



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS

“Francisco García Salinas”

Unidad Académica de Ingeniería I

Maestría en Ciencias e Ingeniería de los Materiales

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE ORO Y TELURO DE SOLUCIONES DE CIANURACIÓN

PRESENTA:

Sandra Daniela Ojeda Villegas

ASESORES DE INVESTIGACIÓN:

Dr. Omero Alonso González

Dr. Simón Bello Teodoro

CO-ASESORES:

Dr. Sergio Haro Rodríguez

Dr. Antonio González Anaya

Dr. Víctor Hugo Baltazar Hernández

Zacatecas, Zac. mayo 2020

Agradecimientos

Agradezco a Dios por brindarme la oportunidad de compartir este logro con mi familia, amigos, compañeros, asesores y profesores.

Doy gracias a mis asesores el Dr. Omero Alonso González y el Dr. Simón Bello Teodoro por aceptarme como su alumna, mostrarme el mundo de la investigación, pero sobre todo por su paciencia, apoyo y la disponibilidad de enseñar, gracias a ellos fue posible la elaboración del presente trabajo.

Gracias a mis profesores de maestría y co-asesores Dr. Sergio Haro, Dr. Victor Baltazar y Dr. Antonio González por su apoyo y por compartir sus conocimientos.

Así mismo, agradezco a CINVESTAV-Salttillo, en particular al Dr. Alejandro Uribe por aceptarme en el laboratorio y apoyarme con una de las etapas importantes del posgrado. También agradezco a la M.C.I Martha Araceli Elizondo por su amabilidad también por hacer de mi estancia algo especial.

Gracias a mis padres, por el apoyo incondicional en mi vida y en las decisiones que tomo día con día, gracias por estar presentes en cada paso y en este nuevo logro.

Del mismo modo agradezco a mis hermanos Mario y Cecilia por ser mis cómplices de vida y traer alegría a mis días.

Gracias a mis compañeros y amigos de posgrado Aareli, Carmen, Yessica y Pedro por la amistad y solidaridad que siempre me demostraron.

Doy gracias a mis amigos Diego, Anacaren y Alejandra; que de alguna manera me brindaron palabras de apoyo y motivación para continuar con esta meta. A David, por creer en mí y en mis sueños.

Finalmente, agradezco de manera especial a CONACYT por la beca otorgada para estudiar maestría (número de apoyo:700994) y al proyecto CB2015/257115.

Resumen

Actualmente, la mayor parte del telurio es recuperado como un subproducto en los lodos anódicos de la electro-refinación del cobre. Debido al uso de telurio en la elaboración de celdas fotovoltaicas, la importancia de este metal ha incrementado, dando inicio al estudio de técnicas para el tratamiento de minerales que contienen Te asociado con Au, tales como la calaverita (AuTe_2), silvanita ($(\text{Au,Ag})\text{Te}_2$), entre otros. Por lo anterior, se deriva el interés en la electrodeposición como técnica para la recuperación de oro y telurio. En este trabajo se presenta el estudio electroquímico de la electrodeposición de oro y telurio de las soluciones de cianuración. La metodología consistió en cuatro etapas: la primera, la modelación termodinámica de los metales de interés; la segunda, el estudio electroquímico; la tercera, la electrodeposición; y finalmente, la caracterización de los sólidos obtenidos.

Con la modelación termodinámica, se estableció que la electrodeposición debe efectuarse a pH mayores de 10. Con el análisis electroquímico mediante voltametría, se encontraron los potenciales a los cuales ocurre la reducción de los metales de estudio. A pH 13 se detectó un potencial de reducción de Te de -1.05 V vs ECS ($[\text{Te}] = 500 \text{ ppm}$) y un potencial de -0.93 V vs ECS para el oro ($[\text{Au}] = 50 \text{ ppm}$). Añadiendo 20 ppm de CN y con ambos metales en solución, se detectó un potencial de reducción de -0.9 V vs ECS para Au y -1.2 V vs ECS para el Te. Mediante cronoamperometría se encontró un coeficiente de difusión de $1.0823 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el Te y para el oro $1.1463 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Con la electrodeposición, se obtuvo una recuperación de 20.93% de oro y 17.65% de telurio (pH 13, $T = 25^\circ\text{C}$, 3.0 V, 24 h, $[\text{Au}]_0 = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Te}]_0 = 129.56 \text{ ppm}$ y $[\text{CN}]_0 = 52.8 \text{ ppm}$). Con los potenciales aplicados no se obtuvo una recuperación selectiva, es decir, se formó un depósito conteniendo a ambos metales. Además, en el análisis con MEB se observó que el oro se deposita sobre el cátodo en forma de una capa de partículas redondas mientras que el Te se deposita sobre las partículas de oro y en forma dendrítica.

Abstract

Currently, most of the tellurium is recovered as a by-product in the anode sludges of the electro-refining of the copper. Due to its application in the production of photovoltaic cells, the importance of this metal has increased, beginning the study of techniques for the treatment of minerals that contain Te and Au, such as the calaverite (AuTe_2), sylvanite ($(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$) and others. Therefore, it is important the development of the electrowinning as a technique for the recuperation of gold and tellurium. This study presents the electrochemical study of the electrowinning of gold and tellurium from cyanidation solutions. The methodology consisted of four stages: the first, thermodynamic modeling of the metals of interest; the second, electrochemical study; the third, the electrodeposition; and finally, the characterization of the solids obtained.

