos se hicieron a 5mV/s, entre +100 mV y -1000 mV en la dirección catódica, para ambos minerales.

3.5 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE LOS IONES SULFURO (S^{2-}) EN PRESENCIA DE TETRASULFOFTALOCIANINA DE COBALTO (TSPCo)

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación, fue evaluar la oxidación de los iones sulfuro (S^{2-}) en un sistema acuoso que contuviera cianuro y oxígeno. Luego de la evaluación de la influencia de TSPCo sobre el comportamiento electroquímico del oro y de la plata (secciones 3.3.1 y 3.3.2), se procedió al estudio de la oxidación selectiva y catalítica de S^{2-} empleando el complejo de cobalto preparado y caracterizado en la Sección 3.1.1.

En un experimento tipo se mantuvieron las condiciones que se describen a continuación. En un reactor batch de 600 mL se pusieron 300 mL de una solución con 1000 ppm de CN^- , 200 ppm de S^{2-} y 1×10^{-5} M de TSPCo. El sistema fue agitado a 450 rpm empleando un agitador magnético. En el transcurso de la reacción se hizo la respectiva toma de muestras para monitorear la concentración remanente de CN^- y S^{2-} , así como la formación de productos intermediarios. El seguimiento de estas especies químicas se realizó por polarografía con electrodo de gota de mercurio. Experimentos similares se realizaron para diferentes concentraciones de CN^- y de O_2 disuelto.

3.6 INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPOS

Los perfiles de difracción de rayos X (DR-X) se obtuvieron en un espectrógrafo marca RIGAKU DIII Max-B con radiación $K\alpha-1$ de Cu. El análisis elemental se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 2380. La caracterización espectroscópica UV-VIS e IR-FT se realizó en los espectrofotómetros Hewlett Packard modelo 8453 y Gemini FTIR Mattson – ATI, respectivamente. La identificación y cuantificación de sulfuro (S^{2-}), sulfitos (SO_3^{2-}) y tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), se hizo en un polarógrafo *Trace Analyzer VA 746* Metrohm, con electrodo de gota de mercurio. La cuantificación de CN^- se hizo por titulación potenciométrica con $AgNO_3$, empleando un titulador automático *751 GPD Titrino* Metrohm con electrodo de anillo de plata.

4. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados del trabajo de investigación, los cuales son mostrados siguiendo el mismo orden establecido en la descripción de los procedimientos experimentales. En primer lugar se detallan los resultados referentes a la caracterización de los catalizadores evaluados, luego lo concerniente al estudio electroquímico y finalmente el desarrollo de la oxidación selectiva de los iones sulfuro en el sistema metal-cianuro-agua.

Los resultados obtenidos del estudio electroquímico están divididos en dos partes principales. La primera se relaciona con el estudio del comportamiento anódico y catódico de los metales puros (oro y plata) en soluciones de cianuro, en presencia de catalizadores e inhibidores del proceso. Los resultados se muestran y se discuten de acuerdo a la técnica electroquímica utilizada. Además se hacen algunos cálculos cinéticos y las correspondientes consideraciones mecanísticas de los sistemas estudiados. La segunda parte del estudio electroquímico, contempla las interacciones anódicas y catódicas, observadas entre los concentrados sulfurados y las soluciones cianuradas, así como también la influencia de los catalizadores evaluados, sobre el comportamiento electroquímico de los sistemas mineral-cianuro.

Finalmente se presenta el análisis de los resultados obtenidos en el sistema de oxidación catalítica de los iones sulfuro, por efecto de la TSPCo. También se hace referencia a las interacciones electroquímicas entre el oro y la plata con el complejo de cobalto estudiado.

4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1 Síntesis y caracterización de la TSPCo

La TSPCo se logró sintetizar con un rendimiento del 89% y con una pureza del 87%. Se obtuvo un polvo muy fino de color azul-violeta oscuro característico de este tipo de compuestos.

Asimismo se determinó que las impurezas se deben a la contaminación con NaCl, utilizado en la precipitación y recristalización del producto final.

En la Figura 17 se presenta el espectro UV-Vis obtenido para el complejo preparado, el cual fue corroborado con los reportados en la literatura. En el perfil UV-Vis de la TSPCo sintetizada se aprecian dos importantes regiones de absorción características: la primera entre 300 y 400 nm denominada banda Soret y la segunda hacia la región del espectro comprendida entre 550 y 750 nm denominada banda Q³⁴. Los máximos de absorción hallados para la TSPCo en 321, 631 y 667 nm, corresponden con los indicados en la literatura por Iliev (1999).

La Tabla 7 contiene las bandas de absorción IR características y su correspondiente asignación para el complejo sintetizado. En la Figura 18 se presenta el espectro de IR-TF obtenido. El perfil de IR-TF se caracteriza por la fuerte absorción en la región entre 500 y 1200 cm⁻¹ debida a los grupos aromáticos. También se observan las bandas características del grupo SO₃ ubicadas entre 1000 y 1250 cm⁻¹. Las bandas anchas ubicadas entre 3350 y 3550 cm⁻¹, corresponden a la humedad y al grupo N-H, e indican la presencia de ftalocianina sin metal, ya que el producto de la síntesis además de contener este compuesto es una mezcla de varios isómeros.

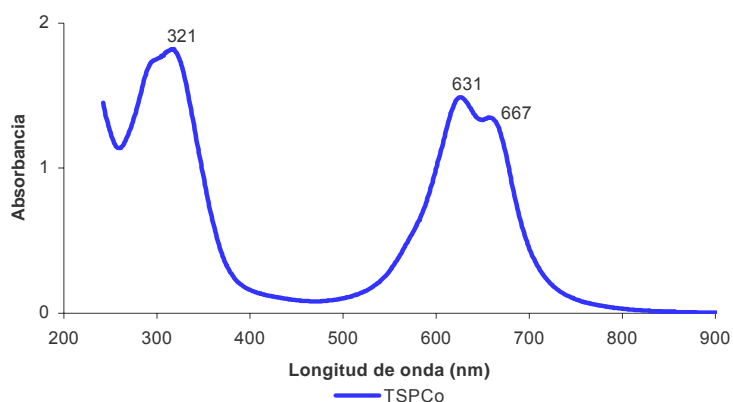


Figura 17. Espectros de absorción UV-Vis de la TSPCo solución acuosa (1×10^{-5} M)

³⁴ San Roman, E. Immobilized phthalocyanines as red-light photosensitizer. *J. Of Photochem. Photobiol, A: Chemistry*, 102, p. 109-112, 1996

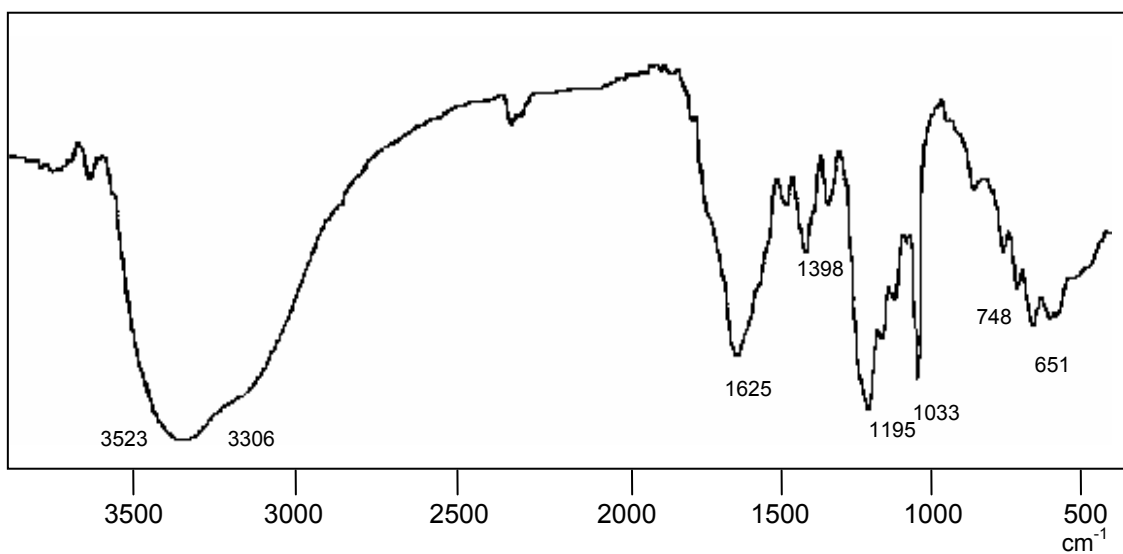


Figura 18. Espectros de absorción IR-TF de TSPCo.

Tabla 7. Identificación de las principales bandas de absorción IR para las TSPCo.

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
1460	Estiramiento C=C (fenilo)
1398	Estiramiento C-N
1195	Estiramiento asimétrico S=O
1110	Estiramiento asimétrico S=O
1033	Estiramiento simétrico S=O
748	Estiramiento S-O
651	Estiramiento C-S

4.1.2 Caracterización del catalizador comercial LW

El LW es una mezcla de sales sódicas, inorgánicas y orgánicas, que según su ficha técnica, el único compuesto peligroso que contiene es el plomo, el cual se encuentra en forma de nitrato y cloruro. En la Tabla 8 se presenta la composición química determinada, expresada en porcentaje en peso de las especies mayoritarias. En la Figura 19 se muestra el correspondiente perfil de DR-X, en el cual se determinaron las siguientes fases cristalinas: Cloruro de Sodio NaCl, Nitrato de Plomo Pb(NO₃)₂, Cloruro de Plomo PbCl₂, Cianato de Sodio NaCNO, Nitrato de Sodio NaNO₃ y Ácido Nitrobenzoico C₇H₅NO₄.

Tabla 8. Composición química del catalizador LW

Elemento/ion	%
Plomo	1.14
Sodio	28.47
Cloruros	38.56
Nitratos	0.53
Sulfatos	0.25
Nitrógeno total	0.65
Ca, K, Fe, Al, Mg	< 0.5

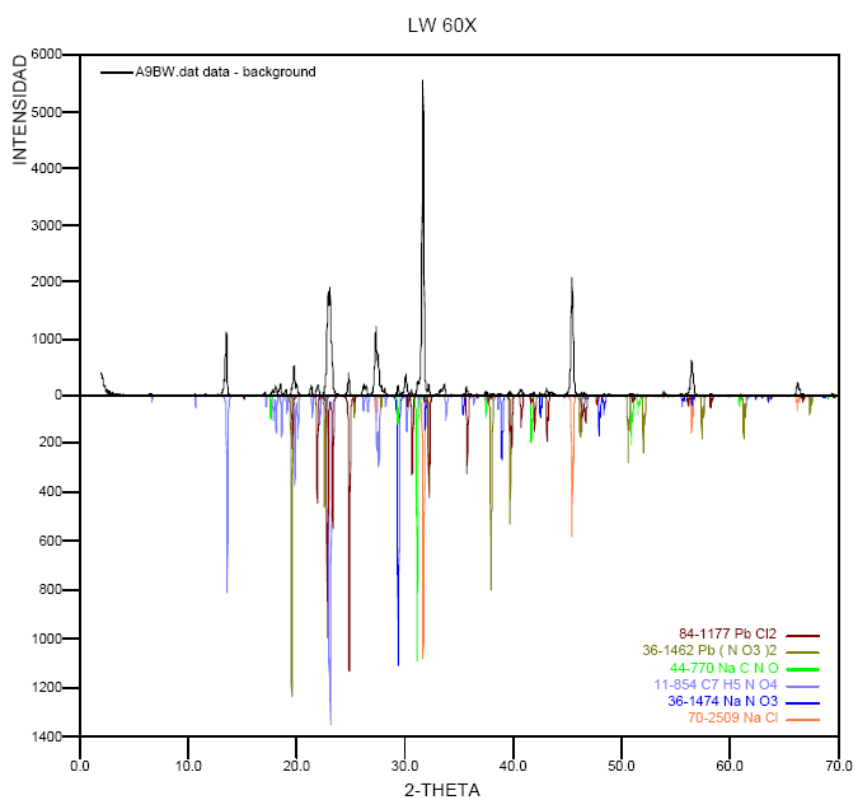


Figura 19. Perfil de DR-X obtenido para el catalizador LW.

De la composición elemental del LW, es importante resaltar el elevado contenido de cloruro de sodio, determinado en el análisis elemental y corroborado por DR-X, el cual se encuentra en un rango entre el 67 y 72%. El plomo presente (1.14%), ha sido señalado como un ingrediente activo (catalizador) importante en su formulación. Además, el análisis por DR-X permitió la identificación de fases cristalinas de naturaleza orgánica, como el

ácido nitrobenzoico y el cianato de sodio, los cuales deben cumplir un rol específico en la disolución de oro en soluciones de cianuro.

La información obtenida en la caracterización del LW, servirá como soporte en la argumentación de las interacciones observadas entre el oro y la plata con el catalizador LW.

4.2 EVALUACIÓN DE CATALIZADORES E INHIBIDORES EN EL COMPORTAMIENTO ANÓDICO DEL ORO Y DE LA PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO.

Los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de los sistemas oro-cianuro y plata-cianuro y los efectos observados en presencia y ausencia de catalizadores e inhibidores, son presentados de acuerdo al estudio detallado de cada semirreacción (anódica y catódica).

4.2.1 Comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro

El comportamiento anódico del oro y de la plata, se estudió empleando la técnica electroquímica de VL de disco rotatorio, haciendo los barridos de potencial en el sentido anódico. Lo anterior se hizo con el fin de obtener un perfil de oxidación de éstos dos metales en soluciones cianuradas, para ser usados como referencia y patrón de comparación frente a los efectos de los catalizadores e inhibidores a evaluar. En estos experimentos se determinaron las condiciones electroquímicas experimentales de velocidad de rotación de los RDE (450 rpm) y la velocidad de barrido de potencial (5 mV/s). Las condiciones de pH y de temperatura fueron fijadas en 10.5 y en 25 °C, respectivamente. Estos parámetros se mantuvieron a lo largo de todos los experimentos electroquímicos, salvo en algunas excepciones.

En las figuras 20a y 20b se muestran los perfiles anódicos obtenidos para el oro y la plata respectivamente, bajo condiciones de cianuración intensiva (25.000 ppm de CN-) y también de cianuración convencional (1000 ppm de CN-). Con base en estas curvas, se establecieron las principales diferencias entre los dos sistemas en estudio.

Las curvas anódicas del oro y de la plata difieren significativamente. La principal diferencia se manifiesta en los picos de corriente y consecuentes zonas de pasivación, exhibidas por el oro.

Con respecto al primer pico anódico (hacia -500 mV) relacionado con la formación de $\text{Au}[(\text{CN})_2]^-$, se observa que la variación de la corriente no es significativa, si se tiene en cuenta la enorme diferencia entre las concentraciones de cianuro. Lo anterior se relaciona con una limitación en el transporte del cianuro hacia la superficie del electrodo. Específicamente se trata de la formación de una capa pasiva de $\text{Au}(\text{CN})_{\text{ads}}$ que limita el transcurso de la reacción en la región de potencial de mayor interés (Sun 1996, Guan 1994). Las siguientes dos corrientes de oxidación obtenidas en la dirección del potencial anódico, corresponden a fenómenos superficiales similares de formación de hidróxido y óxido de oro respectivamente. El perfil anódico obtenido para el oro bajo estas condiciones experimentales es similar al presentado por Aghamirian (2005) y Cerovic (2005).

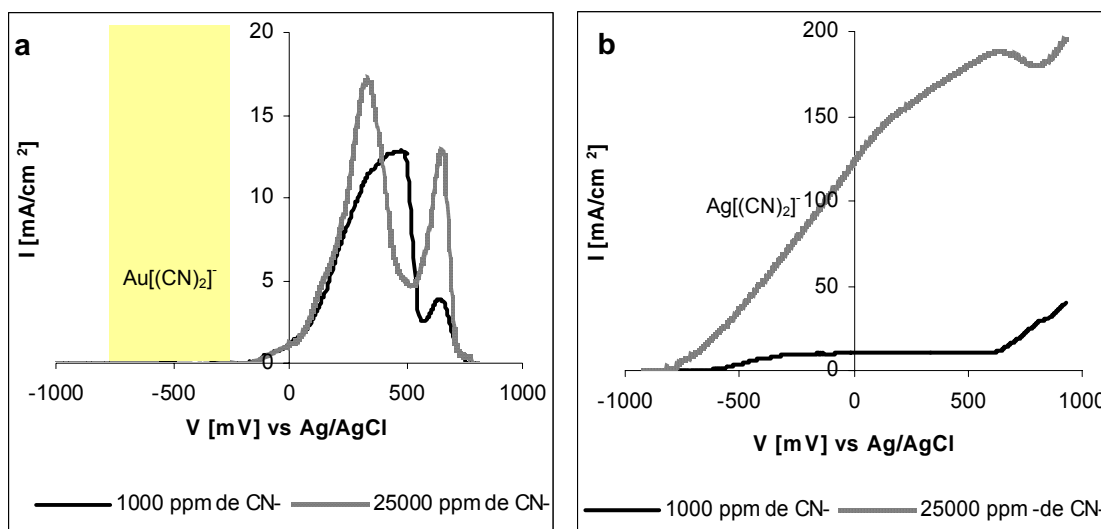


Figura 20. Curvas de polarización anódica **(a)** del oro y **(b)** de la plata en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

Las curvas obtenidas para la plata presentaron una forma más sencilla, permitiendo suponer un comportamiento menos complejo. Para el caso de la cianuración convencional, la plata inicia su actividad anódica hacia -600 mV, con un aumento gradual

de la I_{oxi} , dominado por la transferencia de carga. Cuando el barrido llega a -200 mV se alcanza una corriente límite, indicando que el proceso oxidativo pasa a ser controlado por la difusión del cianuro. Hacia potenciales más anódicos (> 700 mV), la I_{oxi} se dispara, mostrando que la plata puede ser fácilmente disuelta a estos potenciales.

Otra diferencia significativa entre el comportamiento anódico del oro y de la plata, surge cuando se varía la concentración de cianuro. Las curvas de polarización obtenidas para el oro en condiciones de cianuración intensiva y de cianuración convencional son muy similares, indicando que bajo estas condiciones, el proceso de disolución de oro no depende directamente de la concentración de cianuro. En cambio la oxidación de la plata, si mostró ser fuertemente dependiente de la concentración del lixivante, corroborando que existen diferencias fundamentales entre los mecanismos de disolución para estos dos metales.

La Figura 21 expresa de una manera más clara el efecto de la concentración de cianuro sobre los perfiles anódicos. Los datos de I_{oxi} extraídos de las curvas de polarización del oro, corresponden a la corriente máxima o corriente de pico, localizada en la región de potencial entre -600 mV y -300 mV. Para el caso de la plata, se ha tomado la meseta de la curva o la correspondiente corriente límite.

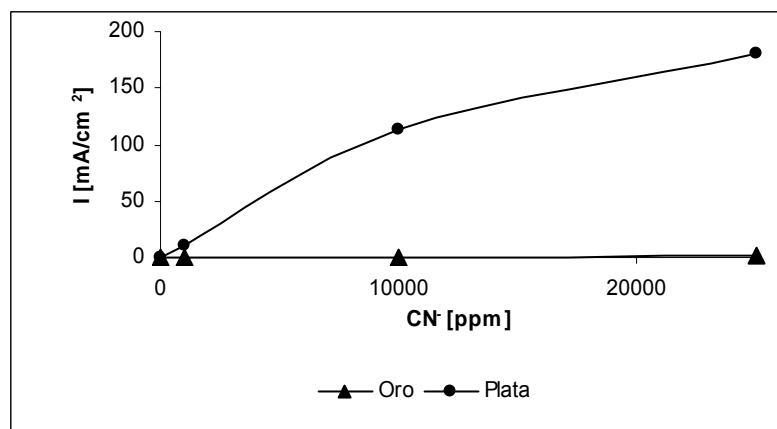


Figura 21. Influencia de la concentración de cianuro en la I_{oxi} del oro y de la plata en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

En adelante, son de gran importancia los cambios de corriente que se presenten en las zonas de potencial anteriormente descritas y señaladas con color amarillo claro en la Figura 20, ya que estas regiones son atribuidas a la formación de los complejos cianurados. Un aumento en la I_{oxi} , estará relacionado con una activación de la superficie metálica (actividad catalítica) y con el consecuente aumento en la cinética de lixiviación de estos metales. Una disminución de la misma, se relacionará con el efecto contrario o de pasivación de los metales.

4.2.2. Evaluación de los catalizadores Pb^{+2} , LW y TSPCo, en el comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro

4.2.2.1 Efecto del Pb^{+2}

La razón por la cual se evaluó el efecto del ion Pb^{+2} , obedece a que éste es considerado como el agente activo del catalizador LW. De este modo, se pueden hacer comparaciones válidas y explorar el mecanismo de operación del LW. Los voltagramas presentados en la Figura 22, dejan ver la marcada influencia del Pb^{+2} en la región de potencial donde se genera el complejo $Au[(CN)_2]^-$, la cual es mucho más pronunciada en condiciones de cianuración intensiva. Asimismo, el plomo no modifica significativamente las otras regiones de actividad anódica. Este efecto tan interesante, también ha sido evidenciado por otros investigadores como Sanderbergh (2002), Tshilombo (2001), Cerovic (2005) y Aghamirian (2005).

La Figura 23a muestra que el efecto catalítico de 0.5 ppm de plomo, aumenta con la concentración de cianuro en el sistema; alcanzándose los mayores valores de corriente de pico, para las condiciones de cianuración intensiva. Además, experimentalmente se observó que el efecto catalítico del plomo está sujeto a su concentración y parece aumentar hasta la adición de 2 ppm, como se muestra en la Figura 23b. Concentraciones mayores generan una disminución en el efecto catalítico, debido probablemente a la formación de películas de hidróxido de plomo.

Es de suponer que el efecto del Pb^{+2} está relacionado con la remoción de las capas pasivas o con el impedimento de su formación. Sin embargo, a pesar del cambio

revelador en la corriente, la acción del plomo sobre la superficie del oro no puede detener la formación de la película de $\text{Au}[(\text{CN})_x]_{\text{ads}}$, que limita el libre transcurso de la reacción en un amplio rango de potencial.

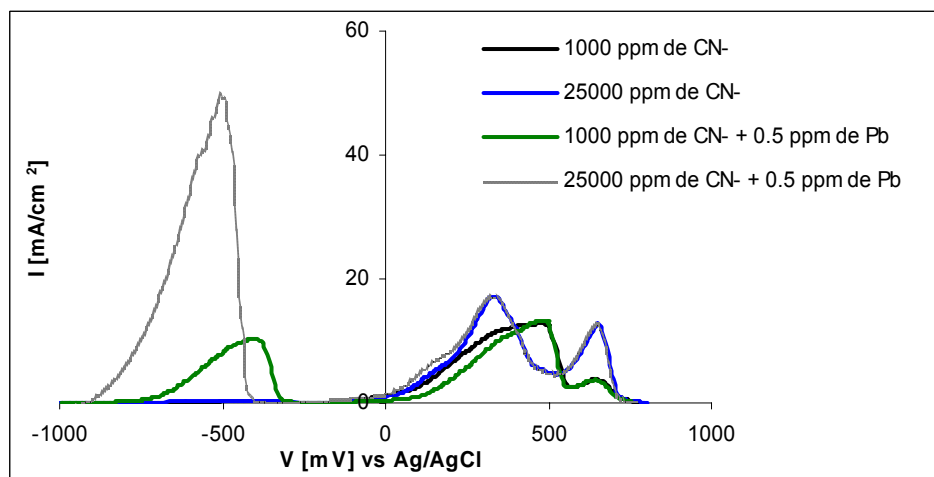


Figura 22. Efecto de los iones Pb^{+2} sobre el comportamiento anódico del oro en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

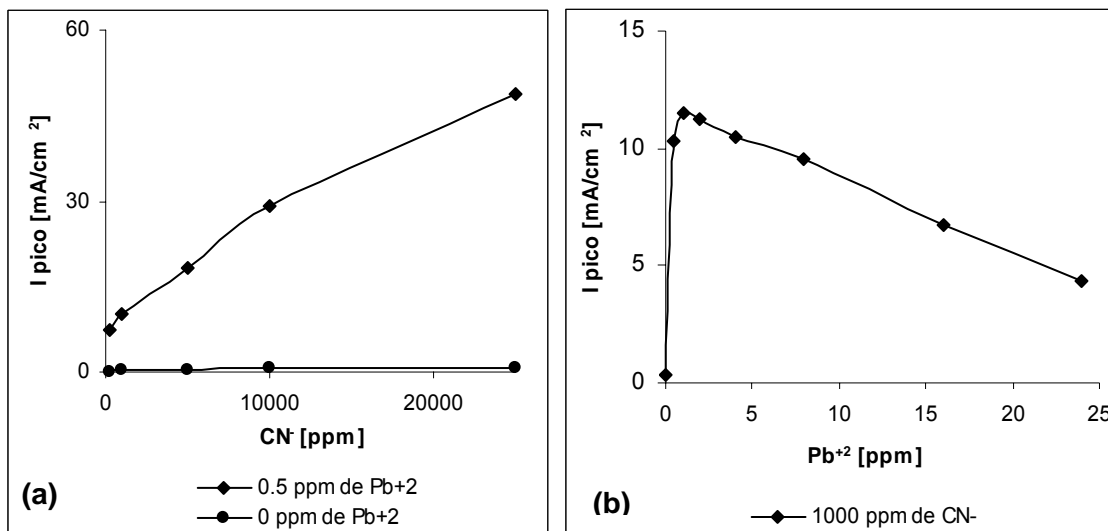


Figura 23. (a) Efecto de la concentración de cianuro en el comportamiento anódico del oro, en presencia de Pb^{+2} . **(b)** Efecto de la concentración de Pb^{+2} sobre el comportamiento anódico del oro en una solución de 1000 ppm de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

La Figura 24 representa el efecto de los iones Pb^{+2} sobre el perfil de oxidación de la plata. A diferencia con el oro, la plata no mostró evidencia de efectos catalíticos en su perfil anódico, en ninguna de las concentraciones estudiadas. Por el contrario, al aumentar la concentración de Pb^{+2} en el sistema, se observó una leve caída en la I_{oxi} y la consecuente aparición de un discreto pico de corriente. Este fenómeno puede estar relacionado con la competencia en adsorción entre el Pb^{+2} y el CN^- , donde la interacción $Ag-Pb^{+2}$ debe estar perturbando negativamente la interacción $Ag-CN^-$. También es posible que bajo las condiciones de pH básico, la formación del hidróxido $Pb(OH)_2$ limite el acceso del CN^- a la superficie de la plata.