With the thermodynamic modeling, it was established that the electrodeposition must be developed at pH greater than 10. With the electrochemical analysis by voltammetry, the reduction potentials of the metal of interest were found. At pH 13 a reduction potential of Te of -1.05 V vs SCE ($[\text{Te}] = 500 \text{ ppm}$) was detected, and a potential of -0.93 V vs SCE for gold ($[\text{Au}] = 50 \text{ ppm}$) was detected. Adding 20 ppm of CN and with both metals in solution, a reduction potential of -0.9 V vs SCE for gold and -1.2 V vs SCE for the tellurium was measured. By chronoamperometry a diffusion coefficient of $1.0823 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ for the Te and the Au $1.1463 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ were found.

By electrowinning, it was recovered 20.93% of gold and 17.65% of tellurium (pH 13, $T = 25^\circ\text{C}$, 3.0 V, 24 h, $[\text{Au}]_0 = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Te}]_0 = 129.56 \text{ ppm}$ and $[\text{CN}]_0 = 52.8 \text{ ppm}$). With the applied potentials, it was not obtained a selective recovery, that is, a deposit containing both metals was formed. Furthermore, in the analysis by MEB, it was observed that the gold was deposited over the cathode as a layer of round particles while the Te is deposited on the gold particles and in dendritic form.

Tabla de contenido	
Agradecimientos	i
Resumen	ii
Abstract	iii
Lista de figuras	vi
Lista de tablas	ix
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Objetivo general.....	2
1.3 Objetivos específicos.....	2
1.4 Hipótesis.....	3
1.5 Justificación	3
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 Importancia del telurio y el oro	4
2.1.1 Aplicaciones de Te	4
2.1.2 Aplicaciones del oro	6
2.2 Lixiviación de minerales que contienen oro	8
2.2.1 Cianuración	8
2.2.2 Minerales refractarios a la cianuración	9
2.2.3 Tratamientos para minerales refractarios	10
2.3 Recuperación de Te y Au a partir de una solución de cianuración	12
2.3.1 Precipitación con zinc.....	13
2.3.2 Electrodeposición	13
2.3.3 Técnicas de análisis electroquímico	15
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22

3.1 Materiales	22
3.2 Estudio electroquímico	22
3.2.1 Equipo experimental.....	22
3.2.2 Procedimiento	24
3.2 Electrodeposición masiva	25
3.3.1 Equipo experimental.....	26
3.3.2 Procedimiento	26
4.3.3 Análisis de los productos de reacción	27
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
4.1 Modelación termodinámica.....	29
4.1.1 Efecto del pH sobre la especiación del cianuro	29
4.1.2 Efecto del pH sobre la especiación del Te(IV).....	30
4.1.3 Diagramas Eh-pH.....	31
4.1.4 Potenciales de reducción teóricos.....	34
4.2 Análisis electroquímico	34
4.2.1 Potenciales de reducción	34
4.2.2 Cronoamperometría	42
4.3 Electrodeposición masiva	51
4.3.1 Caracterización de precipitados por microscopía electrónica de barrido (MEB)	53
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	66
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS.....	68

Lista de figuras

Figura 2.1 Representación de los mayores usos del telurio según el consumo mundial en el 2010 (Goldfarb y col., 2017).....	5
Figura 2.2 Lista de los países líderes en la producción mundial de oro en el 2016.	7
Figura 2.3 Esquema de un proceso de electrodeposición.	14
Figura 2.4 Forma de la señal de una voltametría lineal.	16
Figura 2.5 Voltamperograma de barrido lineal (Skoog y col., 2008).	17
Figura 2.6 Forma de la señal utilizada en voltametría cíclica.....	18
Figura 2.7 Voltamperograma cíclico (Flores, 1995).	19
Figura 2.8 Forma de onda utilizada en cronoamperometría.	20
Figura 2.9 Perfil típico de una cronoamperometría.	21
Figura 3.1 Celda utilizada en el estudio electroquímico.	23
Figura 3.2 Esquema del equipo utilizado para pruebas electroquímicas.	24
Figura 3.3 Fuente de poder y celda utilizada para la electrodeposición masiva.	26
Figura 4.1 Diagrama de distribución de especies del CN^- en función del pH, $[\text{CN}^-]_{\text{T}}=7.7 \times 10^{-4}$ mol/L, $T=25$ °C, software HSC 6.1.....	30
Figura 4.2 Diagrama de distribución de especies del Te(IV), $[\text{Te}]_{\text{T}}= 3.9 \times 10^{-3}$ mol/L, $T=25$ °C, software HSC 6.1.	31
Figura 4.3 Diagrama Eh-pH para el sistema Au- H_2O , $[\text{Au}]_{\text{T}}=2.538 \times 10^{-4}$ mol/L, $T=25$ °C, software Hydra-Medusa.	32
Figura 4.4 Diagrama Eh-pH para el sistema Au-CN- H_2O $[\text{Au}]_{\text{T}}=2.538 \times 10^{-4}$ mol/L, $[\text{CN}^-]_{\text{T}}=7.7 \times 10^{-4}$ mol/L; $T=25$ °C, software Hydra-Medusa.	32
Figura 4.5 Diagramas Eh-pH para el sistema Te- H_2O $[\text{Te(IV)}]_{\text{T}}=3.9 \times 10^{-3}$ mol/L; $T=25$ °C, software Hydra-Medusa.	33
Figura 4.6 Efecto del pH en la reducción de Telurio (IV) a Telurio elemental. Concentración de Telurio 500 ppm, $T=25$ °C, velocidad de barrido=20 mV/s.	36
Figura 4.7 Reducción de Au en presencia de H_2O . Concentración de Au= 50 ppm, pH 13, $T=25$ °C, velocidad de barrido 20 mV/s.	37

Figura 4.8 Forma general de una curva de potencial-corriente para una depositación de oro de una solución de cianuración (Marsden y House, 2006).	37
Figura 4.9 Efecto de la concentración de CN^- en la reducción de teluro (IV) a teluro elemental. Concentración de Teluro=500 ppm, $T=25^\circ\text{C}$, velocidad de barrido=20 mV/s, $\text{pH}=13$	38
Figura 4.10 Efecto de la velocidad de barrido sobre la reducción del Au, $\text{Au}=50$ ppm y $\text{CN}^-=20$ ppm, $T=25^\circ\text{C}$	40
Figura 4.11 Efecto de la velocidad de barrido en la reducción de Au y Te, solución con concentración de $\text{Au}=50$ ppm, $\text{CN}^-=20$ ppm y $\text{Te}=500$ ppm, $T=25^\circ\text{C}$. Recuadro: Variación del valor absoluto de J_p vs $v^{1/2}$	41
Figura 4.12 Cronoamperometría del sistema Te- H_2O , $\text{Te}=500$ ppm, $\text{pH}=13$ $T=25^\circ\text{C}$. Recuadro: ampliación de la figura.	43
Figura 4.13 Cronoamperometría del sistema Te- CN^- - H_2O , $\text{Te}=500$ ppm, $\text{CN}^-=20$ ppm, $\text{pH}=13$, $T=25^\circ\text{C}$. Recuadro: ampliación de la figura.	45
Figura 4.14 Cronoamperometría del sistema Au- H_2O ; $\text{Au}=50$ ppm, $\text{pH} 13$, $T=25^\circ\text{C}$. Recuadro: ampliación de la figura.	46
Figura 4.15 Cronoamperometría del sistema Au- CN^- - H_2O , $\text{Au}= 50$ ppm, $\text{CN}^-=20$ ppm $\text{pH} 13$, $T= 25^\circ\text{C}$. Recuadro: ampliación de la figura.	47
Figura 4.16 Cronoamperometría Au-Te- CN^- - H_2O , $\text{Au}= 50$ ppm, $\text{Te}=500$ ppm, $\text{CN}^-= 20$ ppm $\text{pH} 13$, $T= 25^\circ\text{C}$. Recuadro: ampliación de figura.	48
Figura 4.17 Curvas de Cottrel a) Sistema Te- H_2O b) Sistema Au- H_2O	50
Figura 4.18 Micrografías MEB-ES del sólido obtenido de una prueba Au- CN^- , a) Micrografía 1000x b) 7500x c) 20000x d) Mapa químico.	55
Figura 4.19 a) Micrografía MEB-ES del cátodo 1, b) EDS de análisis de micro área del cátodo 1.	56
Figura 4.20 Micrografías MEB-ES del sólido obtenido de una prueba Au-Te- CN^- durante 3 horas, a) Micrografía a 1000x b) 7500x c) 20000x d) 20000x.	57
Figura 4.21 a) Micrografía MEB-ES cátodo 2, b) EDS en microárea cátodo 2.	58

Figura 4.22 Micrografías MEB-ES del sólido obtenido de una prueba de 5 horas, solución de Au-Te-CN con un potencial de 3.0 V ⁻ , a) Micrografía a 1000x b) 7500x c) 20000x.....	59
Figura 4.23 a) Micrografía MEB-ES cátodo 4 b) EDS análisis de microárea cátodo 4.....	60
Figura 4.24 Micrografías MEB-ES del sólido obtenido de una prueba de 5 horas, solución de Au-Te-Se-CN con un potencial de 3.0 V ⁻ , a) Micrografía a 1000x b) 7500x c) 20000x.....	61
Figura 4.25 a) Micrografía MEB-ES cátodo 4, b) EDS análisis de micro área en cátodo 4, c) mapa químico cátodo 4.	62
Figura 4.26 a) Micrografías de las partículas retenidas en el filtro de la solución de Au-Te-CN-H ₂ O, Au= 100 ppm, Te=129.56 ppm y CN=52.8 ppm, T=25 °C, 2.5 volts, b) EDS análisis puntual.....	63
Figura 4.27 Mapa químico del depósito retenido en una prueba a 2.5 V y una solución de Au-Te-CN-H ₂ O. a) Micrografía 2000x, b) Mapeo químico de Te y Au, c) Mapeo químico de Te, d) Mapeo químico de Au.....	64
Figura 4.28 Mapa químico de los sólidos retenidos en el filtro, prueba 3.0 V, solución de Au-Te-CN--H ₂ O, Au= 100 ppm, Te=129.56 ppm y CN=52.8 ppm, T=25 °C a) Micrografía 2000x, b) Mapeo químico correspondiente a Te y Au, c) Mapeo químico de Te y d) Mapeo químico de Au.....	65

Lista de tablas

Tabla I. Condiciones a las que se realizó la técnica de voltametría.	25
Tabla II. Concentraciones de las soluciones analizadas con la técnica de cronoamperometría, temperatura ambiente, presión atmosférica y pH=13.	25
Tabla III. Resumen de las condiciones en las pruebas de electrodeposición masiva a pH 12 y T=25°	27
Tabla IV. Comparación de los porcentajes de recuperación de Au y Te mediante electrodeposición de una solución de Au-Te-CN-H ₂ O.....	52
Tabla V. Descripción de las condiciones con las que se obtuvieron los sólidos analizados por MEB	54

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la metalurgia enfrenta algunos retos, como el desarrollo de técnicas para recuperar metales que son utilizados en las nuevas tecnologías. Un ejemplo de estos metales es el telurio; el interés en este ha incrementado por su aplicación en la industria de la electrónica y, específicamente, por su uso en la elaboración de celdas fotovoltaicas. Anteriormente el Te era recuperado como un subproducto en la refinación de lodos anódicos de cobre, pero el aumento en el consumo de Te ha llevado a la búsqueda de un método para la obtención de este metal como un producto primario a partir de diversos minerales.