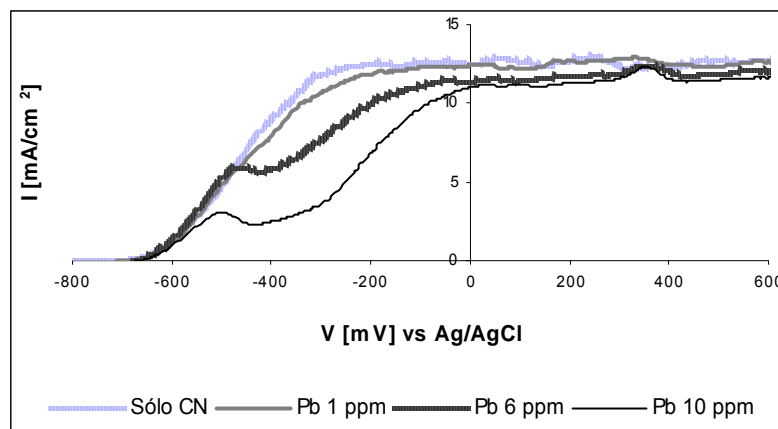


Figura 24. Efecto de los iones Pb^{+2} sobre el comportamiento anódico de la plata en soluciones de cianuro (1000 ppm). Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

4.2.2.2 Efecto del Catalizador LW

En la Figura 25a se presentan los voltagramas correspondientes a la polarización anódica del oro en presencia del catalizador LW, para las condiciones de cianuración convencional e intensiva. Las principales diferencias entre los perfiles anódicos registrados con y sin LW, son expuestas con base en lo que se conoce de su composición química.

El efecto del LW sobre los perfiles de polarización anódica del oro se manifestó por la generación de una corriente importante de reducción, la cual inicia al mismo tiempo que el barrido de potencial, es decir en la región entre -1000 mV y -500 mV. Esta corriente de

reducción es atribuida al contenido de especies químicas reducibles sobre el oro, que hacen parte de la formulación del LW. Entre las posibles especies susceptibles a la reducción tenemos principalmente a los iones Cl^- y Pb^{+2} , el ácido nitrobenzoico, entre otros.

En la Figura 25b se presentan los voltagramas correspondientes a la oxidación de oro en una solución de cianuración intensiva, bajo la influencia de varias concentraciones de LW. Aquí se observa que la magnitud de la corriente de reducción es proporcional a la concentración del LW en el sistema. Este aspecto se analiza con mayor detenimiento en la Sección 4.3.2.1 donde se estudia la reducción sobre el oro y la plata.

La actividad anódica manifestada por el oro en presencia del LW, es muy similar a la mostrada cuando se usa el Pb^{+2} como catalizador. De este modo es posible que el plomo contenido en la formulación del LW (1.14%) sea el responsable de la activación de la superficie del oro. La región de potencial entre 0 mV y 1000 mV, conserva un perfil similar al mostrado cuando no hay LW.

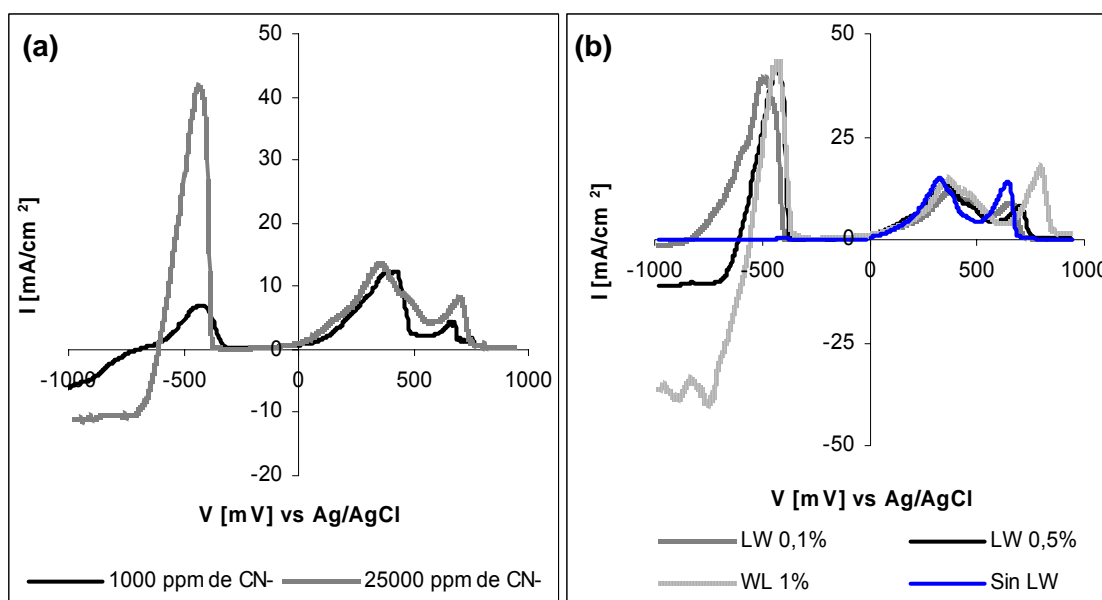


Figura 25. (a) Curvas de polarización anódica del oro en soluciones de cianuro, en presencia de 0.5% de LW. **(b)** Efecto de la concentración de LW sobre el comportamiento anódico del oro en una solución 25000 ppm de CN^- . Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

Las curvas de polarización anódica de la plata en presencia del LW se presentan en la Figura 26, donde también aparece una corriente de reducción al inicio del barrido, de manera similar al caso del oro. A diferencia del oro, los perfiles anódicos de la plata no son modificados tan drásticamente y conservan la misma intensidad de corriente en casi la mayoría de la ventana de potencial. Solamente en la cianuración intensiva y hacia potenciales más anódicos (hacia 500 mV), donde la oxidación de la plata es bastante factible, se puede apreciar una contribución del LW; manifestada en que no se alcanza la corriente límite y el sistema sigue en activación. Este efecto también se evidenció en la inspección macroscópica del electrodo, donde se observó la fuerte corrosión de la superficie.

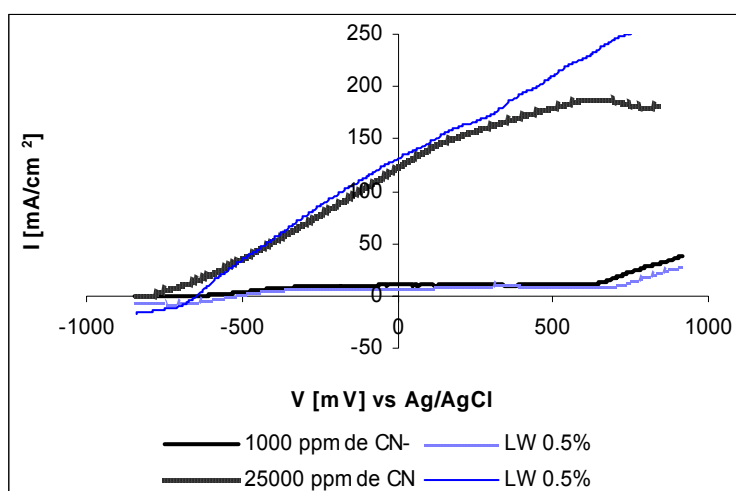


Figura 26. Efecto del LW sobre el comportamiento anódico de la plata en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

4.2.2.3 Efecto de la TSPCo

La exploración de las posibles interacciones electroquímicas de la TSPCo con el oro y la plata en soluciones de cianuro, se inició con la obtención de los perfiles anódicos, los cuales se presentan en la Figura 27. Es evidente que las interacciones superficiales entre el complejo de cobalto y los metales en estudio, no se manifestaron en las curvas de polarización. Esto permite suponer que es bastante probable que la TSPCo no perturbe el

transporte del cianuro desde la solución hacia la superficie de ninguno de los metales estudiados.

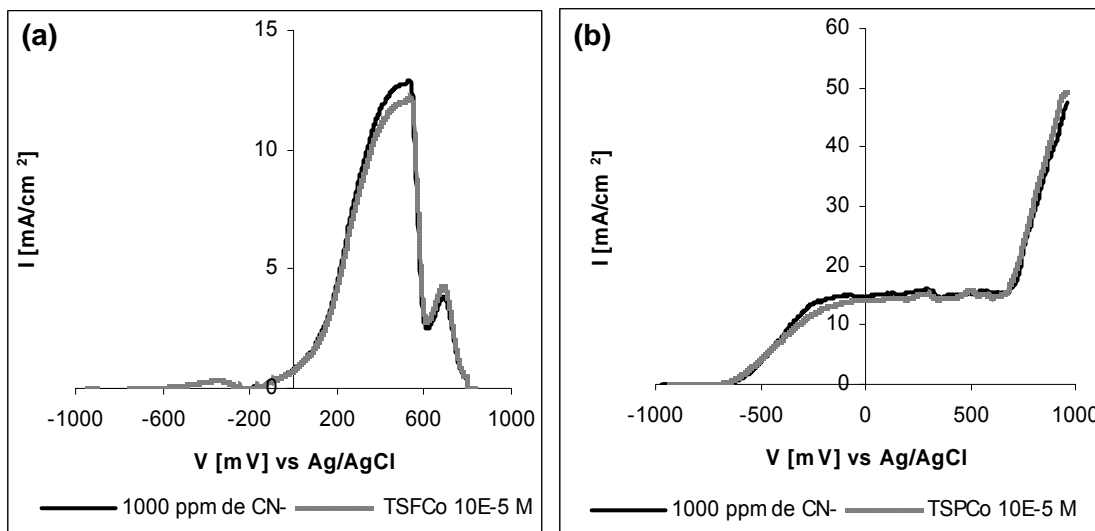


Figura 27. Efecto del TSPCo sobre el comportamiento anódico **(a)** del oro y **(b)** de la plata en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

Si se tiene en cuenta la estructura del complejo de cobalto y la elevada densidad de carga (nube electrónica y cargas iónicas) que contiene, es de esperarse que éste interactione con el oro, debido principalmente a la naturaleza electronegativa del metal precioso. De hecho hay estudios al respecto^{35,36} que corroboran esta afirmación. Pero con relación al sistema Au-CN^- , es quizás el tamaño del complejo de cobalto, lo que hace que éste presente gran impedimento estérico y no le permita competir con el pequeño ion CN^- por los sitios de adsorción. Por tal motivo, la adsorción del ion CN^- no se ve afectada negativa o positivamente por la presencia de la TSPCo.

³⁵ Sakamoto, K. and Ohno, E. Electrochemical Characterization of Soluble Cobalt Phthalocyanine Derivatives. *Dyes and Pigments*, Vol. 37, No. 4, pp. 291-306, 1998

³⁶ De Wael, K., Westbrook, P. and Temmerman, E. Study of the deposition of a Cobalt(II)tetrakisulfophthalocyanine layer at gold surfaces in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 567 167-173, 2004

4.2.3 Evaluación del efecto inhibitor de los iones sulfuro (S^{-2}) sobre el comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro

Las soluciones cianuradas para la lixiviación del oro y de la plata que contienen al ion S^{-2} , simulan el ambiente químico de la lixiviación de minerales ricos en azufre. Los perfiles de disolución anódica del oro, registrados bajo estas condiciones se muestran en la Figura 28, donde se puede observar que una concentración mínima de iones S^{-2} , perturba considerablemente el perfil de polarización anódica del oro. Concretamente, el S^{-2} perjudica la generación del complejo $Au[(CN)_2]^-$.

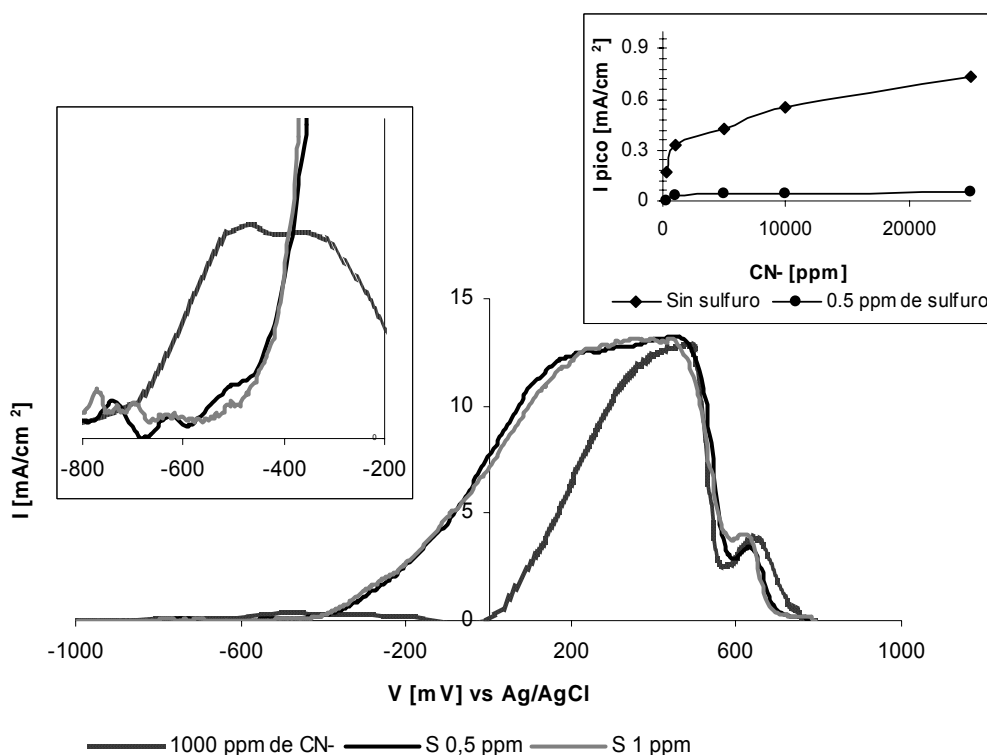


Figura 28. Efecto inhibitor de los iones sulfuro (S^{-2}) sobre el comportamiento anódico del oro en soluciones de cianuro. Recuadro: Dependencia de la concentración de CN^- . Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

Los efectos del sulfuro son apreciables bajo condiciones de cianuración convencional, así como también de cianuración intensiva. En el recuadro derecho de la Figura 28 se puede apreciar que el efecto negativo del ion S^{-2} sobre el perfil anódico del oro, se mantiene en un amplio rango de concentraciones. Asimismo éste es tan significativo, que basta una

concentración mínima para entorpecer el proceso de disolución. También es importante anotar que la presencia de los iones sulfuro, genera una fuerte corriente de oxidación en la región de potencial entre -300 y +100 mV, donde generalmente la actividad anódica del oro es muy baja.

La Figura 29 permite ver el efecto del S^{2-} sobre el OCP (potencial de circuito abierto) del oro y deja ver cómo pequeñas adiciones de S^{2-} al sistema Au-CN⁻ modifican la superficie del oro y por ende su OCP, desplazándolo drásticamente e instantáneamente hacia zonas más anódicas. Es muy probable que debido a la alta electronegatividad del oro, aniones con alta densidad de carga como los iones sulfuro e hidrosulfuro, se descarguen sobre la superficie de éste metal. El resultado de este proceso debe corresponder a la generación de una monocapa, constituida por fuertes interacciones Au-S y con carácter insoluble, tal como se propone en las ecuaciones 26 y 27. En el transcurso de este proceso, es posible que se formen capas poliméricas de $[Au.(S_{x+1})]_{ads}$, aun más estables e insolubles.

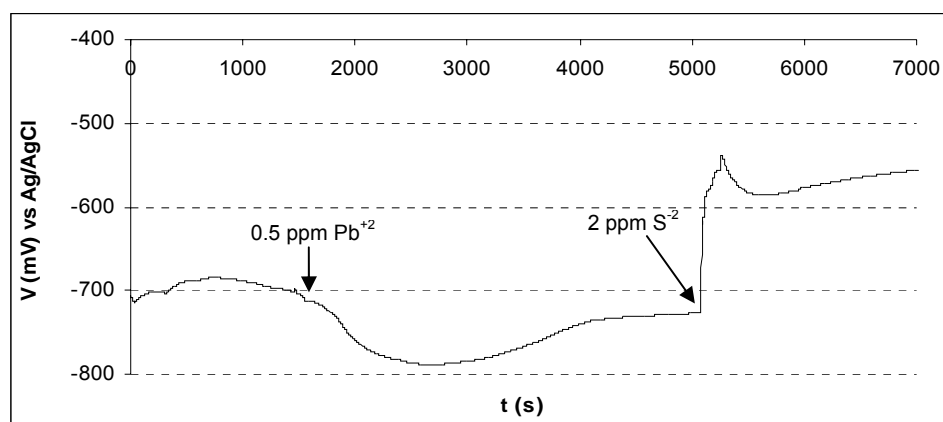
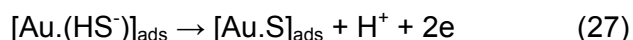
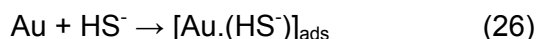


Figura 29. Efecto de los iones S^{2-} y Pb^{+2} sobre el OPC para el sistema Au-CN⁻.

De acuerdo a las ecuaciones anteriormente propuestas, el oro no sufre oxidación por efecto del S^{2-} , sino que es este último quien finalmente es oxidado sobre la superficie del

metal y genera la corriente de oxidación en la región de potencial entre -300 mV y 100 mV. Lo anterior da una explicación coherente a la fuerte actividad anódica presentada por el oro en presencia de los iones sulfuro.

Es de resaltar que el efecto del ion S^{2-} prevalece a pesar de una concentración tan elevada de cianuro, como la utilizada en la cianuración intensiva. Esto es una muestra interesante del tipo de interacción existente y de la manera tan compleja como el ión sulfuro puede modificar la superficie del oro.

La Figura 30 describe el efecto de los iones S^{2-} sobre la plata, en la cual se puede observar, que el sulfuro no modifica el perfil anódico de este metal en un medio cianurado. Lo anterior involucra una diferencia importante con respecto al oro, donde fue evidenciado el fuerte efecto negativo sobre su perfil de disolución. Lo anterior puede explicarse teniendo en cuenta el tipo de interacciones entre $Au-S^{2-}-CN^-$ y $Ag-S^{2-}-CN^-$ y los posibles productos de reacción.

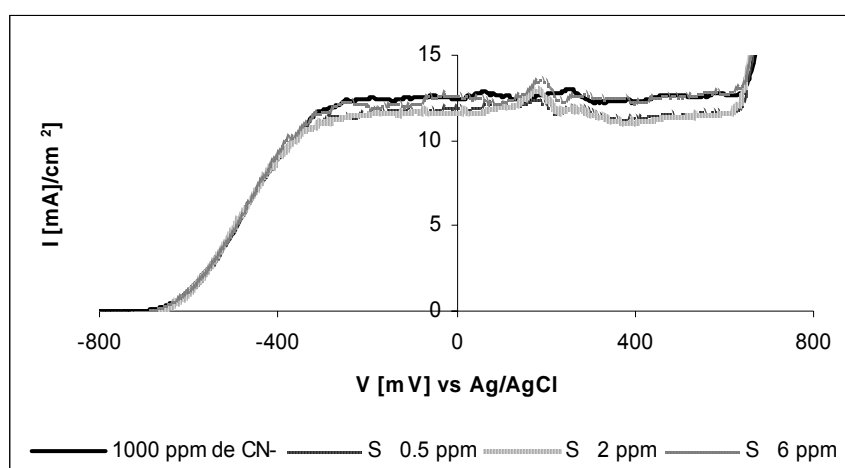


Figura 30. Efecto de los iones sulfuro (S^{2-}) sobre el comportamiento anódico de la plata en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

De acuerdo a los diagramas de estabilidad para estos sistemas (Figura 31), el único producto estable es el sulfuro de plata (Ag_2S), el cual es bastante soluble en cianuro (Ver Ecuación 28) y es descompuesto al mismo tiempo que sucede su formación; no

permitiendo así la permanencia del azufre sobre la plata. De otra parte para el caso del oro, no existen compuestos azufre-oro que sean estables; pero su formación si ocurre en fase adsorbida, dando lugar a posibles especies metaestables como $[\text{Au.S}]_{\text{ads}}$. Esta última no es solubilizada ni descompuesta en soluciones cianuradas, bajo las condiciones de reacción del proceso de lixiviación.

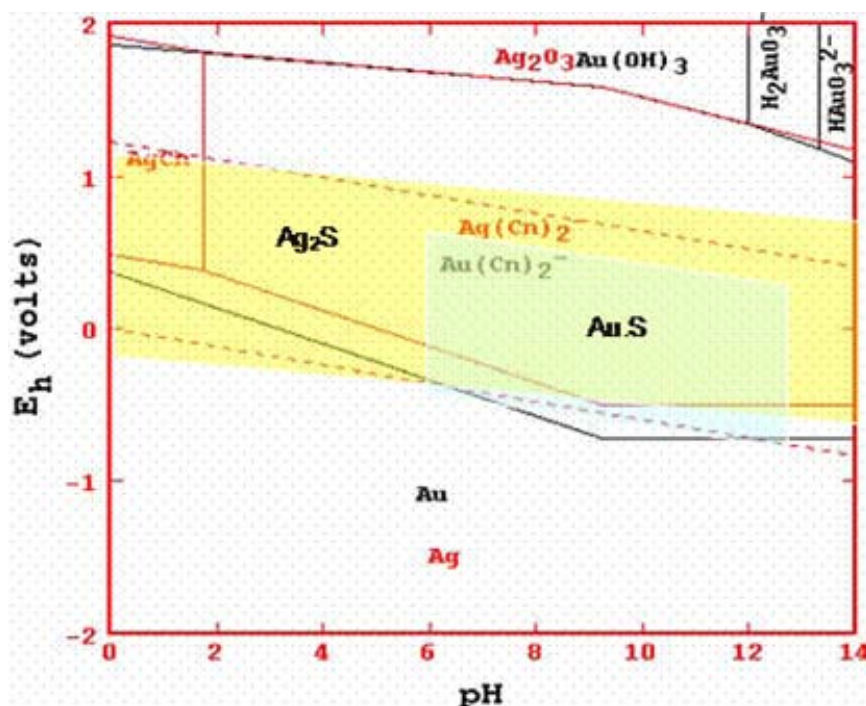
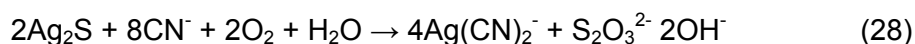


Figura 31. Diagramas de estabilidad Eh-pH para los sistemas Au-S²⁻-CN y Ag-S²⁻-CN.

4.2.4 Evaluación de los catalizadores Pb⁺², LW y TSPCo, en el comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro en presencia de S²⁻ como inhibidor

El objetivo de los experimentos contemplados en esta sección, se relaciona con la necesidad de neutralizar el efecto inhibitor del ion S²⁻ y de mejorar la cinética del proceso de disolución de oro y de plata. Los experimentos se hicieron bajo los mismos parámetros seguidos en las pruebas anteriores y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la

caracterización anódica. De acuerdo a lo anterior, esta parte sólo incluyó la evaluación de la disolución del oro, ya que la plata mostró no ser influenciada por el inhibidor S^{-2} .

4.2.4.1 Efecto catalítico del Pb^{+2} en la disolución del oro en presencia del ion S^{-2}

En la Figura 32a se muestran los perfiles de polarización anódica del oro, en soluciones de cianuro que contienen Pb^{+2} y/o S^{-2} . En este caso, se observó que existe una estrecha relación recíproca entre las concentraciones de cada ion y sus correspondientes efectos pasivador o catalítico. Es decir que cada uno de estos agentes puede modificar la superficie del oro, en la medida en que lo permita su concentración relativa con respecto al otro.

En la Figura 32b se graficaron las corrientes de pico anódicas correspondientes a la región de potencial entre -500 mV y -300 mV, para varias adiciones simultáneas de plomo y sulfuro. Aquí se observa que en todos los casos donde la concentración de Pb^{+2} es mayor a la del S^{-2} o en su defecto sólo está el Pb^{+2} , hay manifestación de corriente atribuida a la actividad catalítica. La situación contraria se presenta en todos los casos donde predomina la concentración del S^{-2} o cuando ésta es igual a la del Pb^{+2} . Lo anterior lleva a suponer que el Pb^{+2} y el S^{-2} reaccionan sobre la superficie del oro y también en el seno de la solución, para formar PbS de acuerdo a la Ecuación 29 y así ser removidos de la superficie del electrodo.



La precipitación del PbS es factible de acuerdo a las condiciones de pH y también al valor de la constante del producto de solubilidad ($K_{ps_{PbS}} = 3.4 \times 10^{-28}$).

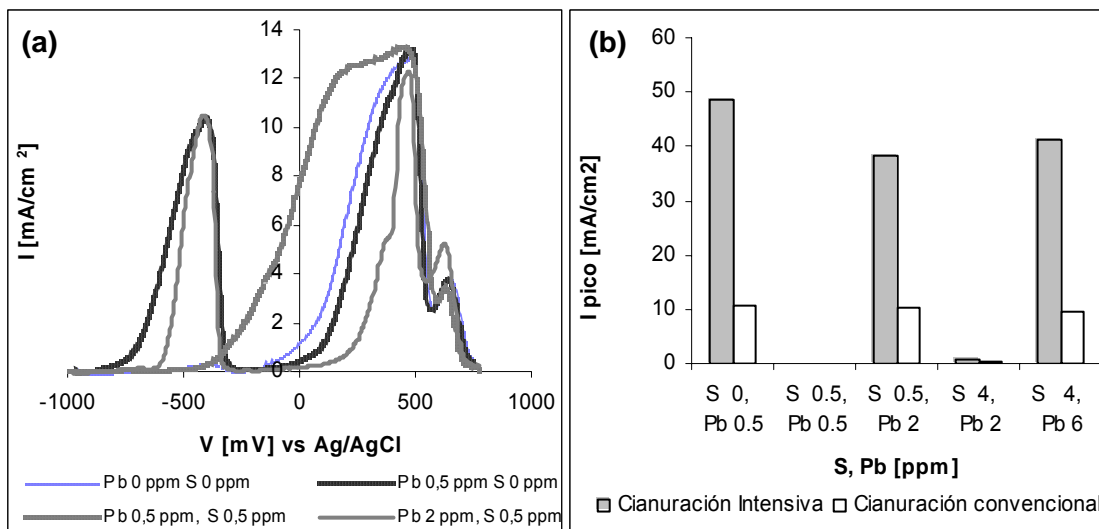


Figura 32. (a) Voltagramas de polarización anódica de oro en soluciones de cianuro de 1000 ppm, en la presencia simultánea de Pb^{+2} y S^{-2} . **(b)** Corriente de pico de formación de $Au[(CN)_2]^-$ para diferentes concentraciones de Pb^{+2} y de S^{-2} en soluciones de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

4.2.4.2 Efecto catalítico del LW en la disolución del oro en presencia del ion S^{-2}

La fuerte influencia sobre la superficie del oro, manifestada por los iones sulfuro, no pudo ser anulada en una solución de cianuro de 1000 ppm que contiene el 0.5 % en peso de LW. En la Figura 33a se aprecia que 5 ppm de S^{-2} , perturban considerablemente el perfil anódico de polarización del oro. Es de esperar, que el plomo contenido en el LW bloquee la acción del sulfuro. Sin embargo este efecto sólo fue observado en condiciones de cianuración intensiva (Figura 33b), incluso cuando el sulfuro está en concentraciones superiores.

Para comprobar si el sulfuro efectivamente está impidiendo la formación del complejo $Au[(CN)_2]^-$, aún en presencia del LW, se registraron los correspondientes voltagramas cíclicos. En la Figura 34 se compara el efecto del catalizador LW en presencia y ausencia de S^{-2} , para un sistema de cianuración convencional. El comportamiento electroquímico del sistema en el barrido cíclico reveló que en presencia del ion S^{-2} sí hay pasivación del oro, al suprimirse el pico anódico correspondiente a la formación del complejo aurocianurado.

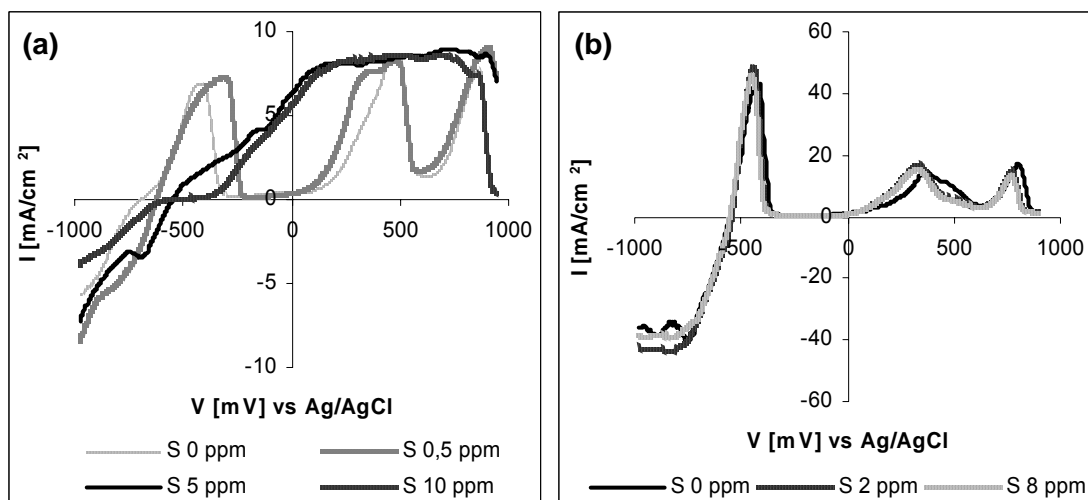


Figura 33. Efecto del LW al 0.5% sobre la disolución anódica de oro en presencia de iones S^{2-} . **(a)** Cianuración convencional y **(b)** Cianuración intensiva. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

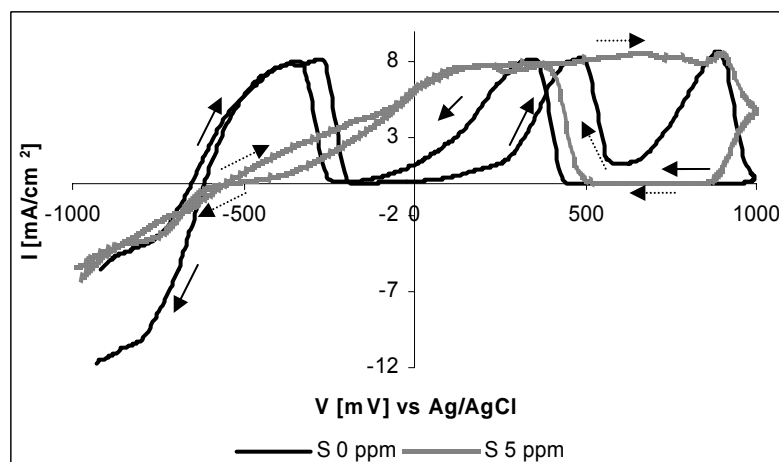


Figura 34. Voltametría cíclica del oro en soluciones de cianuro (1000 ppm) y LW al 0.5%. Efecto del ion sulfuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

4.2.4.3 Efecto catalítico de la TSPCo en la disolución del oro en presencia del ion S^{2-}

Este aspecto es abordado en detalle en la sección 4.5, donde se estudia la oxidación catalítica y selectiva del ion sulfuro en soluciones de cianuro.

A continuación se presenta un cuadro resumen que recoge todos los aspectos estudiados del comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro. Asimismo se resaltan las principales observaciones de cada catalizador empleado (LW y Pb^{+2}) así como del inhibidor S^{-2} y también el comportamiento de los sistemas de lixiviación cuando están presentes de manera simultánea los catalizadores y el inhibidor.

4.2.5 Cuadro resumen comparativo del comportamiento anódico del oro y de la plata en soluciones de cianuro, en presencia de catalizadores e inhibidores.

Sistema Au-CN ⁻ -Catalizador/inhibidor	Sistema Ag-CN ⁻ -Catalizador/inhibidor
<p>Sin catalizadores Actividad anódica importante en la región de potencial entre 0 mV y 1000 mV. La región de potencial de mayor importancia (entre -600 mV y -300 mV) atribuida a la formación de $Au[(CN)_2]^-$, no fue influenciada por la concentración de cianuro. Comportamiento anódico complejo, se evidenciaron zonas de pasivación.</p> <p>Inhibidor S^{-2}. Anulación de la actividad anódica entre -600 mV y -300 mV. Efecto inhibidor a cualquier concentración de CN^-. Formación de especies AuS^-_{ads} estables e insolubles en soluciones de CN^-. Su interacción con el oro fue observada en las mediciones de OPC y su influencia sobre la interfase oro-solución cianurada, se manifestó en provocar un sensible cambio en el potencial hacia potenciales más anódicos.</p> <p>Catalizador Pb^{+2}. Mostró activación en la formación del $Au[(CN)_2]^-$ entre -600 mV y -300 mV. La intensidad de la I_{oxi} aumentó con la concentración de CN^-. La actividad catalítica del Pb^{+2} aumentó con su concentración, hasta 2 ppm. Mayor I_{oxi} en condiciones de cianuración intensiva (25000 ppm de CN^-)</p> <p>Catalizador LW. Comportamiento catalítico similar al Pb^{+2}. Mostró una corriente importante de reducción en la región de potencial entre -1000 mV y 0 mV, proporcional a la concentración de LW. Fuerte acción corrosiva en condiciones de cianuración intensiva.</p> <p>Catalizador TSPCo</p>	<p>Sin catalizadores Actividad anódica importante en la región de potencial entre -600 mV y 1000 mV atribuida a la formación de $Ag[(CN)_2]^-$. No mostró zonas de pasivación. Exhibió una corriente límite. La intensidad de la I_{oxi} aumentó con la concentración de CN^-.</p> <p>Inhibidor S^{-2}. No mostró influencia, debido posiblemente a la solubilidad de Ag_2S en soluciones cianuradas.</p> <p>Catalizador Pb^{+2}. No mostró evidencia de efecto catalítico, por el contrario al aumentar la concentración de Pb^{+2} se evidenció un efecto negativo, atribuido a la formación de hidróxidos de plomo insolubles.</p> <p>Catalizador LW. Mostró la activación de la formación de $Ag[(CN)_2]^-$ en la zona de potencial mayores a 500 mV. Fuerte actividad disolvente en condiciones de cianuración intensiva. Exhibió una corriente importante de reducción en la región de potencial entre -1000 mV y 0 mV, proporcional a la concentración de LW.</p> <p>Catalizador TSPCo No modificó el comportamiento anódico de la plata en ninguna de las concentraciones de CN^- utilizadas.</p> <p>En general la plata mostró un comportamiento anódico más simple que el del oro. El comportamiento de la plata se ajusta al de un metal de relativa facilidad de oxidación, debido a la fuerte actividad anódica mostrada.</p>

<p>No modificó el comportamiento anódico del oro en ninguna de las concentraciones de CN^-. Neutralizó el efecto pasivador del S^{-2}. Catalizador Pb^{+2} + Inhibidor S^{-2}. Los efectos inhibitor y catalítico correspondientes a los iones S^{-2} y Pb^{+2}, sobre el comportamiento anódico del oro en soluciones cianuradas, son dependientes de su concentración relativa sobre la superficie del metal. Lo anterior es válido para condiciones de cianuración convencional e intensiva. Catalizador LW + Inhibidor S^{-2}. El LW también neutraliza el efecto pasivador del S^{-2}; pero su efecto es más eficiente en condiciones de cianuración intensiva.</p>	
--	--

4.3 EVALUACIÓN DE CATALIZADORES E INHIBIDORES EN EL COMPORTAMIENTO CATÓDICO DEL ORO Y DE LA PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO.

En esta sección se exponen los resultados del comportamiento catódico del oro y de la plata en su proceso de disolución en soluciones de cianuro, los cuales se relacionan con la reducción de O_2 sobre éstos metales. El orden seguido es similar al presentado en el estudio anódico, donde primero se establecen los comportamientos típicos de cada sistema y después se hace el correspondiente seguimiento sistemático y perturbación del mismo, para así esclarecer los efectos de los catalizadores e inhibidores estudiados.

4.3.1 Reducción de O_2 sobre el oro y la plata.

La Figura 35 muestra los perfiles típicos de reducción de O_2 sobre el oro y la plata, para tres concentraciones diferentes de O_2 . Los perfiles de reducción tomados a diferentes concentraciones, permiten ver que la intensidad de la corriente es dependiente de la concentración de O_2 , para ambas especies metálicas; lo que indica que el control de la reacción de reducción está predominantemente influenciado por la transferencia de carga. Es decir, que habrá más corriente en la medida en que haya más cantidad de O_2 llegando a la superficie del electrodo. Un comportamiento similar mostró la plata en la evaluación anódica, mientras que el oro exhibió una conducta contraria y se destacó por no manifestar cambios significativos en el perfil anódico, cuando se varió la concentración de cianuro.

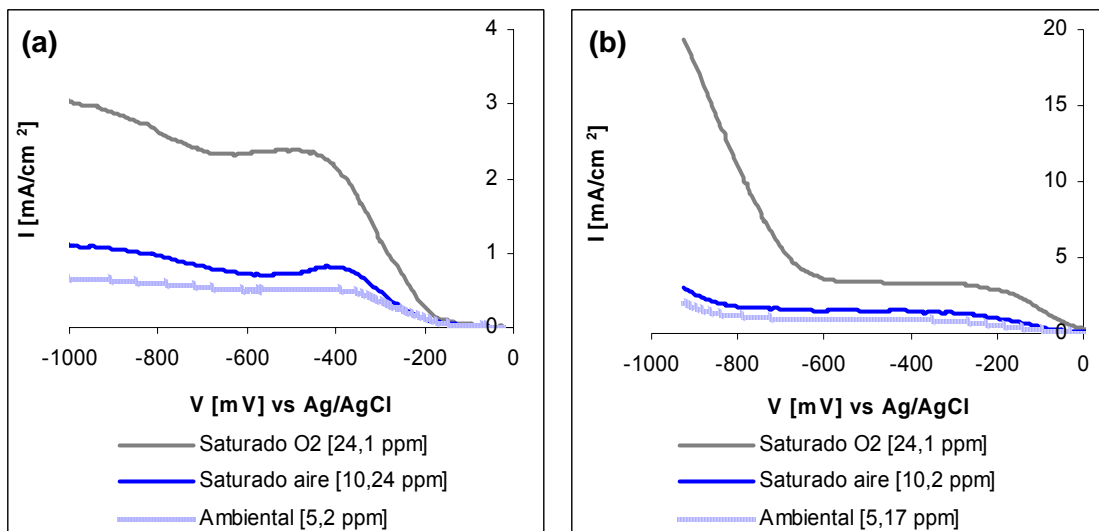


Figura 35. Reducción de O_2 sobre (a) oro y (b) sobre plata, en soluciones libres de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

En las figuras 35a y 35b se puede observar que la naturaleza de las interacciones electroquímicas, es diferente para el oro y la plata. La anterior afirmación se fundamenta en las diferencias halladas entre la forma de las curvas.

La descripción de los perfiles de reducción para ambos metales se puede dividir en tres partes, la primera incluye la zona inicial del barrido (entre 0 y -400 mV), la segunda la zona intermedia de las curvas (entre -400 y -700 mV) y la tercera incluye la zona final (entre -700 mV y -1000 mV). El comportamiento inicial y final del barrido, muestra semejanzas entre los dos metales, relacionadas con una región de activación por transferencia de carga. La activación al inicio del barrido se relaciona con la adsorción y transformación del O_2 adsorbido, mientras que la activación final (entre -600 mV y -1000 mV) puede ser atribuida a la reducción del ion peróxido HO_2^- generado como intermediario a lo largo del proceso reductivo (Ecuaciones 9 y 10).

La zona intermedia de las curvas tiende a ser plana y su forma está relacionada con la difusión o transferencia de masa del oxígeno. Para el caso de la plata se alcanzó una zona de corriente límite bien definida, mientras que para el oro, el comportamiento fue un poco más irregular, destacándose la presencia de un leve pico de corriente

En conclusión el perfil de reducción de O_2 sobre ambos metales no presenta una forma de onda simple. Cuando la forma de la onda de reducción es sencilla, se cree que la reducción transcurre en un solo paso y con la transferencia directa de 4 electrones según la Ecuación 8. Si la forma de la onda no es regular, se cree que dicho proceso transcurre en dos pasos consecutivos (Ecuaciones 9 y 10). Este último mecanismo describe mejor las curvas de reducción de oxígeno obtenidas para el oro y la plata, y los resultados concuerdan con los presentados por Wadsworth (2000), Guan (1994) Kongkanand (2003) y por Sun (1996).

4.3.2. Evaluación de los catalizadores Pb^{+2} , LW y TSPCo, en la reducción de O_2 sobre el oro y la plata.

4.3.2.1 Efecto del LW

En las figura 36a y 36b se comparan las curvas de reducción de O_2 sobre el oro y la plata, respectivamente; las cuales fueron registradas en soluciones saturadas de O_2 , en presencia y ausencia de LW. Aquí se logra observar la fuerte influencia del LW sobre el perfil catódico en ambos metales. Los voltagramas claramente muestran que la reducción en presencia de LW, es un proceso electroquímico bastante complejo, aún más complejo que la simple reducción del O_2 .

De acuerdo a lo observado en la Figura 36a, el LW activa la reducción de oxígeno sobre oro, ya que sumado al evidente aumento en la corriente total del proceso, hay un inicio más temprano de la actividad catódica. Adicionalmente, hacia la zona más catódica del barrido (entre -600 mV y -900 mV), el LW genera un gran aumento en la corriente de reducción; posiblemente influenciado por su contenido de Pb^{+2} , el cual se reduce a Pb^0 hacia -700 mV, como se muestra en el voltagrama cíclico de la Figura 37.

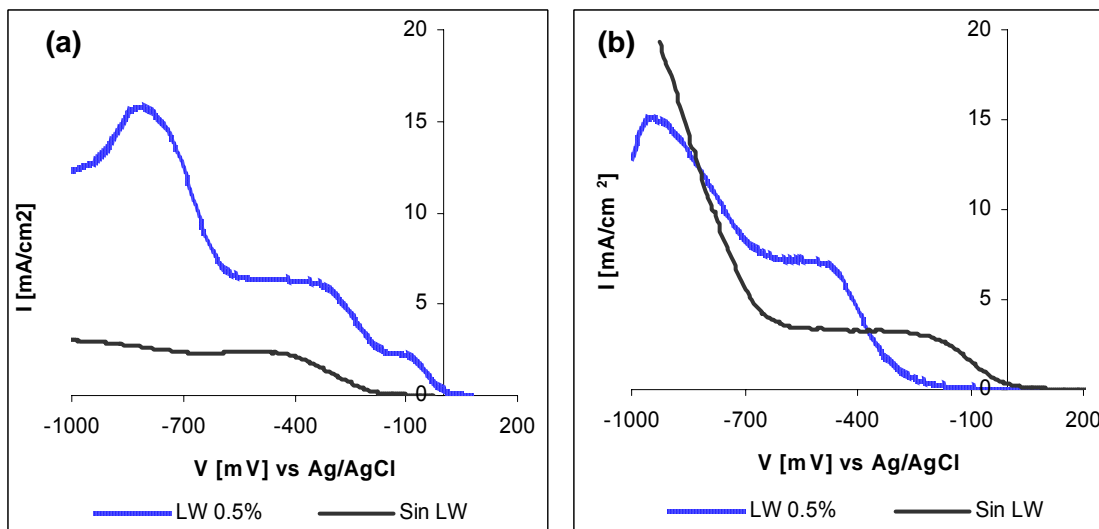


Figura 36. Efecto del LW sobre la reducción de O_2 (22.3 ppm), **(a)** sobre oro y **(b)** sobre plata, en soluciones libres de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

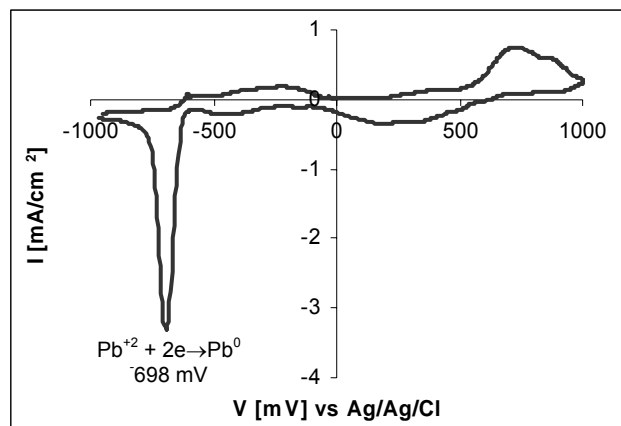


Figura 37. Voltagrama cíclico sobre oro de una solución que contiene 50 ppm de Pb^{+2} . Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

Del mismo modo, también se puede presentar un aumento en la concentración de los productos intermediarios, generados tanto en la reducción del O_2 como del LW, los cuales logran reducirse sobre el oro y así generar un aumento en la corriente de reducción. En el caso de la plata, también hubo un aumento significativo en la corriente de reducción. Sin embargo, el aporte del LW mostró retardar el inicio de la reducción de O_2 . Este comportamiento puede estar relacionado con la formación de capas pasivas de AgCl,

teniendo en cuenta la elevada concentración de cloruros aportada por el LW y su afinidad por reaccionar con la plata.

La reducción de O_2 sobre oro en presencia de LW, mostró que a medida que avanza el barrido, se pueden ver tres regiones definidas de activación por transferencia de carga (sección de las curvas con alta pendiente) y dos regiones controladas por transferencia de masa (mesetas de las curvas). El caso de la plata es similar, aunque la forma de la onda de reducción es un poco más simple, ya que sólo mostró dos pendientes y una meseta. Adicionalmente, para una concentración constante de LW, la forma de la onda de reducción se conserva a medida que aumenta la concentración de O_2 . La Figura 38 muestra que este comportamiento es común para el oro y la plata.