Existen minerales que contienen Te y Au asociados, los teluros de oro, los cuales son minerales denominados “refractarios a la cianuración” por la dificultad de ser tratados tradicionalmente con cianuro como a los minerales de oro. Es por lo anterior que los teluros de oro son pretratados para después ser lixiviados con cianuro quedando telurio y oro disueltos en la solución.

Con lo antes mencionado nace la necesidad del estudio de procesos para recuperar tanto el oro como el telurio. En el presente trabajo se tiene el objetivo de estudiar la factibilidad del método de electrodeposición para la recuperación de oro y telurio de una solución de cianuración que proviene de la lixiviación de teluros de oro.

Para el desarrollo de la presente investigación es necesario la revisión bibliográfica sobre la técnica de electrólisis; dicha revisión se encuentra en el capítulo 2. Luego de la revisión es necesario conocer los aspectos termodinámicos de los metales de interés en solución, para ello es preciso elaborar una modelación mediante diagramas de distribución de especies y de Pourbaix; dichos diagramas se presentan en el capítulo 3. Con la información que proporcionarán los modelos termodinámicos se podrá realizar el estudio electroquímico para la recuperación de los metales en solución, con el objetivo

de conocer las condiciones en que podrán ocurrir las reacciones de reducción. La metodología experimental se describe en el capítulo 4. Los resultados tanto de los estudios electroquímicos como los de la depositación electrolítica en laboratorio se analizan y discuten en el capítulo posterior. Finalmente, las conclusiones sobre este trabajo se encuentran en el capítulo 6.

1.1 Planteamiento del problema

Los yacimientos de metales preciosos han sido sobrexplotados, por lo que la industria minera pronto se encontrará con la necesidad de tratar minerales en los que el oro se encuentra asociado con otros metales, como el telurio. Los telurios de oro tienen gran importancia económica, pues tienen alrededor de 40% de oro, pero su refractariedad a la cianuración hace complicado su proceso de obtención con la mayor eficiencia. Por lo que los minerales refractarios son previamente tratados por métodos oxidativos y posteriormente lixiviados con cianuro, dejando una solución de cianuro con Te y Au disueltos.

Por lo tanto, es necesario estudiar técnicas que ayuden a recuperar el telurio y el oro disueltos en la solución de cianuración, así como encontrar una manera de mitigar la contaminación ambiental causada por la utilización de cianuro.

1.2 Objetivo general

Estudiar la electrodeposición de oro y telurio de las soluciones de cianuración.

1.3 Objetivos específicos

- Modelar la termodinámica de los sistemas Te- H₂O, Au-H₂O, Au-CN⁻-H₂O.
- Realizar un estudio electroquímico del sistema Te- H₂O, Te-CN⁻-H₂O, Au-H₂O, Au-CN⁻-H₂O, Te-Au-CN⁻-H₂O.
- Estudiar la electrodeposición para cada uno de los metales del sistema.

- Caracterizar los sólidos obtenidos mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

1.4 Hipótesis

En el proceso de recuperación de metales por medio de electrólisis, es posible obtener la electrodeposición de Te y Au contenidos en una solución de cianuración, debido que ambos metales presentan un potencial estándar de media celda diferente, permitiendo la posterior reutilización de la solución con cianuro libre.

1.5 Justificación

Con la escasez del oro nativo y por su valor como metal precioso, nace la necesidad de investigar los minerales en los que el oro se encuentra asociado al telurio. Cabe mencionar que con la emergente aplicación del Te en la industria electrónica su consumo mundial ha aumentado y el interés por dicho metal también ha incrementado. Por lo antes descrito crece la atención en los telurios de oro, los cuales son llamados minerales refractarios a la cianuración. Estos minerales son pretratados para después ser lixiviados con cianuro, obteniendo tanto oro como telurio en solución, por lo que es preciso recuperarlos para la generación de productos de alto valor agregado. La recuperación por electrolisis es una técnica utilizada en muchos sectores de la industria para la obtención de metales disueltos en soluciones acuosas; los precipitados recuperados son de alta pureza, es por eso que en el presente proyecto se estudia la técnica para la recuperación de oro y telurio de una solución de cianuración.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Importancia del telurio y el oro

2.1.1 Aplicaciones de Te

El telurio o telurio (Te) es el elemento número 52 de la tabla periódica. Es clasificado como un metaloide (tiene propiedades tanto de metales como de no metales), con un peso atómico de 127.6 g/mol. Fue descubierto en 1782 en las minas de oro de Transilvania, por Franz Joseph Müller von Reichenstein (Weeks, 1935). Es un elemento raro en la corteza terrestre, ya que en promedio sólo se encuentran 3 partes por billón en la superficie terrestre. Este metaloide muestra una fuerte asociación con el oro y puede estar presente en los yacimientos de la mayoría de depósitos de oro en niveles desde decenas hasta cientos partes por millón. En depósitos minerales de gran tonelaje como los pórfidos de cobre y los depósitos volcánicos de sulfuro del lecho marino, pueden contener cientos de partes por millón de telurio (Goldfarb y col., 2017).