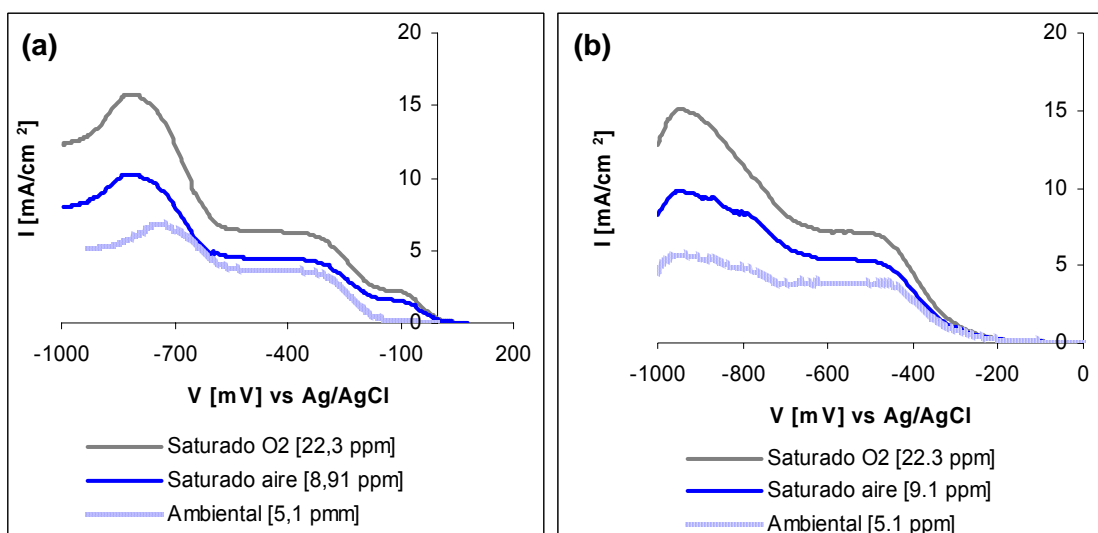


Figura 38. Influencia de la concentración de O_2 en las curva de reducción sobre oro, en soluciones que contienen LW (0.5%); **(a)** sobre oro y **(b)** sobre plata. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

La reducción de O_2 sobre oro en presencia de LW, también fue estudiada variando la velocidad de rotación de los electrodos como se muestra en la Figura 39. Los voltagramas de reducción señalan que la intensidad de la corriente aumenta de manera proporcional a la velocidad de rotación, permitiendo ver que los fenómenos relacionados con el transporte de masa, la difusión de los componentes del LW, así como la difusión del oxígeno; son factores importantes en este proceso reductivo.

Los resultados de estos experimentos son retomados y explicados en la Sección 4.4, específicamente en lo que hace referencia a algunas consideraciones mecanísticas, teniendo como base los resultados experimentales obtenidos.

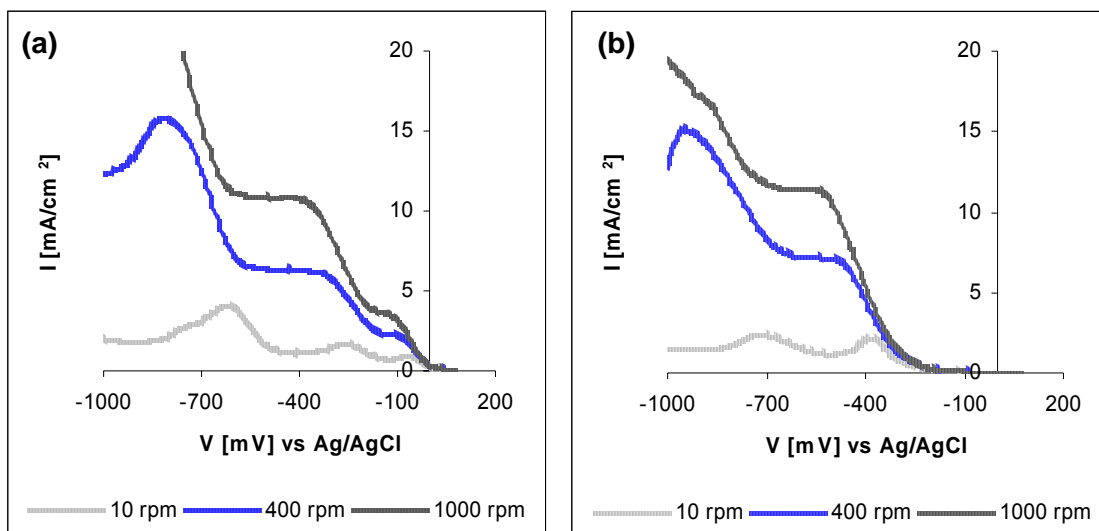


Figura 39. Influencia de la velocidad de agitación en la reducción de O_2 (22.3 ppm), en presencia de LW 0.5% y en soluciones libres de cianuro **(a)** sobre oro y **(b)** sobre plata. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

4.3.2.2 Efecto del Pb^{+2}

En la Figura 40 se observa que el plomo también modifica el perfil de reducción del O_2 sobre el oro, ya que la curva muestra un pico de corriente al final de la región de activación por transferencia de carga, para después terminar con un comportamiento similar al mostrado cuando no hay Pb^{+2} . Un resultado similar fue obtenido por Cerovic (2005). La región de potencial en las curvas catódicas y anódicas del oro (entre -500 mV y -300 mV), donde se presentó la activación atribuida a la presencia del Pb^{+2} , son coincidentes.

Este pico de corriente catódico, no corresponde a la reducción del Pb^{+2} a Pb^0 , ya que dicha reacción transcurre hacia potenciales más catódicos (Ver Figura 39). Por lo tanto la corriente obtenida, debe corresponder a la reducción exclusiva del O_2 presente en el

sistema. En el caso de la plata, no se observaron diferencias significativas entre los perfiles de reducción de O_2 , en presencia y ausencia del Pb^{+2} .

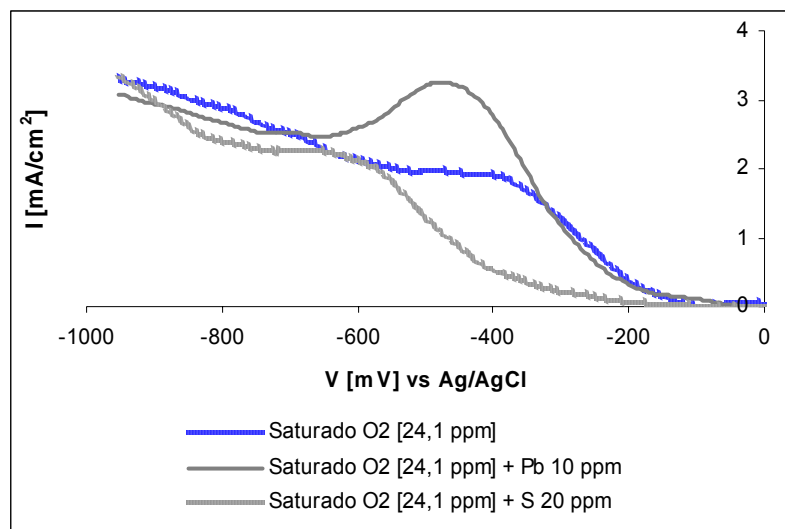


Figura 40. Efecto de los iones Pb^{+2} y S^{-2} en la reducción de O_2 sobre oro. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

4.3.2.3 Efecto de la TSPCo

El complejo de cobalto no mostró influencia alguna en los perfiles de reducción de O_2 sobre el oro y la plata, indicando que éste no modifica significativamente la superficie de los metales evaluados, bajo las condiciones experimentales estudiadas.

4.3.3 Evaluación del efecto inhibitor de los iones S^{-2} en la reducción de O_2 sobre el oro y la plata.

En la Figura 40 también se muestran los perfiles de reducción de O_2 , tomados en presencia de 20 ppm de S^{-2} . A diferencia con los experimentos realizados en la evaluación anódica del oro, donde la concentración mínima evaluada de S^{-2} fue 0.5 ppm, en este caso se hizo necesario iniciar con 20 ppm, debido a que el sulfuro es fácilmente oxidado por el oxígeno presente.

El efecto pasivador del sulfuro sobre la reducción de O_2 , se manifestó en el desplazamiento del inicio de la actividad catódica, hacia potenciales más negativos, lo que es igual a un retardo de la reacción. Lo anterior puede ser explicado teniendo en cuenta la elevada tendencia del S^{2-} a ser oxidado por el oxígeno presente. De este modo, el O_2 que alcanza la superficie del electrodo, es consumido rápidamente y no se reduce sobre el electrodo. El fenómeno anteriormente descrito y evidenciado desde el punto de vista electroquímico, es típico de una interferencia del proceso de disolución de oro y de plata en soluciones de cianuro, que es conocido como *consumidor de oxígeno*. Todas las observaciones y conclusiones referentes al estudio del comportamiento catódico del oro y de la plata, son recogidas en el siguiente cuadro resumen.

4.3.4 Cuadro resumen comparativo del comportamiento catódico del oro y de la plata, en presencia de catalizadores e inhibidores.

Sistema Au- O_2 -Catalizador/inhibidor	Sistema Ag- O_2 -Catalizador/inhibidor
<p>Sin catalizadores. La forma del perfil de reducción obtenido no corresponde a una reducción directa de O_2, sino que se adapta a un proceso reductivo que transcurre en dos pasos simultáneos. El perfil de reducción inicia con una zona de transferencia de carga y alcanza una zona tendiente a corriente límite para finalizar con otra zona de transferencia de carga. La intensidad de I_{red} es proporcional a la concentración de O_2. La intensidad de I_{red} es proporcional a la velocidad de rotación de los RDE.</p> <p>Inhibidor S^{2-}. Retardó la reducción de O_2 al inicio del barrido, probablemente debido a su reacción con el S^{2-}. Se observó el fenómeno de <i>consumidor de oxígeno</i>, desde el punto de vista electroquímico</p> <p>Catalizador LW. Obtención de curvas de polarización que reflejan un comportamiento electroquímico bastante complejo. Modifica considerablemente la reducción de O_2, aumentando significativamente la I_{red}. El efecto del LW aumenta con la concentración de O_2. Reducción sobre el oro de especies químicas que componen al LW, como Pb^{+2} y compuestos orgánicos.</p>	<p>Sin catalizadores. Comportamiento similar al del oro, la reducción corresponde a un proceso reductivo que transcurre en dos pasos simultáneos. El perfil de reducción inicia con una zona de transferencia de carga y alcanza una zona de corriente límite bien definida y finaliza con una tendencia a la transferencia de carga. La intensidad de I_{red} es proporcional a la concentración de O_2. La intensidad de I_{red} es proporcional a la velocidad de rotación de los RDE.</p> <p>Catalizador LW. Comportamiento electroquímico complejo muy similar al del oro, se presentó un aumento notable de la I_{red}. El efecto del LW aumenta con la concentración de O_2. Obtención de curvas de polarización que reflejan un comportamiento electroquímico bastante complejo. Reducción sobre la plata de especies químicas que componen al LW. La curva de polarización se compone de dos zonas de transferencia de carga (zonas con alta pendiente) y de dos zonas de transferencia de masa (mesetas).</p> <p>Catalizador Pb^{+2} e inhibidor S^{2-}. No modificaron las curvas de reducción de O_2.</p>

La curva de polarización se compone de tres zonas de transferencia de carga (zonas con alta pendiente) y de dos zonas de transferencia de masa (mesetas). Catalizador Pb⁺². Modificó levemente las curvas de reducción de O ₂ .	
--	--

4.4 COMBINACIÓN DE LAS REACCIONES ANÓDICA-CATÓDICA. APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL POTENCIAL DE MEZCLA (TPM)

Una vez realizado el estudio sistemático de la disolución anódica del oro en soluciones de cianuro y de la reducción de O₂ como la reacción complementaria, donde se obtuvieron los respectivos perfiles anódicos y catódicos bajo diferentes condiciones de reacción, se procedió a relacionar estos resultados mediante la aplicación de TPM, para obtener datos cinéticos e información a cerca de los mecanismos de la reacción.

La aplicación de la TPM se basó en la intersección gráfica de las curvas anódicas y catódicas, con el fin de hallar el valor de la corriente y del potencial de disolución en la reacción electroquímica. Cabe aclarar que aunque el registro de las curvas anódicas y catódicas, se debe hacer estrictamente bajo las mismas condiciones de operación, los valores obtenidos de corriente y potencial de disolución, no representan estrictamente las mismas condiciones del proceso electroquímico de disolución. Lo anterior debido principalmente a que el registro de la curva anódica se debe hacer en soluciones libres de oxígeno y el registro de la curva catódica se debe realizar en soluciones libres de cianuro. De este modo, se está desconociendo la competencia por la adsorción que normalmente existe entre el O₂ y el CN⁻, sobre la superficie del metal a disolver. Sin embargo la TPM es una buena herramienta para el estudio de las reacciones electroquímicas de éste tipo.

4.4.1 TPM aplicada a la disolución de oro en soluciones de cianuro

La Figura 41 corresponde a un ejemplo típico de la aplicación de la TPM, donde se muestran las intersecciones entre las curvas anódica y catódica para el oro, las cuales

representan un sistema de lixiviación bajo diferentes condiciones. Los puntos de corte hallados corresponden a la corriente de disolución (I_{cor}) y al potencial de disolución (E_{cor}). Las figuras 41a y 41b representan la aplicación de la TPM al sistema oro-cianuro en presencia de catalizadores LW y Pb^{+2} , respectivamente. En estos voltagramas se observa que hay más de un punto de corte entre las curvas, indicando la complejidad de las interacciones. No obstante, se debe tener en cuenta que este comportamiento obedece a que el oro presenta zonas de activación y de pasivación anódicas, así como una conducta muy irregular en el proceso de reducción de O_2 .

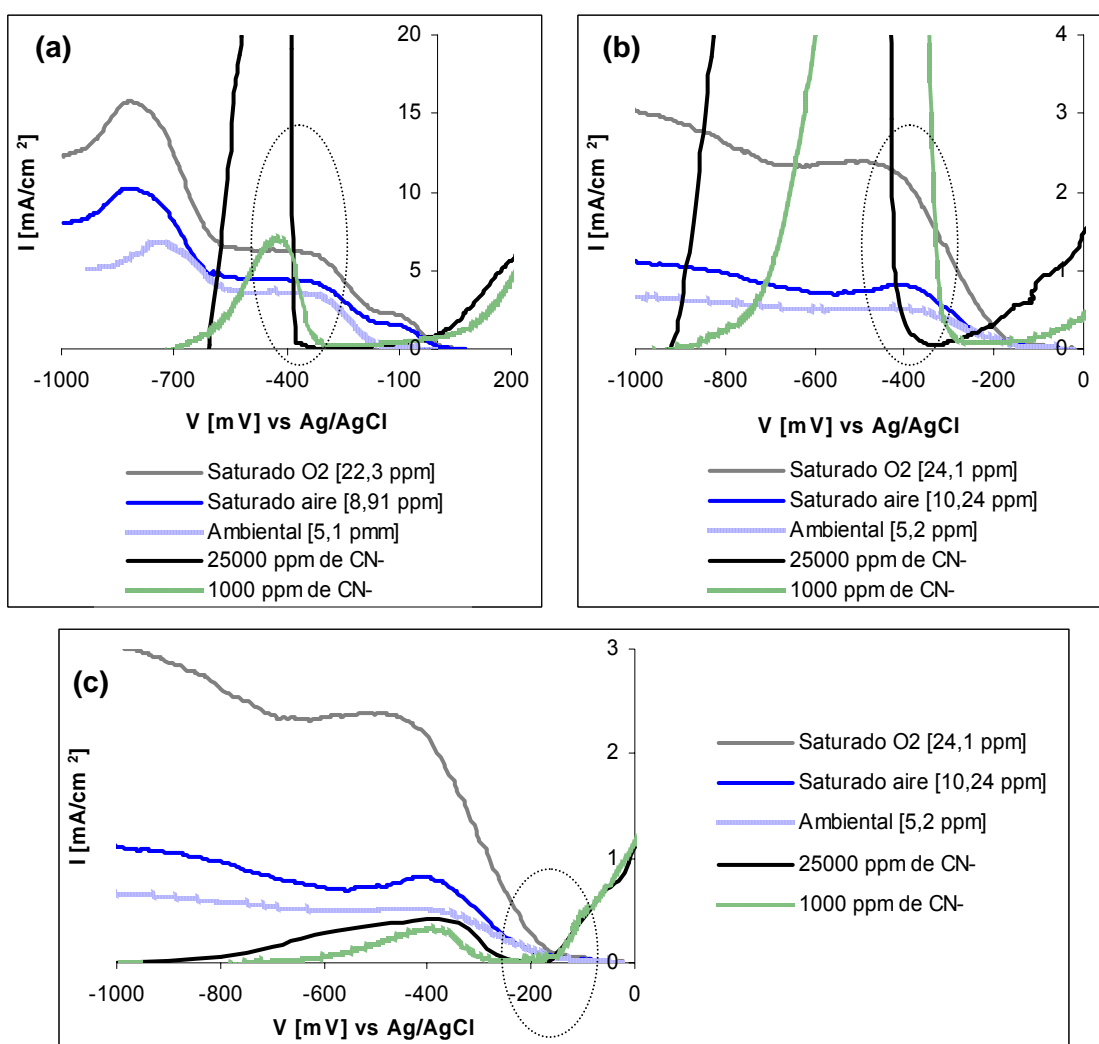


Figura 41. Superposición de voltagramas anódicos y catódicos de oro. **(a)** En presencia de 0.5% de LW. **(b)** En presencia de 0.5 ppm de Pb^{+2} . **(c)** Sin catalizadores. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

Lo anterior obliga a una interpretación lógica y cuidadosa de los valores de I_{cor} y de E_{cor} obtenidos, ya que en la práctica no es posible tener dos valores de potencial y de velocidad de disolución, para un mismo sistema estudiado en igualdad de condiciones. De este modo se hizo necesario hacer una selección de los valores encontrados.

Para cumplir con lo anterior se seleccionó el costado derecho de la onda de corriente de activación en la curva anódica, generada entre -600 mV y -300 mV, el cual aparece señalado en dichos voltagramas con un óvalo de línea punteada. Lo anterior se hizo teniendo en cuenta que esta zona de la curva presenta una caída abrupta de corriente, indicando que ahí ocurre el cambio más drástico en el transcurso de la reacción. En otras palabras, en esta región de potencial es donde se pasiva la superficie del oro y la reacción se torna mas lenta. De esta manera se obtiene un único valor de I_{cor} y E_{cor} para cada sistema de reacción. Este aspecto es retomado y ampliado en la sección 4.4.1.1.

En la Tabla 9 se presentan los valores de I_{cor} y E_{cor} hallados para todos los casos en estudio. Aquí se observa que las mayores velocidades de disolución o de I_{cor} se presentaron bajo las condiciones de cianuración intensiva, soluciones saturadas de O_2 y en presencia de LW, lo cual indica la agresividad de la reacción. El efecto de la cianuración intensiva en presencia del LW, coincide con la inspección macroscópica del electrodo mostrada en la Figura 42, donde se pudo observar la fuerte corrosión de la superficie expuesta. Lo anterior sólo se presentó bajo estas condiciones de reacción y el resultado se asoció a un aumento significativo en la cinética de la disolución del metal.

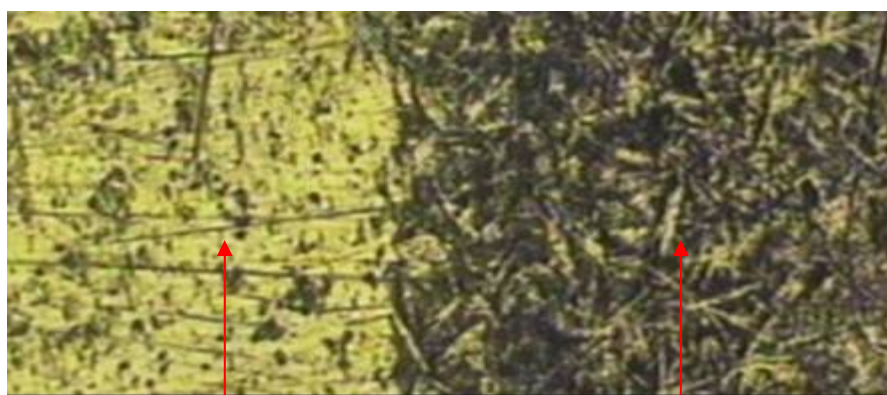
Los menores valores de I_{cor} fueron hallados para el sistema donde no se empleo ningún catalizador. Adicionalmente, los puntos de corte no variaron con la concentración de cianuro e incluso variaron muy poco con la concentración de oxígeno disuelto.

Es de resaltar que la concentración de O_2 cumple un papel fundamental en la disolución de oro, ya que se observaron cambios significativos en la I_{cor} , con el aumento en la concentración de O_2 . El cambio en el E_{cor} fue bastante discreto y este comportamiento obedece a que las curvas anódicas del oro en presencia de LW o Pb^{+2} , presentan pendientes bastante pronunciadas, tanto en la zona de activación (pendiente positiva) como en la zona de desactivación (pendiente negativa). Una variación pequeña del E_{cor}

como la observada (Ver Tabla 9), indica que el efecto de los catalizadores mencionados es fuertemente dependiente del potencial electroquímico del metal estudiado.

Tabla 9. I_{cor} y E_{cor} para el sistema Au-CN⁻-O₂-Catalizador determinados a partir de la TPM.

Condiciones de cianuración C.I. Cianuración Intensiva (25000 ppm de CN ⁻) C.C. Cianuración convencional (1000 ppm de CN ⁻)		Cálculo teórico de la I_{cor} y del E_{cor} para la disolución de oro en soluciones de cianuro, para cada concentración de O ₂ disuelto		
		Saturada de O ₂ [24.2 ppm]	Saturada de aire [10.5 ppm]	Oxígeno ambiental [5.2 ppm]
C.I. + LW 0.5%	I_{cor} [mA/cm ²]	6.18	4.24	3.20
	E_{cor} [mV]	-385.2	-370.1	-360,5
C.I. + Pb⁺² 0.5 ppm	I_{cor} [mA/cm ²]	2.31	0.80	0.44
	E_{cor} [mV]	-446.1	-419.3	-405.3
C.I.	I_{cor} [mA/cm ²]	0.062	0.052	0.048
	E_{cor} [mV]	-164.3	-164.2	-164.2
C.C. + LW 0.5%	I_{cor} [mA/cm ²]	5.98	4.24	3.59
	E_{cor} [mV]	-387.5	-369.5	-365.1
C.C. + Pb⁺² 0.5 ppm	I_{cor} [mA/cm ²]	1.57	0.54	0.32
	E_{cor} [mV]	-330.5	-316.4	-308.1
C.C.	I_{cor} [mA/cm ²]	0.062	0.052	0.048
	E_{cor} [mV]	-164.3	-164.2	-164.2



Superficie inicial de oro 99.99%

Parte de la probeta expuesta al electrolito

Figura 42. Fotografía de una probeta de oro después de trazada la curva de polarización anódica en una solución de 25000 ppm de CN⁻ y LW 0.5%. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO₃ 0.5 M. 25°C.

4.4.1.1 Consideraciones mecanísticas en el sistema Au-CN-O₂-Catalizador

Los resultados obtenidos para E_{cor} bajo diversas condiciones de experimentación, reflejaron que su valor varía en un rango muy estrecho de potencial. Esta afirmación puede estar relacionada con el hecho de que hay un potencial específico, bajo el cual se favorecen las interacciones Au-catalizador.

Para indagar más en este aspecto, se hicieron los barridos cíclicos de potencial del sistema Au-CN⁻ en presencia del Pb⁺² y del LW. Es importante resaltar el comportamiento del sistema en la zona de formación del Au[(CN)₂]⁻ (entre -600 mV y -300 mV). Observando detalladamente la parte señalada en los voltagramas de la Figura 43, se logra ver la elevada pendiente de la curva (cercana a 1) para el barrido de potencial en ambos sentidos; siendo más importante aún, la aparición de un salto de corriente (máximo de pico) en el barrido con sentido catódico. Este comportamiento tan particular, marca la influencia del potencial sobre la acción del catalizador en el sistema de cianuración. En otras palabras, el potencial electroquímico es el que activa o detiene el efecto del catalizador.

Si se tiene en cuenta que la disolución de oro en soluciones de cianuro, es un proceso lento, que se ve impedido por la formación de capas poliméricas de AuCN_{ads}, se puede afirmar que el LW y el Pb⁺² modifican la formación de dichas capas; pero su efecto está permitido hasta un potencial específico. En conclusión, el potencial, -370 mV para el Pb⁺² y -330 mV para el LW, está definiendo marcadamente el fin del aporte de los catalizadores evaluados, con respecto al potencial. La afirmación anterior ayuda a esclarecer el complejo comportamiento anódico del oro y a la vez apoya la razón por la cual, se tomó esta región de la curva para la realización de los cálculos cinéticos.