Actualmente el telurio se recupera como mineral primario en solo dos distritos del mundo; estos depósitos son epitermales (1500 metros de profundidad y temperaturas de 50°C a 200°C) localizados al sudoeste de China y en Suecia. Entre estos dos depósitos representan aproximadamente el 15% (cerca de 70 toneladas métricas) de la producción global anual que son cerca de 450 a 470 toneladas métricas de telurio. La mayor parte del telurio del mundo es recuperado como un subproducto en los lodos anódicos de la electrorefinación del cobre y de otros minerales polimetálicos de sulfuro. Una menor parte es recuperado de los polvos y gases producidos durante la fundición de minerales ricos en sulfuro (Goldfarb y col., 2017).

El principal uso del telurio es para el desarrollo de películas de cadmio-telurio en celdas solares, así como en la fabricación de productos para el enfriamiento termo eléctrico (Goldfarb y col., 2017). También es muy usado en la

metalurgia, en donde es comúnmente aleado con acero y combinado con cobre y plomo para mejorar su trabajabilidad y para hacerlo más resistente a la vibración y a la fricción. Pequeñas cantidades de telurio son usadas en la industria del caucho y en la industria textil, como catalizador (Swapnil y col., 2012).

Aunque la concentración de Te en la Tierra es baja, su amplia utilidad en la fabricación de celdas solares, aleaciones, pinturas y en la medicina, ha hecho que este elemento sea de interés (Santos-Mungía y col., 2016).

En la **Figura 2.1** se muestra el resumen de los usos del telurio basado en el consumo mundial durante el 2010. En la figura se observa que el 40% es utilizado para la producción de celdas solares, el 30% para la elaboración de productos termoeléctricos, 15% en la metalurgia, básicamente para el mejoramiento de las propiedades de otros metales, el 5% en la vulcanización del caucho y el 10 % restante en otras industrias, como en la fabricación de pinturas y en la medicina (Goldfarb y col., 2017).

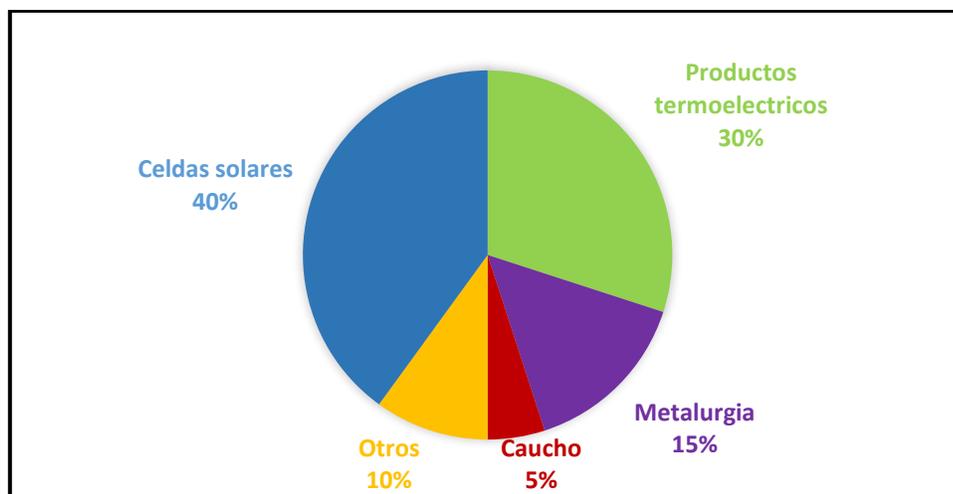


Figura 2.1 Representación de los mayores usos del telurio según el consumo mundial en el 2010 (Goldfarb y col., 2017).

El alto precio de telurio y el incremento de la demanda del metal concentran la atención sobre unos depósitos minerales con altos contenidos de telurios que están en desarrollo en China y en México (Bleiwas, 2010).

En México se tienen bastantes depósitos epitermales, se ha reportado que algunos de ellos contienen teluro, destacando tres minas en Sonora, México: La Bambolla, San Francisco y Mulatos; aún cuando en las tres se pueden encontrar considerables concentraciones de teluro, en la actualidad ninguna de ellas está en operación para el exclusivo beneficio de teluros y México tiene que importarlo de EUA. El Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS) reportó que en el año 2013 se exportaron a México alrededor de dos toneladas de mineral de teluro (Anderson, 2015).

2.1.2 Aplicaciones del oro

El oro (Au) es el elemento número 79 de la tabla periódica, con un peso molecular de 196.96 g/mol. Es un metal noble que destaca por su elevada densidad, ductilidad y maleabilidad. Debido a que el oro es inerte a temperatura y presión ambiente, existen pocos compuestos naturales del metal. La concentración promedio del oro en la corteza terrestre es de 0.005 g/t, lo cual es mucho más baja que otros metales, por ejemplo, la plata 0.07 g/t y el cobre (50 g/t) (Marsden y House, 2006).

El oro y el cobre fueron los primeros metales usados por los humanos debido a su aparición en estado nativo y a sus propiedades, lo cual significa que los primeros humanos lo podían trabajar con herramientas primitivas. Los primeros usos del oro fueron en el Medio Este, durante la era Neolítica, donde el oro era recogido manualmente de arroyos o por simples métodos de concentración gravimétrica (Marsden y House, 2006). Es por sus propiedades de maleabilidad, ductilidad, su excelente conducción de calor y de electricidad, y su resistencia a la corrosión, que el oro es considerado por muchos el elemento más bello, se usa principalmente en la acuñación de monedas y de joyería.

Desde el año IV a.C, el oro fue utilizado en artefactos mortuorios y en adornos. Pero su uso más generalizado es para acuñar monedas. Por su resistencia a la corrosión el oro ha sido usado desde los inicios de la industria electrónica,

ya que con este metal se hizo el primer transistor. Casi todos los aparatos electrónicos tienen oro, en contactos con chapa de oro y alambres conductores, por lo que año con año es necesario producir grandes cantidades de oro y así poder cumplir con la demanda del consumo (Granillo y Tirado, 2013).

En la **Figura 2.2** se muestran los países líderes en la producción de oro en 2016, donde China se ubica como el mayor productor de oro, seguido de Australia, Rusia, E.U.A, Canadá, Perú, Sudáfrica, ocupando México el octavo lugar; después están Uzbequistán, Sudán, Brasil e Indonesia (George, 2016).

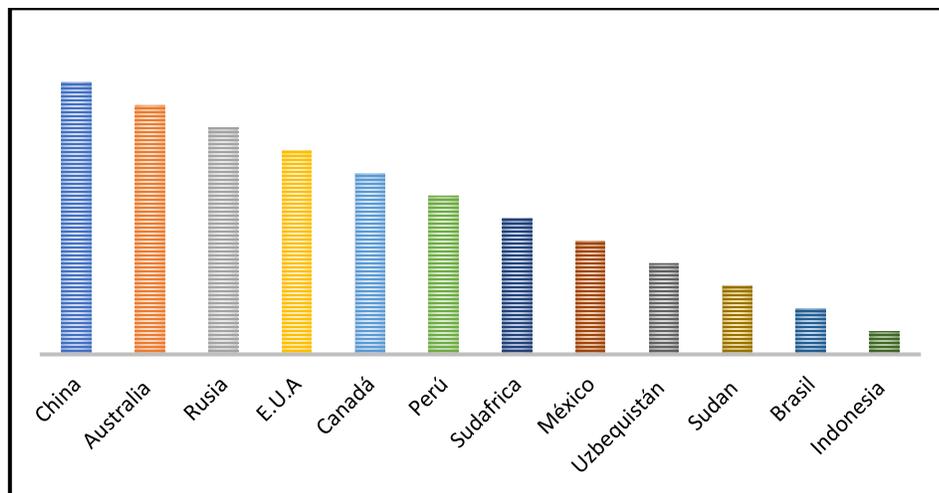


Figura 2.2 Lista de los países líderes en la producción mundial de oro en el 2016.

México se hace notar en la lista anterior de los líderes mundiales en la producción de oro, pues es una nación minera por excelencia. La industria minera mexicana contribuye de manera importante al producto interno bruto (PIB) del país, ya que en 2017 representó el 4% del PIB nacional, de acuerdo con los datos del Servicio Geológico Mexicano (SGM, 2018). En cuanto a la producción de oro en México en el 2016 se reportó una disminución, pues en el 2015 se tuvo una producción de 124,581 kg y en el 2016 la producción disminuyó a 111,307; el decrecimiento fue de 11% respecto a la del 2015, debido principalmente a la baja producción de la mina Peñasquito de Goldcorp,

a consecuencia de leyes de mineral más bajas y una reducción en el rendimiento de la planta (Goldcorp, 2017).

Debido a la baja en la producción de oro mencionada anteriormente, es deseable estudiar una técnica para la recuperación del oro presente en los minerales refractarios y así aprovechar los yacimientos existentes en el norte de México.

2.2 Lixiviación de minerales que contienen oro

La lixiviación es la disolución de un metal o un mineral en un líquido. La reacción que concierne es la disolución de oro en una solución acuosa, la cual requiere de un complejante y un oxidante para lograr tasas de lixiviación aceptables. Sólo un número limitado de ligantes forman complejos suficientemente estables para usarse en el proceso de extracción del oro. La lixiviación con cloro-cloridio fue usado comercialmente en el siglo XIX, pero su uso disminuyó después de la introducción del cianuro. El tiosulfato, la tiourea, el tiocianato, amonio, sulfuro alcalino y otros haluros han sido muy investigados en laboratorios, pero ninguno ha sido aplicado comercialmente en grandes escalas (Marsden y House, 2006).

El cianuro es el universalmente utilizado porque es relativamente barato y tiene buena efectividad para la disolución del oro y es selectivo para el oro y la plata sobre otros metales, (Marsden y House, 2006).

2.2.1 Cianuración

El cianuro es usado especialmente por la industria minera del oro desde hace muchas décadas, según Marsden y House (2006) la solubilidad del oro en soluciones de cianuro fue reconocida a principios de 1783 por Scheele (Suiza) y fue estudiado en 1840 y 1850 por Elkington y Bagration (Rusia), Elsner (Germany), y Faraday (England). Elkington también obtuvo una patente para

el uso de soluciones de cianuro de potasio para la galvanoplastia de oro y plata.

En 1846 Elsner reportó la reacción de la disolución de oro en soluciones aireadas de cianuro y el papel del del oxígeno:



En 1867, Rae (EE.UU.) patentó un proceso para la lixiviación de minerales de oro y plata, aunque este nunca fue usado. El proceso de cianuración como lo conocemos ahora, fue patentado entre 1887 y 1888 por MacArthur y los hermanos Forrest y fue rápidamente desarrollado como un proceso comercial que, por sus propiedades, fue usado en varias minas alrededor del mundo.

El cianuro es uno de los pocos reactivos químicos que disuelven el oro en una solución acuosa. Es una sustancia química industrial común que se consigue fácilmente a un precio razonablemente bajo. Por razones técnicas y económicas, el cianuro es la sustancia química elegida para la recuperación del oro del mineral. Según el Consejo Internacional y Medio Ambiente (International Council on Metals and the Environment-ICME) las operaciones mineras para la extracción de oro utilizan soluciones muy diluidas de cianuro de sodio, típicamente entre 0.01% y 0.05% de cianuro (100 a 500 partes por millón) (Logsdon y col., 2001).