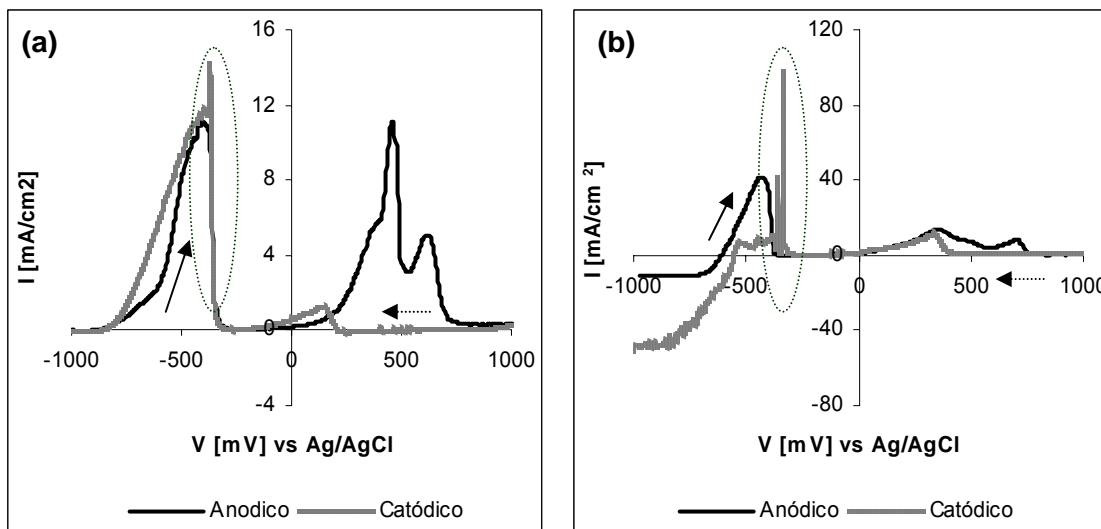


Figura 43. Voltagramas cíclicos **(a)** sistema Au-CN⁻-Pb⁺², 1000 ppm de CN⁻. **(b)** sistema Au-CN⁻-LW, 25000 ppm de CN⁻. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO₃ 0.5 M. 25°C.

Otra información importante relacionada con los mecanismos de interacción de los sistemas estudiados, puede ser extraída a partir de la aplicación de la TPM. De acuerdo a lo observado en la Figura 41a, en general hay una tendencia de las I_{cor} halladas en presencia del LW a ubicarse en la región de potencial de control por difusión del O₂ (meseta de las curvas); mientras que las I_{cor} halladas en presencia de Pb⁺² se localizan en las zonas de transferencia de carga de la reducción del O₂ (zona con alta pendiente en la curva de reducción). De este modo, es probable que el mecanismo de participación del O₂ sea diferente con cada catalizador.

Para corroborar esta hipótesis, se relacionaron las curvas catódicas y anódicas tomadas a diferentes velocidades de rotación del RDE, graficando en escala logarítmica la I_{cor} vs. ω (Frecuencia de rotación), como se muestra en la Figura 44. En estas gráficas se observa que existe una relación lineal entre las variables. Las pendientes de las rectas de la Figura 44a indican que el proceso de disolución del oro puro en presencia del catalizador LW, se realizó bajo un control por transferencia de carga, ya que los valores de pendiente hallados son cercanos a 1. Para la cianuración en presencia de Pb⁺² (Figura 44b) se hallaron valores de pendiente cercanos a 0.5, lo cual indica que el mecanismo de control de la reacción determinado, es el control por difusión.

En conclusión, el catalizador LW y el Pb^{+2} modifican de manera diferente las interacciones entre el O_2 y la superficie del oro. El LW promueve la reducción del O_2 mediante un mecanismo de transporte de carga, mientras que el Pb^{+2} lo hace por el mecanismo de difusión.

Cabe aclarar que se ha determinado que la difusión de O_2 es el mecanismo predominante en la disolución de oro cuando hay suficiente cianuro en el sistema (>1000 ppm) y cuando no se emplean catalizadores^{6,7,8}. Sin embargo, en éste trabajo no es posible realizar las mismas apreciaciones a partir de la TPM, debido principalmente a que los puntos de corte hallados en la Figura 41c, correspondiente al sistema de cianuración sin catalizadores, parecen converger para todas las concentraciones de oxígeno y de cianuro evaluadas.

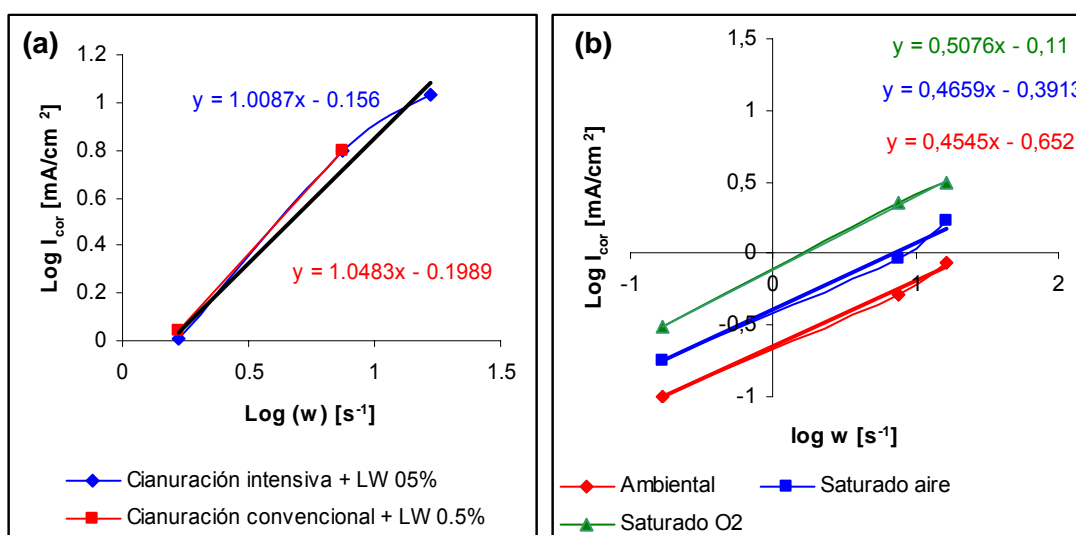


Figura 44. Relación logarítmica entre la I_{cor} y la frecuencia de rotación del RDE. **(a)** En presencia de LW **(b)** En presencia de Pb^{+2} . Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

El resultado anterior suena contradictorio y es de difícil interpretación, pero el hecho de que en estas condiciones experimentales (concentración de $CN^- > 1000$ ppm), la I_{cor} y el E_{cor} para el oro puro muestren ser esencialmente independientes de la concentración de cianuro; es un indicativo de que los procesos superficiales (formación de películas, adsorción, desorción, etc) determinan categóricamente el comportamiento del oro en una solución de cianuro. Esta afirmación es respaldada por otras evidencias experimentales,

tales como la independencia de la corriente anódica con respecto a la velocidad de rotación del RDE y también porque el comportamiento anódico se ve sensiblemente afectado por la presencia de algunas especies (Pb^{+2} , S^{-2} y LW).

Para seguir evaluando la influencia del LW y del Pb^{+2} en la reducción del oxígeno sobre oro, se calculó el orden cinético de la reacción con respecto a la concentración de O_2 disuelto, para el sistema de cianuración intensiva y cianuración convencional. El cálculo se realizó graficando los valores del logaritmo de I_{mez} contra el logaritmo de la concentración de O_2 , como se muestra en la Figura 45. Aquí puede verse que existe una relación lineal entre $\log(I_{\text{mez}})$ vs $\log[\text{O}_2]$ y las pendientes de estas curvas, están relacionada con el orden cinético de la reacción.

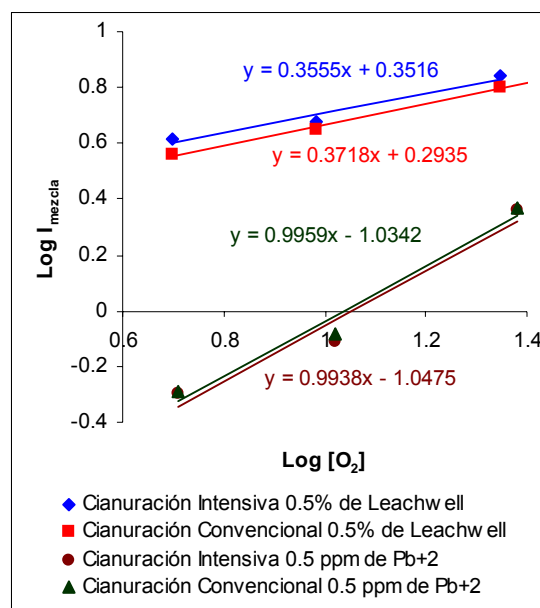


Figura 45. Orden cinético teórico de la reacción con respecto a la concentración de O_2 , calculado a partir de la TPM aplicada al sistema Au-CN⁻-O₂-Catalizador. Velocidad de rotación 450rpm, Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25°C.

Para el caso donde no se empleó el LW sino el Pb^{+2} , el orden de la reacción hallado fue 0.9938 y 0.9959 para la cianuración intensiva y convencional, respectivamente. Los anteriores valores hallados cercanos a la unidad, indican que la constante de velocidad de la reacción sólo depende de la concentración de oxígeno. Resultados similares fueron reportados en la investigación de Yun (2000).

Con la participación del LW en la reducción de O_2 , se hallaron órdenes de reacción de 0.3555 y 0.3718 para la cianuración intensiva y convencional, respectivamente. Estos valores indican que se ha modificado el mecanismo de participación de O_2 en la disolución del oro, ya que fue modificado el orden cinético de la reacción. La interpretación de éste valor numérico de orden de reacción, es un poco compleja desde el punto de vista cinético y electroquímico, pero es importante resaltar que es una muy buena aproximación teórica para valorar y explorar los cambios que sufre el oro en un sistema de cianuración, en presencia de catalizadores.

4.4.2 TPM aplicada a la disolución de plata en soluciones de cianuro

La TPM fue aplicada también al estudio de la cianuración de plata, en presencia y ausencia de catalizadores. En la Figura 46 se muestra la intersección de las curvas anódicas y catódicas, que representan diferentes sistemas de cianuración.

A diferencia del oro, la plata presentó un comportamiento anódico aparentemente simple, ya que no mostró regiones de pasivación en un amplio rango de potencial. De este modo, mediante la aplicación de la TPM, sólo se halló un punto de corte correspondiente a la I_{cor} y a el E_{cor} , facilitando la interpretación de los resultados.

La Figura 46a corresponde a la cianuración de plata bajo diferentes concentraciones de cianuro y de O_2 disuelto y la Figura 46b a la cianuración de plata pero en presencia del catalizador LW. Asimismo, en la Tabla 10 se muestran las I_{cor} y E_{cor} determinados. Al igual que para el caso de la cianuración de oro, los mayores valores de I_{cor} se hallaron para el sistema más concentrado en cianuro (25000 ppm), saturado de oxígeno (22.3 ppm) y en presencia de LW.

A partir de los datos de la Tabla 10 se pueden hacer las siguientes observaciones que se enuncian a continuación. En general se puede decir que la I_{cor} aumenta de manera proporcional a la concentración de CN^- y de O_2 y que el E_{cor} se desplaza hacia potenciales más anódicos con el aumento del oxígeno disuelto.

De otra parte, se puede concluir que el efecto del Pb^{+2} para el caso de la plata, no fue significativo bajo las condiciones estudiadas, ya que no modificó los perfiles anódico y catódico de este metal en soluciones de cianuro. Por tal motivo las I_{cor} y E_{cor} halladas son similares donde no se usó el catalizador.

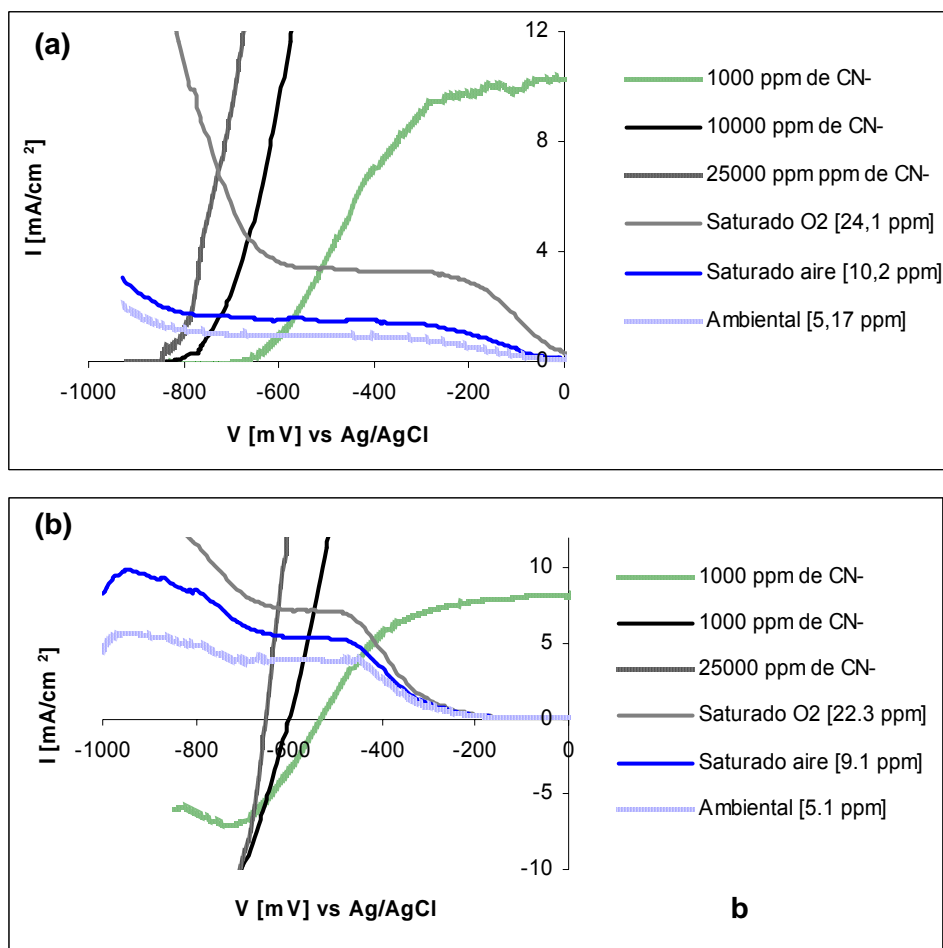


Figura 46. Superposición de los voltagramas anódicos y catódicos de la plata **(a)** Sin catalizadores. **(b)** En presencia de 0.5% de LW. Velocidad de barrido 5 mV/s, velocidad de rotación 450 rpm, pH 10.5, KNO₃ 0.5 M. 25 °C.

El comportamiento de la plata en el sistema reductivo en presencia del LW, fue similar al del oro. El efecto del catalizador LW se manifestó en la modificación de la reducción de O₂, generando un aumento importante en la corriente catódica y el consecuente aumento de la velocidad de disolución; dejando en evidencia que bajo estas condiciones, se logra un sistema de lixiviación bastante agresivo.

Tabla 10. I_{cor} y E_{cor} para el sistema Ag-CN⁻-O₂-Catalizador determinados a partir de la TPM.

Condiciones de cianuración C.I. Cianuración Intensiva (25000 ppm de CN ⁻) C.C. Cianuración convencional (1000 ppm de CN ⁻)		Cálculo teórico de la I_{cor} y del E_{cor} para la disolución de plata en soluciones de cianuro, para cada concentración de O ₂ disuelto		
		Saturada de O ₂ [24.2 ppm]	Saturada de aire [10.5 ppm]	Oxígeno ambiental [5.2 ppm]
C.I. + LW 0.5%	I_{cor} [mA/cm ²]	7.44	5.58	3.83
	E_{cor} [mV]	-648	-638	-634
C.I. + Pb⁺² 0.5 ppm	I_{cor} [mA/cm ²]	6.07	1.52	1.20
	E_{cor} [mV]	-717	-728	-798
C.I.	I_{cor} [mA/cm ²]	6.65	1.73	1.14
	E_{cor} [mV]	-730	-742	-811
C.C. + LW 0.5%	I_{cor} [mA/cm ²]	5.46	4.74	3.78
	E_{cor} [mV]	-424	-453	-462
C.C. + Pb⁺² 0.5 ppm	I_{cor} [mA/cm ²]	3.67	1.51	1.05
	E_{cor} [mV]	-531	-582	-611
C.C.	I_{cor} [mA/cm ²]	3.38	1.54	0.96
	E_{cor} [mV]	-525	-578	-605

4.4.2.1 Consideraciones mecánísticas en el sistema Ag-CN-O₂-Catalizador

En la Figura 46a se observa que el I_{cor} para el sistema más diluido de cianuro (1000 ppm) se halla en la zona de difusión del oxígeno (meseta de la curva), para todas las concentraciones de O₂ evaluadas; lo que quiere decir, que a bajas concentraciones de cianuro, la cinética de disolución está totalmente controlada por la difusión del O₂. Al aumentar la concentración de cianuro, la reacción sigue siendo controlada por la difusión de O₂, excepto cuando el sistema alcanza las condiciones de cianuración intensiva (25000 ppm de CN⁻ y 24.1 ppm de O₂) y se presenta una tendencia de cambio del control por difusión a un control mixto (difusión y transferencia de carga). La anterior afirmación se fundamenta en que el I_{cor} , para las condiciones de cianuración intensiva, se ubicó en una zona común correspondiente a la transferencia de carga para la reducción de O₂ y la oxidación de la plata.

Por otra parte, cuando el LW estuvo presente en el sistema de cianuración (Figura 46b), se presentaron algunos cambios importantes. Para la solución de 1000 ppm de CN⁻, el control de la reacción dejó de ser determinado exclusivamente por la difusión del O₂ y

pasó a ser limitado por un control mixto, pero fuertemente influenciado por la difusión O_2 ; ya que las I_{cor} se encuentran en la zona de transición entre la transferencia de carga y la difusión de O_2 . El control por difusión de O_2 se alcanzó al aumentar la concentración de cianuro en el sistema y se mantuvo incluso al aumentar la concentración de O_2 .

Para estimar el tipo de mecanismo de control de la reacción de cianuración de plata, se siguió el mismo procedimiento utilizado con el oro, basado en los I_{cor} obtenidos a diferentes velocidades de rotación. Con estos valores encontrados, se graficó la relación logarítmica entre la I_{cor} y la frecuencia de rotación (ω), para la reducción de O_2 en la solución más concentrada. Los valores de pendiente hallados para todos los casos estudiados, se muestran en la Tabla 11. En ella se puede ver que la reacción de disolución de la plata en soluciones diluidas de cianuro (1000 ppm), es controlada por la difusión de O_2 (pendientes cercanas a 0.5), Estos resultados son concordantes con lo señalado por la TPM en la Figura 47a. Asimismo, también coinciden con los presentados por Sun (1996) y por Wastworth (2000).

Tabla 11. Valores de las pendientes de la relación logarítmica entre la I_{cor} y la velocidad de rotación del RDE para el sistema Ag-CN⁻-O₂-Catalizador. 24.2 ppm de O₂, Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO₃ 0.5 M. 25°C.T

Condición de Lixiviación	Pendiente
Cianuración Intensiva + 0,5% LW	0.3908
Cianuración convencional + 0.5% LW	0.3766
Cianuración Intensiva + Pb ⁺² 0.5 ppm	0.4542
Cianuración convencional + Pb ⁺² 0.5 ppm	0.4876
Cianuración Intensiva	0.4022
Cianuración convencional	0.4634
	0.48 [§]

[§] Tomado de Sun, X., GUAN, C. and HAN, K. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol 27B, June (1996) p 355-366.

De otra parte, los valores de pendiente de la Tabla 11 calculados para la cianuración de plata en soluciones de cianuro, pero en presencia de LW; se encuentran entre 0.37 y 0.4 e indican la tendencia a un cambio del control por difusión de O_2 , a un control mixto de la reacción.

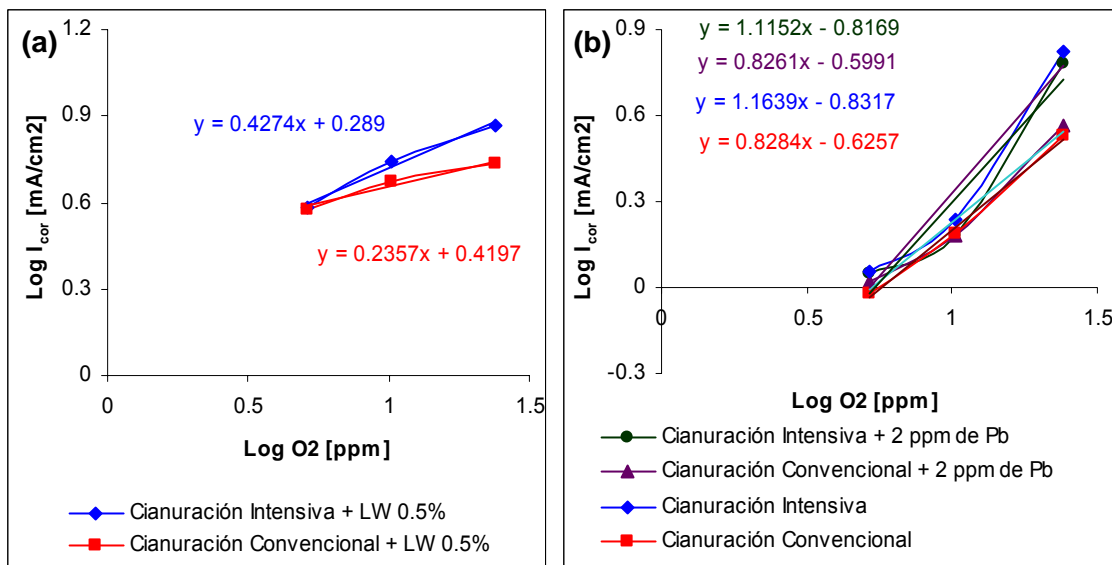


Figura 47. Orden cinético teórico de la reacción con respecto a la concentración de O_2 , calculado a partir de la TPM aplicada al sistema Ag-CN⁻-O₂-Catalizador **(a)** en presencia de LW **(b)** sin LW. Velocidad de rotación 450rpm, Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO₃ 0.5 M. 25°C.

La TPM también permitió calcular el orden de reacción cinético con respecto a la concentración de O_2 en la lixiviación de plata. La Figura 47a contiene las pendientes de las relaciones lineales en escala logarítmica, de la I_{cor} vs. la concentración del O_2 disuelto, para varios sistemas de lixiviación. En ésta se puede observar que la presencia del catalizador LW cambió el orden cinético de la reacción, el cual normalmente tiende a alcanzar un valor muy cercano a la unidad cuando no está presente el LW (Figura 47b). Asimismo, el Pb^{+2} no mostró una influencia significativa sobre este parámetro cinético, al igual que tampoco mostró modificar los perfiles anódicos y catódicos de la plata.

En el siguiente cuadro se hace un resumen de las principales observaciones realizadas a partir de los datos obtenidos con la aplicación de la TPM. Allí se contemplan los aportes realizados al mecanismo de interacción de los catalizadores así como del inhibidor estudiado.

4.4.3 Cuadro resumen comparativo de la aplicación de la TPM al comportamiento electroquímico del oro y de la plata en soluciones de cianuro, en presencia de catalizadores e inhibidores.

Consideraciones cinéticas y mecanísticas del sistema Au-CN-O ₂ -Catalizador.	Consideraciones cinéticas y mecanísticas del sistema Ag-CN-O ₂ -Catalizador.
<p>Las curvas de polarización obtenidas, reflejaron que el oro tiene un comportamiento electroquímico muy complejo. El proceso de disolución del oro en soluciones de cianuro, cuando no hay catalizadores, es determinado por los fenómenos superficiales (formación de capas pasivas de AuCN_{ads} insolubles en cianuro). Lo anterior se fundamenta en que las curvas anódicas no cambian con la concentración de CN⁻ y por el contrario, se ven fuertemente influenciadas por la presencia de impurezas (Pb⁺² y LW) que rompen dichas capas pasivas y modifican grandemente su comportamiento anódico.</p> <p>Con la TPM se determinaron los I_{cor} y E_{cor} para el sistema en estudio. Los mayores valores de I_{cor} fueron hallados para el sistema de cianuración intensiva (25000 ppm de CN⁻, saturado de O₂ (22.3 ppm) y en presencia de LW (0.5%). Desde el punto de vista electroquímico se observó el comportamiento agresivo de este sistema de lixiviación. Los menores valores de I_{cor} se hallaron para todos los casos donde no se usó catalizador.</p> <p>De acuerdo a los valores de E_{cor} obtenidos en la TPM, se observó que éstos varían en un rango muy estrecho, indicando que la acción de los catalizadores Pb⁺² y LW, es similar y fuertemente dependiente del potencial. Lo anterior se comprobó mediante VC, donde se identificó la zona de activación/pasivación para cada catalizador.</p> <p>El catalizador LW modifica el mecanismo de participación del O₂ en el sistema de reacción. Por medio de la TPM se determinó que el orden cinético de reacción con respecto a la concentración de O₂ cambia de valores cercanos a 1, a valores entre 0.3 y 0.4 con la participación del LW.</p> <p>Por medio de la TPM se obtuvo información del tipo de fenómeno que controla la reacción con</p>	<p>En general, la plata mostró un comportamiento electroquímico más simple que el del oro. El comportamiento electroquímico del sistema de lixiviación de plata sin catalizadores, difiere significativamente con el del oro. A diferencia del oro, los perfiles anódicos de la plata son sensibles a la concentración del CN⁻ y su comportamiento es poco influenciado por las impurezas presentes.</p> <p>Del mismo modo que para el oro los mayores valores de I_{cor} se determinaron para el sistema de cianuración intensiva, saturado de O₂ y LW al 0.5%, representando un medio lixivante bastante agresivo. Los menores valores de I_{cor} se determinaron para el sistema más diluido de CN⁻ y de O₂.</p> <p>El Pb⁺² y el S⁻² no influyeron notoriamente en el sistema de cianuración de plata.</p> <p>El catalizador LW también influyó el mecanismo de participación del O₂ en la disolución de plata, manifestado en el cambio de orden cinético de la reacción con respecto a la concentración de O₂, de valores cercanos a la unidad a valores entre 0.2 y 0.5.</p> <p>La estimación del mecanismo de control de la reacción con respecto al O₂ permitió ver que el LW tiende a promover la reducción de O₂ por un mecanismo mixto de transferencia de carga y de difusión.</p> <p>El Pb⁺² no modifica el mecanismo de difusión de O₂, el cual es el mecanismo de interacción entre el O₂ y la plata, aceptado para la reacción de disolución.</p>

respecto al O_2 . Se determinó que el LW promueve la transferencia de carga en la reducción del O_2 , mientras que el Pb^{+2} sigue promoviendo el mecanismo de difusión del O_2 .	
--	--

4.5 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE LOS IONES SULFURO (S^{2-}) EN PRESENCIA DE TETRASULFOFTALOCIANINA DE COBALTO (TSPCo), EN EL SISTEMA ACUOSO $CN^- - O_2$.

En la sección 4.2.2.3 y 4.3.2.3 se reportaron los resultados de la influencia de la TSPCo en el comportamiento electroquímico del oro y de la plata en soluciones de cianuro. Allí se determinó que el complejo de cobalto no afecta el comportamiento anódico y catódico de ninguno de los metales; es decir, que su interacción con el oro y la plata no interviene en las interacciones del cianuro y del O_2 con dichos metales.

Las propiedades catalíticas de la TSPCo en la oxidación de varios sustratos orgánicos son conocidas. Por esta razón se planteó una serie de experimentos para evaluar si la TSPCo también puede catalizar la oxidación del ion CN^- . La evaluación de la actividad catalítica se inició con el ensayo de la oxidación del CN^- , realizado bajo las mismas condiciones de pH, del proceso de extracción de oro y plata.

En la Figura 48 se presentan los resultados de la oxidación de 200 ppm de cianuro libre, en una solución con 5.6 ppm de oxígeno disuelto. Allí se observa que la TSPCo no contribuyó a su oxidación. Asimismo, como ensayo complementario se evaluó el catalizador LW y se observó que éste tampoco es activo en la oxidación del CN^- . La leve descomposición del cianuro observada fue atribuida al efecto del oxígeno presente.

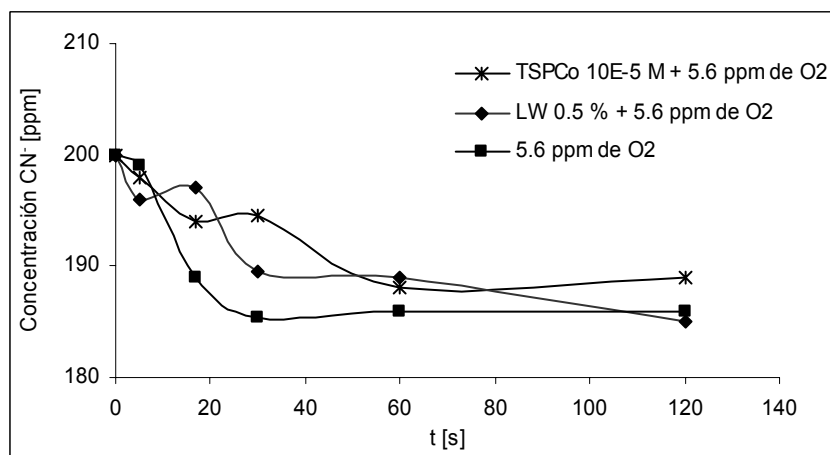


Figura 48. Oxidación de CN^- (200 ppm) con O_2 ambiental (5.6 ppm) en presencia de los catalizadores TSPCo ($1 \times 10^{-5} \text{M}$) y LW (0.5%). 25°C y pH 10.5.

La Figura 49 corresponde a la oxidación catalítica de S^{2-} (200 ppm), en una solución que contenía 200 ppm de CN^- y 5.6 ppm de O_2 disuelto. En esta se observa que la TSPCo cataliza la oxidación de los iones S^{2-} y se confirma la selectividad de este catalizador hacia la oxidación de especies azufradas. En otras palabras, en un sistema donde se encuentren simultáneamente el CN^- y el S^{2-} , la TSPCo oxidará al ion sulfuro y no modificará la concentración del cianuro libre.

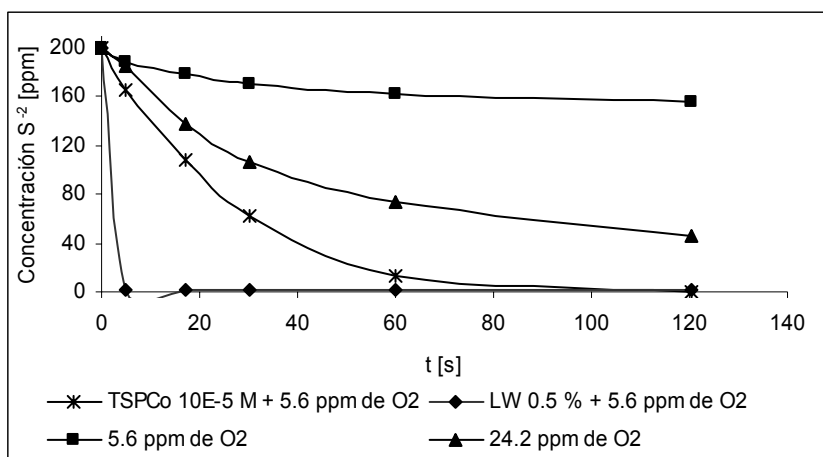


Figura 49. Oxidación de CN^- (200 ppm) y de S^{2-} (200 ppm) con O_2 ambiental (5.6 ppm) en presencia de los catalizadores TSPCo ($1 \times 10^{-5} \text{M}$) y LW (0.5%). 25°C y pH 10.5.

La influencia del catalizador LW sobre la concentración del ion S^{-2} , también se muestra en la Figura 49, donde la curva de concentración remanente de S^{-2} presenta una caída bastante abrupta con la adición del catalizador LW. Este comportamiento es propio de una reacción de precipitación, ya que es posible que el plomo contenido en el LW, precipite casi la totalidad del sulfuro presente. Sin embargo, la precipitación no representa la solución al problema asociado a los iones S^{-2} , ya que de acuerdo con lo observado en el comportamiento electroquímico del oro, su efecto es bastante persistente y una cantidad mínima de S^{-2} remanente, es suficiente para evitar el libre transcurso de la reacción.

En un sistema de oxidación de S^{-2} , la TSPCo ofrece la posibilidad de hacer un uso eficiente del O_2 disponible para la oxidación de esta especie pasivante. La Figura 50 muestra que la oxidación del S^{-2} es aumentada cuando la concentración de O_2 disuelto alcanza niveles superiores (solución saturada de oxígeno). Sin embargo cuando se emplea la TSPCo como catalizador y 5.6 ppm de O_2 , la eficiencia de la oxidación mejora indudablemente, incluso supera la de un sistema saturado de O_2 . Lo anterior podría representar un ahorro significativo de las operaciones de cianuración de oro y de plata, que requieran suministro de O_2 para la oxidación de sulfuros.

Es importante anotar que el ion S^{-2} se descompone de manera relativamente rápida en soluciones oxigenadas y que por eso es considerado un consumidor de oxígeno, que retarda la disolución de oro y de plata en soluciones de cianuro. Adicionalmente, el S^{-2} muestra afinidad para reaccionar con el CN^- y formar tiocianato, de acuerdo a las ecuaciones 24 y 25. Dada la complejidad del proceso de oxidación de los iones sulfuro en presencia de la TSPCo, específicamente lo relacionado con las múltiples rutas de oxidación por las cuales puede transcurrir el proceso, se hizo una identificación de los posibles productos de oxidación. La técnica empleada para este fin fue la *polarografía con electrodo de gota de mercurio*. Los resultados se presentan en la Figura 50 y como principales productos intermediarios fueron identificados el ion sulfito (SO_3^{-2}), de acuerdo a la Ecuación 19 y también el ion tiosulfato ($S_2O_3^{-2}$), según las ecuaciones 21 y 22.

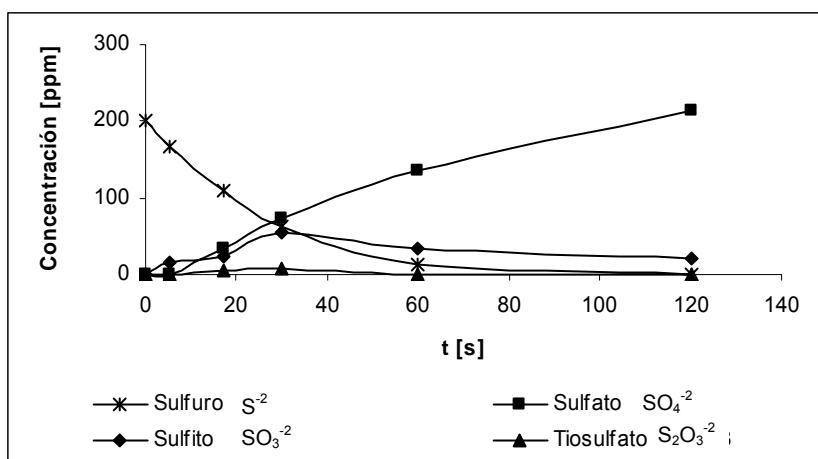


Figura 50. Distribución de los productos de oxidación de S⁻² (200 ppm) con O₂ ambiental (5.6 ppm) en presencia de TSPCo (1x10E⁻⁵M). 25°C y pH 10.5.

Como producto final se identificó al ion sulfato, el cual es consecuencia de la oxidación avanzada de especies azufradas de acuerdo a las ecuaciones 17, 18, 20 y 23. Adicionalmente, en el transcurso de la reacción se presentó un precipitado de color blanco amarillento, el cual fue identificado como azufre elemental. La obtención del azufre a partir de los iones sulfuro puede ocurrir de acuerdo a la Ecuación 30.



En conclusión la TSFCo se comportó como un oxidante selectivo de los iones S⁻² en el sistema CN⁻/S⁻²/O₂/H₂O, neutralizando su efecto inhibitor. El seguimiento polarográfico de los productos de oxidación, permitió la identificación de los iones sulfito (SO₃)⁻² y tiosulfato (S₂O₃)⁻² como especies intermediarias. Como productos finales se identificaron el azufre elemental y el ion sulfato (SO₄)⁻².

De esta manera se concluye el estudio electroquímico del proceso de disolución de oro y plata en soluciones de cianuro, en presencia de los catalizadores LW y TSPCo y también bajo el efecto de los iones S⁻² como inhibidor; para dar paso al estudio del comportamiento electroquímico de concentrados sulfurados, en soluciones de cianuro en presencia del catalizador LW.

4.6 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE CONCENTRADOS SULFURADOS, EN SOLUCIONES DE CIANURO.

Esta parte de la presente investigación complementa el estudio anterior, relacionado con el comportamiento del oro y de la plata en soluciones de cianuro. Como es sabido, es muy común encontrar dichos metales en la naturaleza asociados a los sulfuros metálicos; incluso son estos minerales quienes determinan su respuesta frente a los procesos extractivos. Por esta razón es necesario estudiar, cómo se comportan los sulfuros metálicos en soluciones de cianuro, específicamente se quiere explorar su comportamiento electroquímico cuando están presentes en el medio lixivante, agentes químicos capaces de aumentar la cinética de disolución del oro y de la plata.

La metodología seleccionada para este estudio se basó en la preparación de EPC (*Electrodos de Pasta de Carbono*) hechos con los minerales a estudiar; con el fin de realizar un seguimiento del comportamiento anódico y catódico de cada sistema evaluado. La reproducibilidad de los resultados obtenidos en estudios electroquímicos realizados con EPC, ha sido confirmada por varios autores^{37,38,39}. Las ventajas de esta técnica están representadas en que el mineral presente en la pasta es completamente homogéneo y en que la superficie del electrodo es fácilmente renovada después de cada experimento, garantizando la confiabilidad de la respuesta electroquímica obtenida⁴⁰.

La caracterización geoquímica de los minerales usados, así como la composición de los electrodos preparados y las variables de preparación; fueron reportados en la Tabla 4 del Capítulo 5. De acuerdo a la caracterización determinada, se prepararon dos tipos de electrodos, uno rico en pirita y otro rico en galena.

³⁷ Cisneros-González, I., Oropeza-Guzman, M. T. and González, I. Cyclic voltammetry applied to the characterization of galena. *Hydrometallurgy* 53 133, 1999

³⁸ Luna-Sánchez, R. M., González, I. and Lapidus, G. T. A comparative study of silver sulfide oxidation in cyanide media. Evans diagrams vs. Leaching Studies. *J. Of Electrochemical Society* 150 (8) D155-D161, 2003

³⁹ Luna, R. M. and Lapidus, G.T. Cyanidation kinetics of silver sulfide. *Hydrometallurgy* 56 171–188, 2000

⁴⁰ Luna-Sánchez, R. M., González, I. and Lapidus, G. T. An integrated approach to evaluate the leaching behavior of silver from sulfide concentrates. *J. Applied Electrochemistry* 32. 1157-1165, 2002

Los electrodos se elaboraron a partir de minerales bastante puros, tal y como se observa en los perfiles de DR-X mostrados en la Tabla 4. El concentrado de pirita presentó una leve contaminación con cuarzo, la cual fue detectada en la difracción de rayos X. Asimismo, el análisis elemental reportó un contenido total de SiO₂ del 1.67%. En este caso la contaminación con cuarzo no representa ninguna dificultad, ya que éste no es electroactivo en las soluciones de cianuro. De otra parte, en el concentrado de galena no se presentó ninguna otra fase mineralógica, que indicara la contaminación del mismo. Su pureza se corroboró en el análisis elemental realizado por EAA.

La relativa pureza de los minerales estudiados, representa una ventaja desde el punto de vista investigativo, ya que podremos conocer la respuesta de cada especie, sin que sea influenciada por la presencia de otras especies electroactivas. Además, es posible establecer diferencias significativas entre el comportamiento electroquímico de los dos minerales estudiados, con el propósito de usarlas como una herramienta de caracterización.

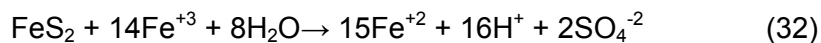
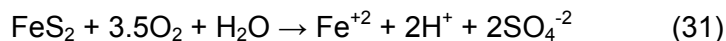
4.6.1 Comportamiento electroquímico de la Pirita (FeS₂) en soluciones de cianuro

El interés mostrado en esta investigación por los procesos oxidativos de los minerales sulfurados, se basa en la necesidad de aumentar el poder de extracción de oro y de plata de las soluciones cianuradas. En otras palabras, es de importancia fundamental generar un medio lixivante bastante agresivo, que alcance a disolver todo el oro presente en el mineral, concretamente aquel oro que no puede ser liberado en un proceso de molienda porque se encuentra muy fino e íntimamente asociado al mineral. Un aumento en la capacidad del agente lixivante de descomponer la matriz, generará un aumento en la velocidad y en el porcentaje de recuperación.

La oxidación de la pirita es un proceso electroquímico que consiste en tres pasos fundamentales⁴¹. Estos pasos son (1) reacción catódica, (2) transporte de electrones y (3) la reacción anódica; los cuales pueden ocurrir de manera más o menos simultánea. La reacción catódica involucra una especie oxidante acuosa como O₂ o Fe⁺³, que acepta

⁴¹ Rimstidt, J. D. and Vaughan, D. J. Pyrite oxidation: A state of the art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol 67, No. 5, pp 873-880, 2003

electrones del Fe^{+2} localizado en un sitio de la pirita, de acuerdo a las ecuaciones 31 y 32. El proceso global representado en las ecuaciones anteriores, muestra que aquí el Fe^{+2} presente en el mineral, no sufre cambios en su estado de oxidación, mientras que el azufre ha sido oxidado.



La pirita permite el transporte de los electrones generados a través de su estructura hasta el sitio donde la especie oxidante debe recibirlos. La reactividad de los minerales sulfurados, depende en gran parte de esta característica.

En la oxidación de un mineral sulfurado se remueven ocho electrones a partir del ion sulfuro (S^{-2}) hasta convertirlo en sulfato (SO_4^{-2}). Este es un proceso electroquímico bastante complejo, donde se pueden formar muchas especies intermediarias, tal y como fue mostrado en la Sección 2.7 de este libro.

Sin embargo, la descomposición de la pirita se ve favorecida a pH ácido y bajo condiciones fuertemente oxidantes. De este modo, es de esperarse que la oxidación de la pirita en soluciones de básicas de cianuro, transcurra muy lentamente a pesar de que se realice en un medio oxidante.

4.6.1.1 Comportamiento anódico de la pirita en soluciones de cianuro

La VC fue la técnica electroquímica empleada para establecer el comportamiento electroquímico de la pirita en soluciones de cianuro. Como es sabido, esta es una herramienta que permite la identificación de los procesos oxidativos y reductivos que ocurren en una interfase a nivel microscópico. Las mediciones se hicieron empleando exclusivamente los EPC preparados, conservando algunas de las condiciones electroquímicas empleadas en el estudio realizado con los electrodos metálicos (Electrolito soporte KNO_3 0.5 M, pH 10.5, 25 °C y velocidad de barrido 5 mV/s). La variación más importante fue la evaluación de los EPC bajo condiciones estáticas.

La ventana de potencial inicialmente seleccionada estuvo entre -1000 mV y 1000 mV, pero se observó que la pirita manifestó actividad electroquímica sólo hacia potenciales más anódicos. Por este motivo se decidió realizar los barridos entre 0 mV y 1000 mV y en algunas ocasiones fue extendido hasta 1400 mV.

En la Figura 51 se muestra la respuesta voltamétrica típica para el electrodo de pirita bajo condiciones de cianuración intensiva y de cianuración convencional. El barrido de potencial se inició en 0 mV y se llevó hasta alcanzar 1000 mV, para luego ser invertido y llevado hasta el potencial de inicio.

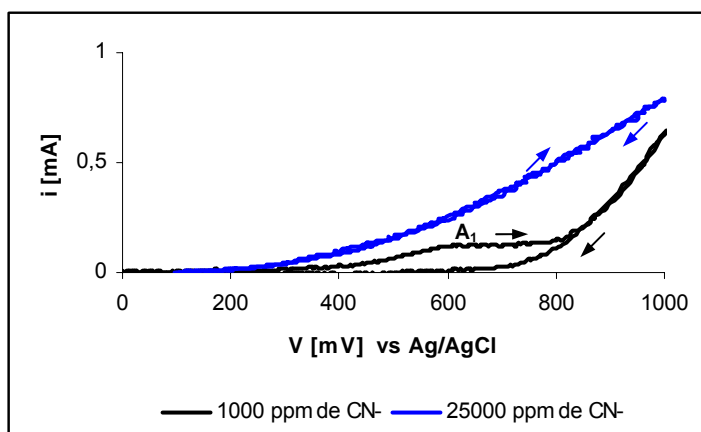


Figura 51. Voltagramas cíclicos típicos obtenidos a partir de EPC en soluciones acuosas de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25 °C.

La pirita ha sido objeto de muchas investigaciones químicas y electroquímicas. Sin embargo no existe un acuerdo en la ruta mediante la cual transcurre la oxidación del mineral. Las diferencias en los mecanismos propuestos surgen principalmente debido a las amplias variaciones en las condiciones de oxidación. Sin embargo los voltagramas obtenidos del comportamiento anódico bajo diferentes condiciones de oxidación son muy similares.

La respuesta voltamétrica mostrada en la Figura 51, coincide en gran medida con la reportada por Luna-Sánchez (2002), la cual fue registrada bajo condiciones similares de experimentación en el estudio de la lixiviación con cianuro, de concentrados de sulfuro de plata y de pirita. Los voltagramas aquí obtenidos también se parecen a los presentados en

el trabajo de Cruz (2001), los cuales fueron tomados en soluciones de NaNO_3 a pH 6.7. Asimismo son bastante similares a los voltogramas cíclicos mostrados por Abrantes (1996), pero obtenidos en soluciones 0.1 M de HCl.

La comparación anterior es un indicativo de que la forma de la onda de corriente de polarización anódica de la pirita, no permite identificar fácilmente los procesos de oxidoreducción que aquí suceden. Una conclusión similar fue obtenida por Antonijević (2005), debido a que no encontró diferencias significativas en las curvas de polarización anódica de la pirita en soluciones de HCl, H_2SO_4 , HClO_4 y H_3PO_4 . Sin embargo, la información suministrada por la intensidad de la corriente, si permite explorar acerca de la estabilidad de la pirita en el electrolito de interés.

En la Figura 51 se puede observar que la concentración de cianuro afecta la forma de la curva y también la intensidad de la corriente. La interpretación de la corriente anódica registrada para la pirita en la solución de 1000 ppm de CN^- (Figura 51) se puede expresar de la siguiente manera. El primer proceso de oxidación de la pirita inicia hacia 300 mV, donde el mineral es activamente disuelto con la posible formación de productos sólidos (probablemente óxidos de hierro y sulfuros deficientes en hierro con formulación $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$)⁴².

Algunos autores han reportado la formación de azufre elemental sobre los cristales de pirita (Ecuación 33), el cual puede pasivar la reacción de oxidación⁴³. Es muy probable que este fenómeno se esté presentando en la región de potencial entre 600 mV y 800 mV; ya que se registró un declive en la corriente anódica (pico identificado en el voltograma de 1000 ppm de CN^- como A1); el cual se acentuó mucho más el sentido reverso. En el extremo más anódico del barrido la descomposición de la pirita es acelerada. Esta última región de potencial es precisamente donde se observó la mayor intensidad de corriente (i), indicando que la oxidación de la pirita se ve favorecida hacia los potenciales más anódicos.

⁴² Antonijević, M. M. et al. Influence of inorganic anions on electrochemical behavior of pyrite. *Electrochimica Acta* 50 4160-416, 2005

⁴³ Chander, S., Briceño, A. and Pang, J. Mechanism of sulfur oxidation in pyrite. *Minerals and Metallurgical Processing*. August -113, 1993

En el voltograma correspondiente a la cianuración intensiva, la actividad anódica inició hacia potenciales un poco menores (100 mV) y se mantuvo de manera regular hasta alcanzar el extremo más anódico, sin mostrar indicios de zonas de pasivación. Bajo estas condiciones, el sistema pirita-CN⁻ se comportó de manera muy similar en ambas direcciones del barrido; indicando que las especies que se generan en los procesos redox no son fácilmente reoxidadas o nuevamente reducidas⁴⁴ y también que las reacciones que toman lugar en la superficie de la pirita, proceden mediante la misma ruta o mecanismo de reacción. En resumen, desde el punto de vista electroquímico, la pirita mostró mayor actividad en la región anódica, la cual aumentó con la concentración de cianuro.

Con los experimentos anteriores se estableció el comportamiento anódico de la pirita en soluciones de cianuro. Una vez obtenido este patrón de referencia, se procedió al estudio de la influencia del catalizador LW en el sistema. En la Figura 52 son presentados los voltogramas correspondientes.