2.2.2 Minerales refractarios a la cianuración

En México existen muchas menas de baja ley y otras en las que el oro y la plata se encuentran ocluidos o asociados a minerales de hierro, arsénico, manganeso y silicio, los cuales se clasifican como depósitos refractarios auríferos y argentíferos (Parga y Carrillo, 1995).

A los minerales de oro y plata se les denomina como minerales refractarios cuando los metales no se pueden extraer o se tiene una mayor dificultad mediante métodos convencionales. Los depósitos de minerales refractarios se clasifican geoquímicamente como minerales sedimentarios y minerales hidrotérmicos. Los minerales sedimentarios son los que tienen oro libre ocluido

y los minerales hidrotérmicos son en los que el oro está asociado con sulfuros carbonosos y compuestos de sílice (Chen, 1990). Ambos son considerados como difíciles de recuperar. También se llama mineral refractario a la cianuración cuando un mineral que contiene oro tiene recuperaciones bajas (<80%) de este metal. La refractariedad puede generarse por motivos físicos o químicos. Según Santos-Mungía y col. (2018) algunos de estos motivos son:

- 1) Cuando el oro nativo se encapsula en un mineral insoluble.
- 2) Cuando en la mena se tiene un mineral carbonoso y este adsorbe el oro ya disuelto.
- 3) Cuando los minerales asociados con el oro consumen el cianuro, los llamados cianicidas.

La principal razón química de la refractariedad de una especie de oro es la insolubilidad de ésta en soluciones de cianuro. Como ejemplo típico de estos materiales refractarios están los telurios (compuestos de oro y/o plata asociados a telurio). Existe una variedad de minerales asociados al telurio, algunos de ellos son hessita (Ag_2Te), petzita (Ag_3AuTe_2), calaverita (AuTe_2) y silvanita ($(\text{Au,Ag})_2\text{Te}_4$). Para recuperar el oro de los minerales refractarios se han propuesto técnicas adicionales a la cianuración o algunas son alternativas, estos pretratamientos se describen a continuación.

2.2.3 Tratamientos para minerales refractarios

Diversos métodos se han probado para el tratamiento de minerales refractarios de oro y plata. Uno de ellos es la cianuración con nitrato de plomo, inyectando oxígeno y alto pH. Consiste en la adición de pequeñas cantidades de nitrato de plomo a la solución alcalina de cianuración, en la que se acelera la disolución de los minerales refractarios (Habashi, 1967). Para los telurios de oro y plata se ha reportado que el uso de la cianuración con nitrato de plomo podría ser una opción para la lixiviación de estos refractarios, pues la cinética de lixiviación de Calaverita (AuTe_2) más rápida se obtuvo con la adición de PbNO_3 e inyección de oxígeno (Deschênes y col., 2005).

Existen agentes lixiviantes alternos a la cianuración, uno de ellos es la tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) el cual es un compuesto orgánico que se puede disolver en agua para formar una especie estable acuosa, el cual puede reaccionar con el oro para producir un complejo en soluciones acidas. La lixiviación con tiourea posee numerosas ventajas sobre el proceso de cianuración, logrando altas disoluciones y siendo menos afectada por la presencia de algunas especies que pueden inhibir la cianuración. Otra ventaja de la tiourea es el tratamiento de minerales refractarios que contienen oro en un medio ácido, lo cual es conveniente para los minerales refractarios de telurio que por lo general tienen que ser pretratados con una oxidación, que se realiza en medio ácido.

Otro método de lixiviación para los minerales refractarios de telurio es el uso de tiosulfato de amonio que, en comparación con la cianuración convencional, tiene una menor contaminación ambiental, menores costos y mayor eficiencia; su inconveniente es la utilización de sustancias volátiles y tóxicas (Zhang y col., 2009).

La tostación oxidante es el método tradicional para el tratamiento de minerales refractarios de oro y plata, consiste en la tostación oxidante de los concentrados de flotación, que desprende el azufre, produciendo una calcina porosa que puede tratarse con cianuración, aunque esta técnica es inconveniente por la generación de SO_2 . La tostación genera gases que contienen azufre, arsénico, antimonio y mercurio, que contaminan el medio ambiente. Estos gases pueden procesarse y controlarse, pero dichos procesos son costosos (Weir y Berezowsky, 1986).

La investigación de métodos hidrometalúrgicos ha sido de importancia para el tratamiento de minerales refractarios de oro y plata, es una alternativa más eficiente que la tostación y, debido al valor económico de los metales preciosos y a las exigencias del cuidado del medio ambiente, estos procesos se han desarrollado. Dichos procesos son (Aguayo y col., 1996):

1. La oxidación química; ya sea en medio ácido o alcalino; el más usado para minerales refractarios es el método de cloración, existe también el uso

del NITROX que trabaja recuperaciones superiores al 90%(Parga y Carrillo, 1995)

2. Oxidación bioquímica; método para el tratamiento de menas refractarias, que ofrece un cierto grado de selectividad en la oxidación de minerales arsenopiriticos-piriticos, tiene como desventaja el tiempo de retención, pues son tiempos prolongados y alto consumo de energía, desventajas que son de importancia para la aplicación de este método en la industria (Aguayo y col., 1996) (Parga y Carrillo, 1995).