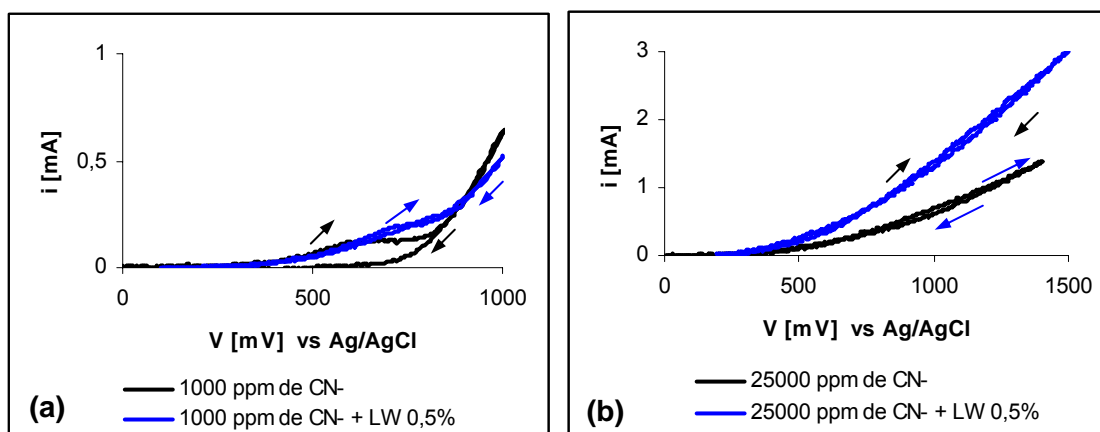


Figura 52. Voltogramas cíclicos obtenidos a partir de EPC en soluciones acuosas de cianuro en presencia del LW. **(a)** Cianuración intensiva **(b)** Cianuración convencional. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO₃ 0.5 M. 25 °C.

Los voltogramas mostrados en la Figura 52a indican que en un sistema de cianuración convencional, el LW puede influenciar positivamente la descomposición de la pirita y aunque no se haya registrado un aumento significativo en la intensidad de la corriente, el

⁴⁴ Cruz, R. et al. Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Applied Geochemistry* 16 1631-1640, 2001

catalizador promueve la actividad anódica e indica que los procesos oxidativos pueden transcurrir sin tropiezos en la región de potencial entre 300 mV y mayores que 1000 mV. El efecto del catalizador LW en el sistema de cianuración intensiva, se manifestó en generar un aumento en la corriente de oxidación y también por presentar un comportamiento similar en ambas direcciones del barrido.

Para abordar el estudio de las interacciones entre la pirita y el LW, se recurrió a analizar las mediciones de OCP, las cuales corresponden a la Figura 53. Aquí se observa que la presencia del LW lleva el OCP hacia potenciales más anódicos, lo que favorece la descomposición de la pirita.

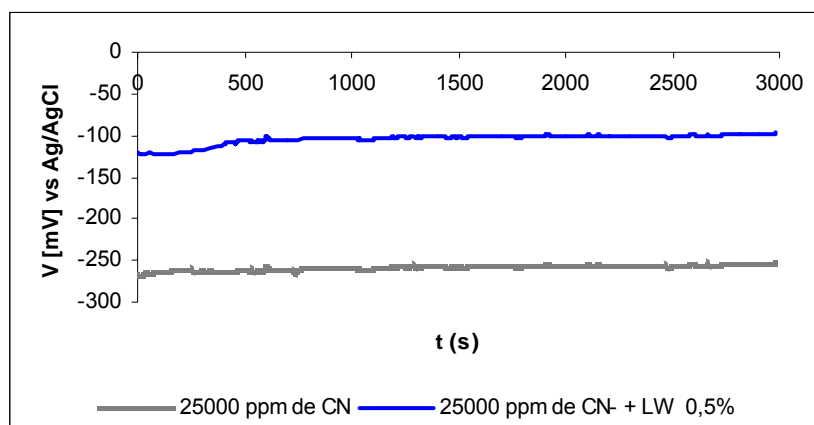


Figura 53. Influencia del catalizador LW en las mediciones de OPC de pirita en solución acuosa de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO₃ 0.5 M. 25 °C.

Un factor adicional que puede contribuir a aumentar la cinética de descomposición de la pirita, es el contenido de iones Cl⁻ aportados por el LW. Este aspecto ha sido considerado en otras investigaciones^{45,46}.

Para efectos de comparación de la descomposición de la pirita en presencia del LW, se tomó la corriente anódica de cada sistema estudiado, a un potencial determinado de 1000

⁴⁵ Arslan, F. and Duby, P. F. Electro-oxidation of pyrite in sodium chloride solutions. *Hydrometallurgy* 46 157-169, 1997

⁴⁶ Bayrakceken, S., Yasar, Y. and Colak, S. Kinetics of the chlorination of pyrite in aqueous suspension. *Hydrometallurgy*, 25 27-36, 1991

mV (i_{1000mV}) donde la pirita se descompone aceleradamente. En la Figura 54a se muestra el efecto de la concentración de LW, donde se puede ver que un aumento progresivo del contenido de LW, genera un aumento en la corriente anódica.

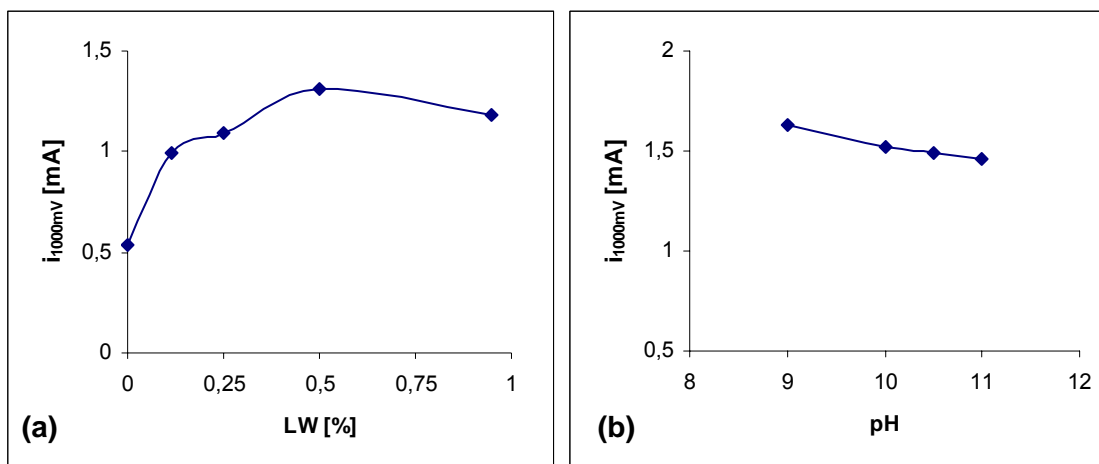


Figura 54. (a) Influencia de la concentración de LW sobre la i_{1000mV} obtenida a partir de EPC de pirita. **(b)** Influencia del pH sobre la $i_{1000 mV}$ obtenida a partir de EPC de pirita. 25000 ppm de CN^- , Velocidad de barrido 5 mV/s. pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25 °C.

Otro aspecto que se observó fue la influencia del pH. En la Figura 54b se observa cómo aumenta la descomposición de la pirita a medida que disminuye el pH. Lo anterior es de esperarse, conociendo que el proceso de disolución de la pirita es altamente acelerado a pHs ácidos. Este aspecto es un poco riesgoso de manejar, conociendo el peligro de la manipulación del cianuro a valores de pH menores que 9. Sin embargo, es importante conocer la dependencia del comportamiento de la pirita con respecto al pH, en un medio lixivante no convencional como el generado por el LW; ya que variando el pH así sea en un rango muy pequeño, se puede alterar en gran medida la matriz de sulfuro y así favorecer el proceso de disolución de los metales preciosos.

Para indagar a cerca del tipo de productos de oxido-reducción que se forman sobre el electrodo de pirita en presencia del LW, específicamente para saber si hay pasivación por formación y acumulación de especies, se trazaron barridos cíclicos consecutivos, los cuales son mostrados en la Figura 55. En los voltagramas se puede observar, que en general la forma de la curva se conserva, pero con el transcurrir de los ciclos, se empieza

a formar un pequeño pico de reducción hacia 400 mV (identificado en el voltagrama como C_1). Este comportamiento puede ser atribuido a la reducción de productos de oxidación acumulados en la superficie, los cuales no fueron detectados en el primer barrido.

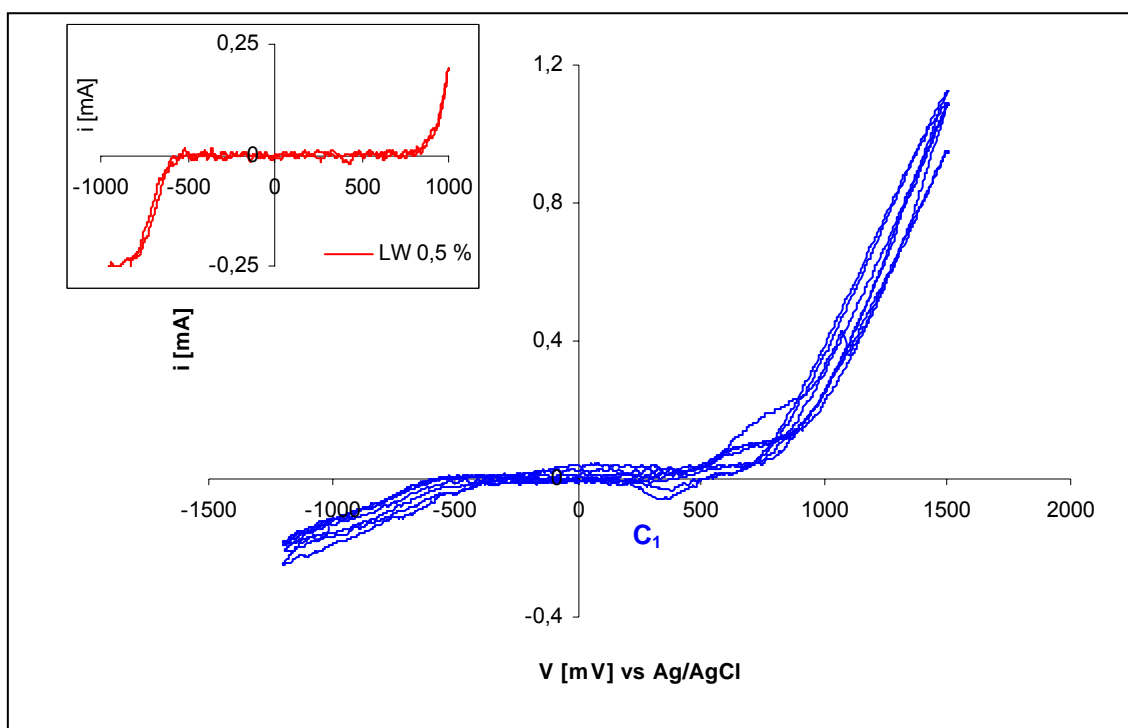


Figura 55. Voltagramas cíclicos típicos obtenidos a partir de EPC en solución acusa de 1000 ppm de CN^- en cuatro ciclos consecutivos; en presencia de LW 0.5%. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25 °C.

Es importante resaltar que cuando la forma de los voltagramas así como la intensidad de la corriente se mantienen después de varios barridos cíclicos, sin renovar la superficie del electrodo; es un fuerte indicio de que la reacción transcurre sin la formación de productos intermedios que puedan entorpecer el proceso electroquímico en estudio. Lo anterior indica que los productos de oxidación de la pirita en soluciones de cianuro en presencia del LW, permiten que el proceso de oxidación transcurra sin tropiezos. De acuerdo a lo observado, la naturaleza de dichos productos debe corresponder a especies que no se redepositan fácilmente sobre la pirita o que son bastante porosas; otra posibilidad es que dichas especies sean solubilizadas y luego se difundan hacia el seno de la solución.

De otra parte también se observa que hay actividad catódica hacia potenciales menores de -500 mV, la cual sólo se manifestó en presencia del LW. Lo anterior sugiere que al igual que lo observado con el oro y la plata, el contenido de especies reducibles del LW, son las responsables de esta corriente catódica. Lo anterior se confirma en la VC realizada al catalizador LW, en ausencia de cianuro y de O₂ sobre el electrodo de pirita, cuyo voltagrama aparece remarcado en la Figura 55. Allí puede observarse la corriente catódica debida exclusivamente a la presencia del LW.

En resumen, el catalizador LW aumenta la cinética de descomposición de la pirita en soluciones de cianuro, posiblemente porque aumenta el poder oxidante del medio cianurado. Desde el punto de vista electroquímico, se vio que el LW no genera procesos electroquímicos diferentes al de aumentar la intensidad de corriente en la zona de potencial donde normalmente se descompone la pirita (mayor de 300 mV).

4.6.1.2 Comportamiento catódico de la pirita en soluciones de cianuro.

La reacción de reducción de O₂ también es importante en la descomposición electroquímica de la pirita, ya que es considerada como la semirreacción catódica, cuando no hay presente otro oxidante externo⁴⁷. Incluso se ha mencionado que la reducción de la especie oxidante, es quien determina la velocidad de descomposición de la pirita⁴⁸ y además que el proceso de reducción de O₂ sobre pirita en condiciones básicas, es descrito por la Ecuación 9, la misma que describe su reducción sobre el oro y la plata.

De este modo, es de fundamental importancia conocer el comportamiento catódico de la pirita, ya que debe existir una competencia entre los metales (oro y plata) y el mineral, por reducir el oxígeno. Lo anterior implica que es muy probable que la reducción de O₂ sobre el mineral, influya en gran manera sobre la velocidad de disolución de las especies metálicas.

⁴⁷ Paranguru, R. K. and RAY, H. S. Use of polarization data for the study of initial dissolution behavior of semiconducting minerals. *Min. Pro. Met. Rev. Vol 16 pp 63-87, 1996*

⁴⁸ Williamson, M. A. and Rimstidt, J. D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta 58, 5443-5454, 1994*

Para investigar el comportamiento catódico de la pirita en soluciones de cianuro, se trazaron las correspondientes curvas de reducción de O_2 , bajo los mismos parámetros establecidos en los experimentos electroquímicos anteriores. En la Figura 58 se presentan los voltagramas obtenidos.

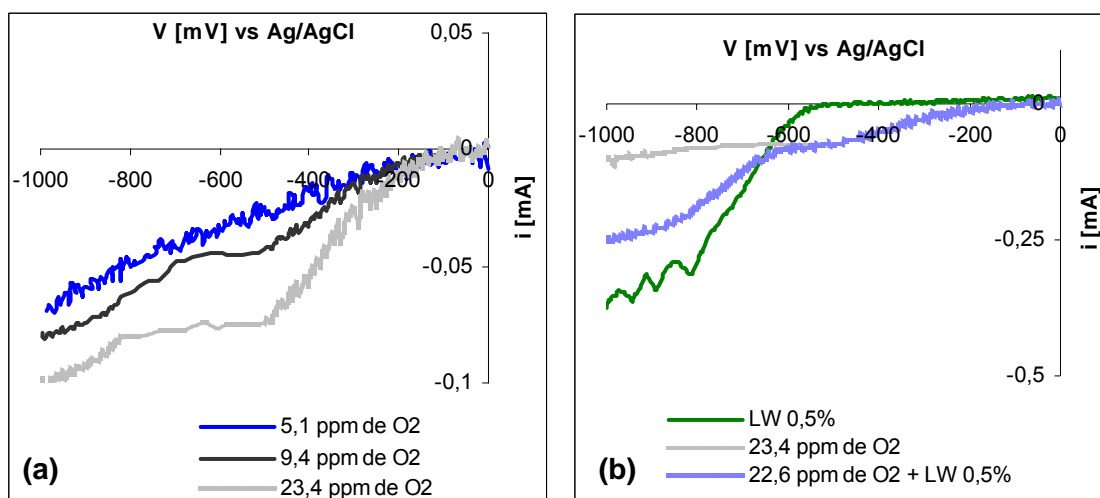


Figura 56. (a) Voltagrama de reducción de O_2 sobre EPC de pirita. **(b)** Efecto del LW en la reducción de O_2 sobre pirita. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25 °C.

El comportamiento general de la reducción de O_2 sobre pirita fue muy similar al observado con los electrodos metálicos de oro y plata, con la diferencia fundamental de que para el caso de la pirita se registraron intensidades de corriente muy bajas. En la Figura 56a se observa que la reducción de O_2 inicia en potenciales cercanos a -100 mV y además que la intensidad de la corriente de reducción es dependiente de la concentración de O_2 disuelto.

En estudios anteriores realizados a cerca de la reducción de O_2 sobre pirita, se ha concluido que este sulfuro es relativamente buen electrocatalizador para dicha reacción. Incluso se ha señalado que a altos sobrepotenciales, la pirita y otros minerales como la pirrotita, son más activos que el oro⁴⁹.

Cabe aclarar que con los experimentos realizados en este trabajo de investigación, no es posible realizar comparaciones directas entre los metales y los minerales estudiados, debido principalmente a diferencias radicales entre los tipos de electrodos utilizados. Lo

⁴⁹ Rand, D. A. Oxygen reduction on sulphide minerals. Part III. Comparison of activities of various copper, iron, lead and nickel minerals electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 83, 19-32, 1977

anterior se refiere que para los EPC elaborados, no es posible estimar un valor de área real expuesta; razón por la cual la corriente (i) no es expresada en función de la densidad de corriente (I). De acuerdo con lo anterior, lo que se quiere observar es el comportamiento de cada sistema, con el fin de poder predecir las posibles interacciones que se manifiesten entre el oro y los minerales que lo contienen.

El efecto del LW en la reducción de O_2 sobre pirita, también fue estudiado y los voltogramas son mostrados en la Figura 56b, donde se observa que la contribución del LW a la corriente de reducción, se manifestó sólo hacia potenciales menores que -500 mV. En este caso es difícil atribuir dicho aporte a la corriente catódica, a un fenómeno catalítico propiciado por el LW, como si se hizo para el oro y la plata. Lo anterior se fundamenta en que la intensidad de la corriente registrada en la reducción de sólo LW, es mayor que cuando el LW se encuentra presente en la reducción de la solución saturada de O_2 . De acuerdo con esto, no hay evidencia de efecto catalítico y el incremento en la corriente sólo se debe a la suma de las corrientes de reducción parciales de cada especie a reducirse.

4.6.2 Comportamiento electroquímico de la galena (PbS) en soluciones de cianuro

El comportamiento voltamétrico de la galena se estudió bajo las mismas condiciones señaladas en el estudio de la pirita. En la Figura 57 se muestra un voltograma típico, donde se observa que la galena presenta una alta actividad anódica y catódica. Este comportamiento permite concluir que la galena es más electroactiva que la pirita y por lo tanto es más susceptible a cambios de potencial que generen su descomposición. La razón por la cual la galena presenta mayor actividad electroquímica que la pirita, radica en las diferencias entre las respectivas resistividades. Paramguro y Ray (1996) reportaron valores de resistividad (en $\Omega\cdot m$) para la galena entre 6.8×10^{-6} y 9×10^{-2} , y para la pirita entre 1.2 a 600×10^{-3} .

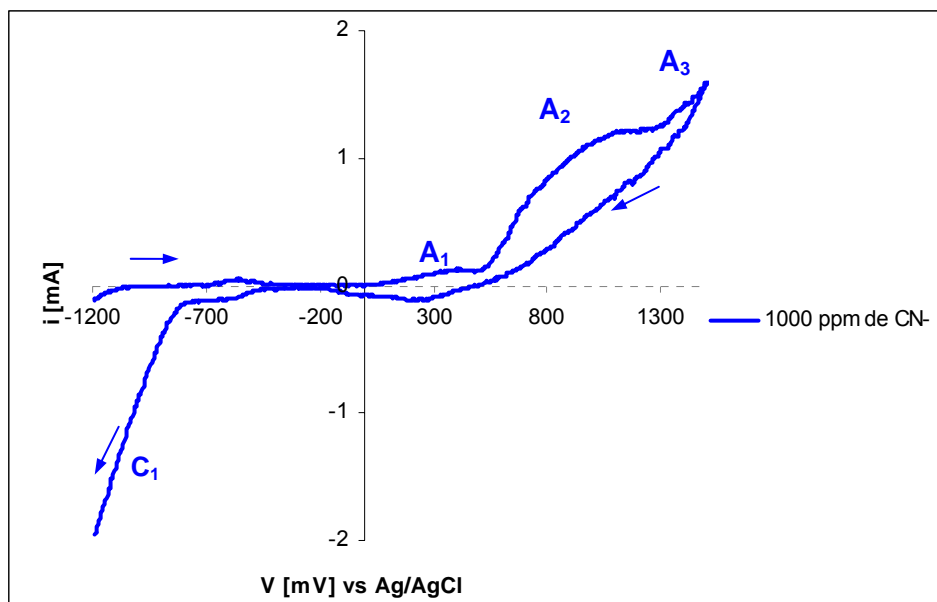
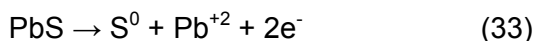


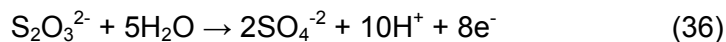
Figura 57. Voltagramas cíclicos típicos obtenidos a partir de EPC de galena, en solución acusa de 1000 ppm de CN⁻. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO₃ 0.5 M. 25 °C.

En estudios realizados por Nava⁵⁰ et al (2002) sobre las especies producidas en la electrooxidación de la galena, se concluyó que los productos de la reacción son dependientes del potencial aplicado. De acuerdo con la literatura revisada, se puede hacer la siguiente asignación a las regiones de actividad anódica. El pico A₁ debe corresponder a la formación de azufre elemental según la Ecuación 33, el cual puede ser oxidado a H₂S de acuerdo la Ecuación 34.



De otra parte, el pico A₂ puede ser atribuido a la formación de tiosulfatos de acuerdo a la Ecuación 35 y hacia potenciales más anódicos, es decir el pico señalado como A₃ ocurre la oxidación del tiosulfato hasta sulfato, según la Ecuación 36.

⁵⁰ Nava, J. L., Oropeza, M. T. And Gonzalez, I. Electrochemical characterization of sulfur species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate médium at Ph 0. *Electrochimica Acta* 47. 1513-1525, 2002.



Con respecto al pico de catódico señalado como C1, este puede corresponder a la reducción del Pb^{+2} a Pb^0 , generado en el transcurso de todo el proceso oxidativo.

4.6.2.1 Comportamiento anódico de la galena en soluciones de cianuro

Una vez establecido el comportamiento electroquímico de la galena en soluciones de cianuro, se procedió a observar la influencia en el sistema de la concentración de cianuro libre y también del catalizador LW. En la Figura 58 se comparan los voltagramas obtenidos para la galena en condiciones de cianuración convencional e intensiva.

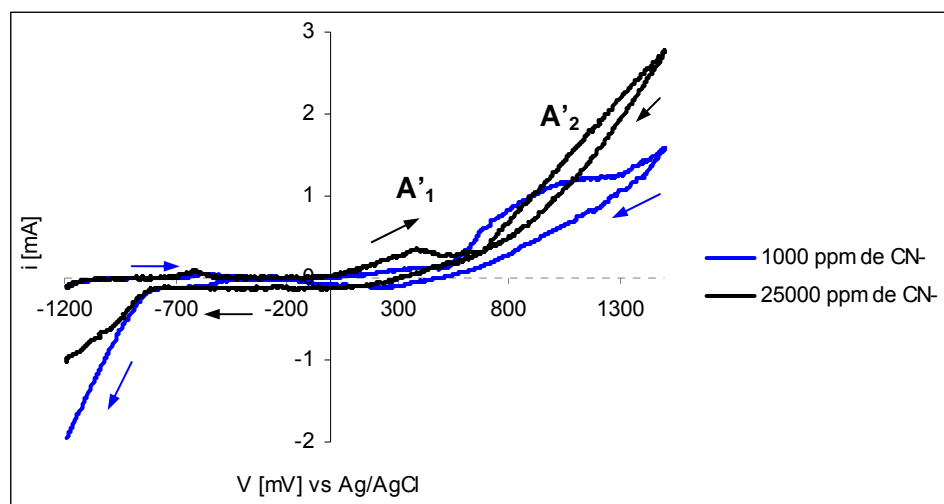


Figura 58. Voltagramas cíclicos obtenidos a partir de EPC de galena, en soluciones acuas de cianuro. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO_3 0.5 M. 25 °C.

La respuesta voltamétrica exhibida por la galena bajo las condiciones de cianuración intensiva, promovieron la formación de azufre elemental (pico anódico A'_1) ya que se observó un incremento en la corriente de este pico. De otra parte, el aumento en la concentración de cianuro reveló que hacia potenciales más anódicos, mayores a 700 mV, la descomposición acelerada de la galena es aumentada y que dicho proceso transcurre

mediante un solo fenómeno oxidativo, ya que los picos identificados como A_2 y A_3 en el voltagrama de la cianuración convencional (Figura 57), fueron fusionados en uno solo bajo las condiciones de la cianuración intensiva. El posible producto de oxidación que se está formando bajo estas condiciones, probablemente es el sulfato, ya que éste es el más estable en esta región de potencial.

Los voltagramas mostrados en la Figura 59 corresponden a la polarización cíclica consecutiva de la galena, los cuales fueron obtenidos bajo una vigorosa agitación del electrolito. Estos experimentos se hicieron con el fin de conocer la naturaleza de los productos de oxidación. En ellos se observa que después del primer barrido, aparece un nuevo pico anódico hacia -300 mV (A_4), el cual está asociado a la oxidación del Pb^0 a Pb^{+2} depositado en el barrido anterior.

De otra parte y hacia la zona más anódica del barrido (mayores a 700 mV), donde hay la mayor actividad electroquímica, se observa que la corriente tiende a disminuir. Esto puede deberse a que los productos depositados sobre la superficie de la galena, tales como el azufre elemental y algunas especies insolubles como $PbSO_4$ y $Pb(OH)_2$, pueden retardar un poco el proceso. Sin embargo, la intensidad de la corriente no se ve afectada en gran medida indicando que la galena es sensible a la oxidación en un medio cianurado.

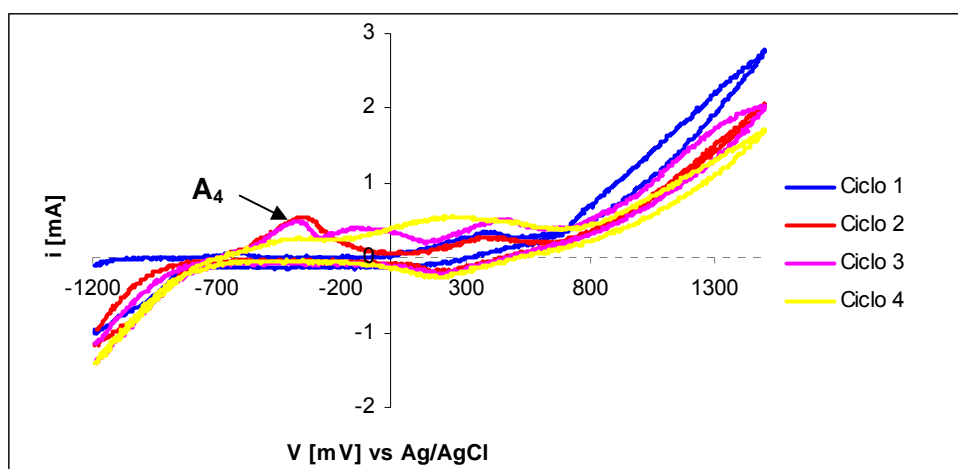


Figura 59. Voltagramas cíclicos consecutivos obtenidos a partir de EPC de galena, en solución acuosa de cianuro. Agitación vigorosa del electrolito, velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5 , KNO_3 0.5 M. 25 °C.

La respuesta voltamétrica ofrecida por la galena en soluciones diluidas y concentradas de cianuro, en presencia del catalizador LW, no reveló un aporte significativo de ninguna índole al proceso, no permitiendo obtener información a cerca de las interacciones de dicho mineral con el agente lixivante y el catalizador.

En general, la galena mostró un comportamiento electroquímico bastante complejo, lo que es normal cuando hay especies de azufre susceptibles a la oxidación. Los voltagramas revelaron que en la descomposición electroquímica de la pirita, ocurren múltiples procesos oxidativos y que como tal, son muy difíciles de diferenciar a partir de su comportamiento voltamétrico. Es quizás debido a esto, que no fue posible obtener información a cerca del aporte del catalizador LW y su comportamiento en el sistema electroquímico galena-cianuro.

4.6.2.2 Comportamiento catódico de la galena en soluciones de cianuro

En la Figura 60a se reporta el comportamiento de la galena en la reducción de O_2 , donde se observa que la reducción se da a potenciales bastante catódicos y con bajas intensidades de corriente. Comparando el comportamiento electroquímico de la galena y la pirita, con respecto a la reducción de O_2 , se puede decir que la pirita es más activa que la galena, ya que en la región de potencial entre -600 mV y 0 mV, la pirita muestra mayor actividad.

De otra parte, en la Figura 60b se muestran los voltagramas correspondientes, donde se observa que el LW no mostró evidencia de que pueda influenciar la reducción del O_2 sobre la galena.

Con esto queda concluido el estudio electroquímico de los sistemas Pirita-CN⁻-O₂ y Galena-CN⁻-O₂ en presencia del catalizador LW. El siguiente cuadro resume las principales observaciones y aportes realizados a los respectivos sistemas en estudio,

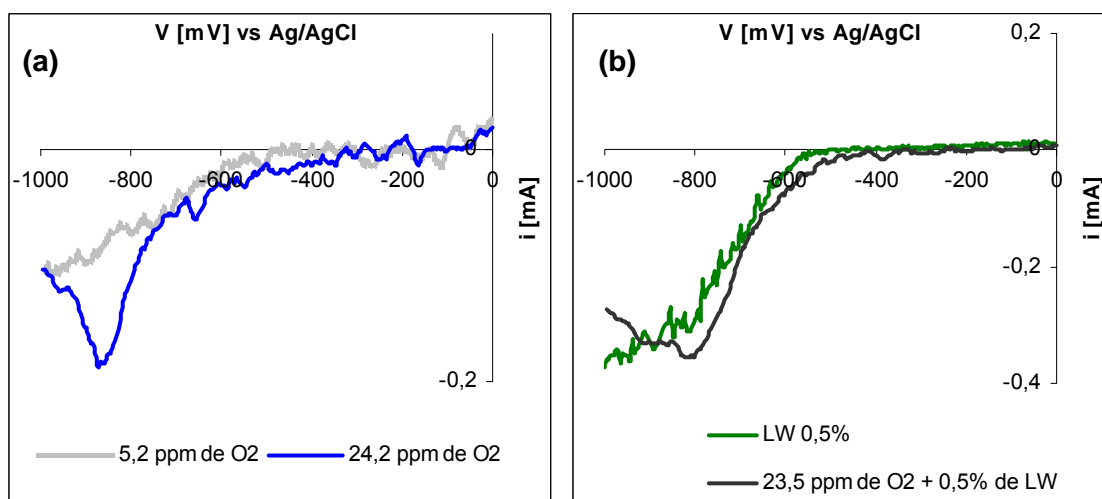


Figura 60. (a) Voltagrama de reducción de O₂ sobre EPC de galena. **(b)** Efecto del LW en la reducción de O₂ sobre galena. Velocidad de barrido 5 mV/s, pH 10.5, KNO₃ 0.5 M. 25 °C.

4.6.3. Cuadro resumen comparativo del comportamiento electroquímico de la pirita y de la galena en soluciones de cianuro, en presencia del catalizador LW.

Sistema Pirita/CN ⁻ /O ₂ /catalizador LW	Sistema Galena/CN ⁻ /O ₂ /catalizador LW
<p>Comportamiento anódico La pirita sólo presentó actividad anódica hacia potenciales mayores a 200 mV. La forma simple de los voltagramas cíclicos no reveló la presencia de varios procesos oxidativos. La actividad anódica aumentó con la concentración de cianuro El catalizador LW aumentó la actividad anódica de la pirita, debido probablemente a que los iones Cl⁻ aportados por el LW generan un medio de reacción más agresivo.</p> <p>Comportamiento catódico La pirita es más activa que la galena en la reducción de O₂. El catalizador LW no influye significativamente en la reducción de O₂ sobre la pirita.</p>	<p>Comportamiento anódico La galena presentó un comportamiento anódico bastante complejo, el cual reveló la ocurrencia de varios procesos oxidativos, entre los cuales se resalta la generación de azufre elemental, la presencia de tiosulfatos y sulfatos. La galena es inestable en soluciones de cianuro en una zona de potencial más amplia que la pirita. En la respuesta voltamétrica obtenida en presencia del catalizador LW, no se distinguió algún efecto positivo o negativo de dicho catalizador en el proceso de electrodisolución. Los productos formados en la oxidación de la galena no interfieren negativamente en el transcurso del proceso.</p> <p>Comportamiento catódico La galena es la especie menos activa en la reducción del O₂ y la reducción se da hacia potenciales menores que -600 mV. El catalizador LW no influye en la reducción de O₂ sobre galena</p>

5. CONCLUSIONES

Se estableció el comportamiento anódico y catódico del oro y de la plata bajo condiciones de cianuración intensiva y también de cianuración convencional. Las curvas de polarización anódica revelaron que en ausencia de los catalizadores evaluados (Pb^{+2} y LeachWell 60X[®]), la oxidación del oro no es sensible a la concentración de cianuro, a concentraciones mayores que 1000 ppm; mientras que la presencia de dichos catalizadores, modifica radicalmente este comportamiento. La plata mostró el comportamiento contrario.

El efecto del catalizador LeachWell 60X[®] sobre el comportamiento anódico del oro, fue muy similar al de los iones Pb^{+2} y se manifestó en la generación de una corriente anódica importante, en la región de potencial entre -600 mV y -300 mV; la cual está asociada a la formación del complejo $\text{Au}[(\text{CN})_2]^-$. Este trabajo permitió concluir que el plomo contenido en el catalizador LeachWell 60X[®], es el elemento que induce dicha corriente anódica. Sin embargo el catalizador LW no pudo activar la oxidación del oro a potenciales mayores de -300 mV y el metal sigue presentando una zona de pasivación bastante amplia. El LeachWell 60X[®] también influyó la respuesta electroquímica de la plata en soluciones de cianuro, pero de una forma más discreta, generando una activación o aumento de la corriente anódica a potenciales mayores que 500 mV.

El catalizador LeachWell 60X[®] mostró una respuesta bastante interesante en la reducción del O_2 sobre el oro, la cual se manifestó en una intensa actividad catódica, típica de reacciones complejas que señalan la ocurrencia de varias transferencias electrónicas. La respuesta voltamétrica obtenida, indicó que el catalizador LeachWell 60X[®] promueve la reducción del O_2 hacia potenciales más anódicos, donde generalmente no transcurre el fenómeno reductivo. La reducción de O_2 sobre la plata también fue influenciada por el LeachWell 60X[®] y los voltagramas catódicos fueron modificados tanto en la forma como en la intensidad de la corriente, mostrando que el catalizador influye positivamente en dicho fenómeno.

Se demostró que el ion S^{-2} pasivó la superficie del oro en la región de potencial donde se genera el complejo $Au[(CN)_2]$. Este hecho fue evidenciado en los perfiles de polarización anódica del oro tanto en la cianuración intensiva como en la convencional, pero no en los de la plata. Lo anterior puede estar relacionado con la formación de capas solubles de Ag_2S , las cuales son fácilmente removidas de la superficie de la plata; mientras que para el caso del oro se propuso la formación del posible compuesto $[Au.S]$, como una especie metaestable que permanece en fase adsorbida y bloquea el acceso del CN^- a la superficie del oro.

La evaluación simultánea de los efectos inhibitor y catalítico correspondientes a los iones S^{-2} y Pb^{+2} , sobre el comportamiento anódico del oro en soluciones cianuradas, mostró que el oro es bastante sensible a la presencia de cualquiera de las dos especies. Además se comprobó que dichos efectos son dependientes de la concentración relativa de cada especie sobre la superficie del metal. Este hecho supone que hay una interacción dinámica entre ambos iones para formar el PbS y que la reacción puede transcurrir en fase adsorbida sobre la superficie del metal. La evaluación simultánea del catalizador LeachWell 60X[®] y del inhibidor S^{-2} , permitió establecer que el LeachWell 60X[®] neutraliza el efecto inhibitor del ion sulfuro, pero que su efecto es mayor bajo condiciones de cianuración intensiva.

La caracterización electroquímica de los sistemas de cianuración de oro y plata en presencia de la TSPCo, mostró que este complejo no altera el comportamiento anódico y catódico de ninguno de los dos metales evaluados. La TSPCo se comportó como un oxidante selectivo de los iones S^{-2} en el sistema $CN^-/S^{-2}/O_2/H_2O$; neutralizando su efecto inhibitor, sin alterar la concentración de cianuro libre. El seguimiento de los productos generados en la oxidación catalítica del S^{-2} , permitió la identificación de los iones sulfito $(SO_3)^{-2}$ y tiosulfato $(S_2O_3)^{-2}$ como especies intermediarias. Como productos finales se identificaron el azufre elemental y el ion sulfato $(SO_4)^{-2}$.

La Teoría del Potencial de Mezcla permitió el cálculo de las corrientes de disolución (I_{cor}), indicando que las mayores velocidades de disolución para el oro y la plata, se presentaron bajo las condiciones de cianuración intensiva y en presencia de LeachWell 60X[®] lo cual revela la agresividad de la reacción. Asimismo, con la aplicación de la TPM se estableció

una diferencia fundamental entre el comportamiento electroquímico de los sistemas de cianuración del oro y de la plata puros, la cual consistió en que la I_{cor} calculada para el oro, no es influenciada por la concentración de cianuro libre e incluso si se aumenta la concentración de O_2 disuelto; mientras que la plata si. Lo anterior indica que la superficie del oro interactúa con el cianuro, de manera esencialmente diferente a la de la plata y que los procesos superficiales (adsorción-desorción de reactivos y productos) son los que controlan la disolución del oro en las soluciones cianuradas.

La Teoría del Potencial de Mezcla permitió establecer que la presencia del catalizador LeachWell 60X[®] en el sistema de cianuración de oro y de plata, modifica el mecanismo de participación del oxígeno en dichas reacciones. Lo anterior se sustenta en que el orden cinético de reacción, con respecto a la concentración de O_2 disuelto para la disolución de oro y plata sin catalizador, es numéricamente cercano a 1; mientras que con la presencia del LeachWell 60X[®] el valor correspondiente fue aproximadamente de 0.35 para el oro y estuvo en un rango entre 0.2 y 0.5 para la plata. Del mismo modo, por medio de la Teoría del Potencial de Mezcla, se obtuvo información del tipo de fenómeno que controla la reacción con respecto al O_2 . Se determinó que el LeachWell 60X[®] promueve la transferencia de carga del O_2 , mientras que el Pb^{+2} sigue promoviendo el mecanismo de difusión del O_2 .

El estudio voltamétrico del comportamiento electroquímico de la pirita y la galena permitió la obtención de los perfiles de reactividad de cada uno de estos minerales, en las soluciones de cianuro. La respuesta electroquímica de la galena mostró que ésta es más oxidable que la pirita en soluciones de cianuro. Ambos minerales son aceleradamente descompuestos a potenciales mayores de 400 mV. Una diferencia fundamental entre las respuestas de cada mineral, es que la galena mostró la ocurrencia de varios procesos oxidativos, mientras que la pirita presentó una curva de polarización bastante sencilla que reflejó la ocurrencia de un solo fenómeno oxidativo.

La presencia del catalizador LeachWell 60X[®] aumentó la actividad anódica de la pirita en condiciones de cianuración intensiva y de cianuración convencional. Los procesos oxidativos ocurridos en la pirita en soluciones de cianuro sin catalizador, no pudieron ser

diferenciados de los procesos promovidos por el LeachWell 60X[®], debido a que las curvas de polarización anódica fueron muy similares bajo ambas condiciones de estudio.

La respuesta voltamétrica ofrecida por la galena correspondió a procesos oxidativos bastante complejos, entre los cuales se pudieron identificar la generación de azufre elemental, la formación de tiosulfatos ($S_2O_3^{2-}$) y la generación de iones sulfato (SO_4^{2-}). Dichos fenómenos oxidativos no mostraron modificaciones en presencia del LeachWell 60X[®], de tal manera que no fue posible determinar concretamente la influencia de dicho catalizador en el sistema.

La reducción de O_2 sobre la pirita y la galena fue estudiada en presencia del catalizador LeachWell 60X[®]. La respuesta electroquímica de los dos minerales estudiados fue similar y se caracterizó por las bajas intensidades de corriente y por una forma simple de los voltagramas. A diferencia con los electrodos metálicos no se obtuvo evidencia de la modificación del proceso reductivo por efecto del LeachWell 60X[®].

BIBLIOGRAFIA

1. Kirk, D.W., Foulkes, F.R. and Graydon, W.F. A study of anodic dissolution of gold in aqueous alkaline cyanide. *J. Electrochem. Soc.* 125 (9), 1436–1443, 1978
2. Cathro K. J. and Koch D. F. A. The anodic dissolution of gold in cyanide solution. *J. Electrochem. Soc.*, Vol 111 (12) pp 1416-1420, 1964
3. Van Brussel. M et al. Oxygen reduction at platinum modified gold electrodes. *Electrochimica Acta* 483909/3919, 2003
4. Kongkanand, A. and Kuwabata, S. Oxygen reduction at silver monolayer islands deposited on gold substrate. *Electrochemistry Communications* 5 133–137, 2003
5. Evans, D. H. and Lingane, J. J. *J. Electroanal. Chem.*, vol 6, pp 283-299, 1963
6. Wadsworth, M. E. Surface processes in gold and silver cyanidation. *Int. J. of Miner. Process.* 58 351-368, 2000
7. Guan, Y. and Han, K. An electrochemical study on the dissolution of gold and copper from gold-copper alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B. Vol 25B*, – 817. June, 1994
8. Sun, X., Guan, C. and Han, K. Electrochemical behavior of the dissolution of gold-silver alloys in cyanide solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B. Vol 27B*, p 355. June, 1996
9. Jeffrey, M. I. and Breuer, P. L. The cyanide leaching of gold in solutions containing sulfide. *Minerals Engineering*, Vol 13 N° 10-11 pp 1097-1106, 2000
10. TShilombo, A. F. and Sandenbergh, R. F. An electrochemical study of the effect of lead and sulphide ions on the dissolution rate of gold in alkaline cyanide solutions. *Hydrometallurgy* 60 55–67, 2001
11. May, O., Jin, S., Ghalie, E. and Deschenes, G. Effects of sulfide and lead nitrate addition to a gold cyanidation circuit using potentiodynamic measurements. *Journal of Applied Electrochemistry* 35:131–137, 2005
12. Cerovic, K., Hutchison, H. and Sandenbergh, R. F. Kinetics of gold and a gold–10% silver alloy dissolution in aqueous cyanide in the presence of lead. *Minerals Engineering* 18 585–590, 2005

13. Sandenbergh, R. F. and Miller, J. D. Catalysis of the leaching of gold in cyanide solutions by lead, bismuth and thallium. *Minerals and Engineering*. Vol 14, No. 11 pp 1379-1386, 2001
14. Yannopolis, J. C. Extractive Metallurgy of Gold. New York. VNR. 1991
15. Deschenes, G. and Wallingford, G. Effect of oxygen and lead nitrate on the cyanidation of a sulphide bearing gold mine. *Minerals Engineering*. Vol 8, pp 923-931, 1995
16. Antonijevic, M. M., Dimitrijevic M. and Jankovic, Z. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 46 71-83, 1997
17. Dimitrijevic, M. and Antonijevic, M. M. and Jankovic, Z. Kinetic of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid. *Hydrometallurgy*, 42 377-386, 1996
18. Hedley, N. and Tabachnick, H. About the chemistry of cyanidation. *Symposium on Mineral Dressing, London 1952. Reprint of Article No. 23 Dec, 1968*
19. Tao, D. P. et al. Electrochemical studies of pyrite oxidation and reduction using freshly-fractured electrodes and rotating ring-disc electrodes. *Electrochimica Acta*, Volume 48, Issue 24 , pages 3615-3623. 30 October, 2003
20. Svancara, I. et al. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. Critical Reviews in *Analytical Chemistry*, 31 (4):311-345, 2001
21. Aghamirian, M.M. and Yen, W.T. Mechanisms of galvanic interactions between gold and sulfide minerals in cyanide solution. *Minerals Engineering* 18, 393–407, 2005
22. Aghamirian, M.M. and Yen, W.T. A study of gold anodic behavior in the presence of various ions and sulfide minerals in cyanide solution. *Minerals Engineering* 18, 89–102, 2005
23. Deschenes, G. and Prud'home, P. J. H. Cyanidation of a copper-gold ore. *Int. J. of Miner. Process.* 50 127-141, 1997
24. Trindade, R. B. and Monhemius, A. J. The use of anthraquinone as a catalyst in the cyanide leaching of gold. *Minerals and Engineering*,. Vol 6, No. 6 pp 565-574, 1993
25. Wadsworth, M. E. et al. Gold Dissolution and activation in cyanide solutions: Kinetics and Mechanism. *Hydrometallurgy*, 57 p 1-1, 2000
26. Menne, D. V. The Australian International Conference on Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals. Kalgoorlie. October 26-28, 1992

27. Venkataraman, K. The Chemistry of Synthetic Dyes. v. 2. *New York: Academic Press, p. 242-253. 1952. p. 1136, 1971*
28. Moser, F. and Thomas, A. The Phthalocyanines. Vol I. Properties. *Boca Raton, (Florida), USA: CRC Press, p. 227. ISBN 0-8493-5677-6, 1983*
29. ¹ Leznof, C. C. and Lever, A. B. Phthalocyanines: Properties and applications. *New York: VCH Publishers, ISBN 0-89573-573-1, 1989*
30. Moser, F., Frank, H. and Thomas, A. The Phthalocyanines. v. II. Manufacture and applications. *Boca Raton (Florida), USA: CRC Press, p. 157. ISBN 0-8493-5677-4, 1983*
31. Iliev, V., Alexiev, V. and Bilyarska, L. Effect of metal phthalocyanine complex aggregation on the catalytic and photocatalytic oxidation of sulfur containing compounds. *J. Mol. Catal. A: Chem., 137:1-3, p. 15-22, 1999*
32. Iliev, V. and Ileva, A. Oxidation and photooxidation of sulfur containing compounds in the presence of water soluble phthalocyanine complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem, 103, p. 147-153, 1995*
33. Weber, J. H. and Bush, D. H. Complexes derived from strong field ligands. XIX. Magnetic properties of transition metal derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrasulfophtalocyanine. *Inorg. Chem., 4:4, p. 469-471, 1965*
34. San Roman, E. Immobilized phthalocyanines as red-light photosensitizer. *J. Of Photochem. Photobiol, A: Chemistry, 102, p. 109-112, 1996*
35. Sakamoto, K. and Ohno, E. Electrochemical Characterization of Soluble Cobalt Phthalocyanine Derivatives. *Dyes and Pigments, Vol. 37, No. 4, pp. 291-306, 1998*
36. De Wael, K., Westbrook, P. and Temmerman, E. Study of the deposition of a Cobalt(II)tetrasulfophtalocyanine layer at gold surfaces in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry. 567 167-173, 2004*
37. Cisneros-González, I., Oropeza-Guzman, M. T. and González, I. Cyclic voltammetry applied to the characterization of galena. *Hydrometallurgy 53 133, 1999*
38. Luna-Sánchez, R. M., González, I. and Lapidus, G. T. A comparative study of silver sulfide oxidation in cyanide media. Evans diagrams vs. Leaching Studies. *J. Of Electrochemical Society 150 (8) D155-D161, 2003*
39. Luna, R. M. and Lapidus, G.T. Cyanidation kinetics of silver sulfide. *Hydrometallurgy 56 171-188, 2000*

40. Luna-Sánchez, R. M., González, I. and Lapidus, G. T. An integrated approach to evaluate the leaching behavior of silver from sulfide concentrates. *J. Applied Electrochemistry* 32. 1157-1165, 2002
41. Rimstidt, J. D. and Vaughan, D. J. Pyrite oxidation: A state of the art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica at Cosmochimica Acta*. Vol 67, No. 5, pp 873-880, 2003
42. Antonijević, M. M. et al. Influence of inorganic anions on electrochemical behavior of pyrite. *Electrochimica Acta* 50 4160-416, 2005
43. Chander, S., Briceño, A. and Pang, J. Mechanism of sulfur oxidation in pyrite. *Minerals and Metallurgical Processing*. August -113, 1993
44. Cruz, R. et al. Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. *Applied Geochemistry* 16 1631-1640, 2001
45. Arslan, F. and Duby, P. F. Electro-oxidation of pyrite in sodium chloride solutions. *Hydrometallurgy* 46 157-169, 1997
46. Bayrakceken, S., Yasar, Y. and Colak, S. Kinetics of the chlorination of pyrite in aqueous suspension. *Hydrometallurgy*, 25 27-36, 1991
47. Paranguru, R. K. and RAY, H. S. Use of polarization data for the study of initial dissolution behavior of semiconducting minerals. *Min. Pro. Met. Rev.* Vol 16 pp 63-87, 1996
48. Williamson, M. A. and Rimstidt, J. D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5443-5454, 1994
49. Rand, D. A. Oxygen reduction on sulphide minerals. Part III. Comparison of activities of various copper, iron, lead and nickel minerals electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 83, 19-32, 1977
50. Nava, J. L., Oropeza, M. T. And Gonzalez, I. Electrochemical characterization of sulfur species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate médium at Ph 0. *Electrochimica Acta* 47. 1513-1525, 2002.