3. Oxidación a presión, con temperaturas altas, en medio ácido o alcalino; tanto las menas como los concentrados pueden procesarse por oxidación a presión sin causar contaminación al medio ambiente debido a emisiones de gases, tiene como ventaja los elevados porcentajes de extracción de oro de los concentrados oxidados, altas recuperaciones de oro de los minerales o concentrados; es selectivo respecto a impurezas tales como antimonio, arsénico, plomo y mercurio; ofrece una gran facilidad de manejo y de tratamiento de las impurezas y, por tanto menor impacto ambiental (Weir y Berezowsky, 1986) (Parga y Carrillo, 1995).

2.3 Recuperación de Te y Au a partir de una solución de cianuración

Los procesos de recuperación tienen la finalidad de remover oro y otros materiales valiosos de soluciones en forma sólida. La recuperación puede lograrse de un amplio rango de soluciones, variando considerablemente la concentración y pureza del metal. Ambas pueden afectar en gran medida la eficiencia de varios procesos de recuperación disponibles.

Antes de la adopción del proceso de absorción del carbono para el tratamiento de lodos de lixiviación y soluciones diluidas a finales de 1970, la precipitación con zinc fue usada exclusivamente para la recuperación directa del oro de soluciones clarificadas de lixiviación. Subsecuentemente, la electrodeposición y la precipitación con zinc fueron usadas para el

tratamiento de soluciones de oro más concentradas producidas por elución de carbono (Marsden y House, 2006).

2.3.1 Precipitación con zinc

La precipitación, o “cementación”, del oro con zinc, fue introducido comercialmente para el tratamiento de soluciones de lixiviación de cianuro en 1890, y subsecuentemente aplicado en la industria. Este proceso, llamado comúnmente como precipitación Merrill-Crowe, ha evolucionado para obtener mayores eficiencias, con recuperación de oro de la solución > 98% y en ocasiones tan altas como 99.5%. El proceso Merrill-Crowe tiene ventajas de costo sobre el proceso de adsorción de carbono y la ventaja de que es más fácil de manejar la capacidad de fluctuación del oro en el grado de alimentación (Marsden y House, 2006).

2.3.2 Electrodeposición

La precipitación por reducción electrolítica, comúnmente conocida como electro-obtención, electrodeposición o electrowining (EW), es una técnica muy extendida en muchos campos y sectores industriales para la recuperación de metales disueltos en soluciones acuosas de manera pura y selectiva, respecto a las impurezas existentes en solución. Su característica principal radica en que el metal ya está en la solución y solamente se trata de recuperarlo depositándolo en el cátodo, mientras el ánodo es esencialmente insoluble. En la actualidad tiene una gran importancia económica, al permitir el beneficio de recursos lixiviables, tanto de oro, como de cobre, plata, etc., cuyo tratamiento por otras vías resultaría económicamente inviable. Aunque la aplicación industrial masiva de la electricidad para la recuperación de metales no ferrosos por electro-obtención (EW) se inició a comienzos del siglo XX, la técnica ha sido estudiada y extendida para aplicarse a otros metales (Domic, 2001)

El inicio de la era de la electrodeposición se puede fechar en el año 1800, año en el que L.V Brugnatelli depositó por primera vez plata, zinc, cobre y oro por

vía electrolítica. La electrodeposición de oro y plata, orientada a fines decorativos, alcanzó su auge en los años de 1840 y 1850.

La electrodeposición de metales se puede definir como un proceso en el que se hace pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en una disolución que contiene los iones metálicos que van a depositar en la superficie de uno de los electrodos (cátodo), como se puede observar en la **Figura 2.3**. Este proceso involucra la formación de una nueva fase del sustrato, lo que implica la participación de una serie de etapas relacionadas con el transporte de materia, la transferencia de carga y la formación de nuevas estructuras cristalinas.

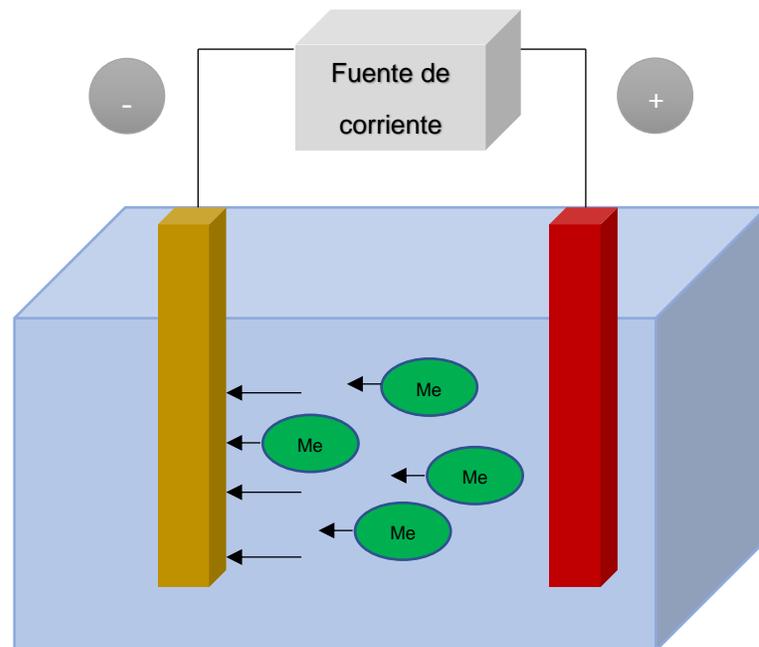


Figura 2.3 Esquema de un proceso de electrodeposición.

En una celda de electrodeposición intervienen muchas variables experimentales que influyen en la eficiencia del proceso y en las propiedades de los depósitos metálicos. Entre ellas destacan la densidad de corriente, la temperatura, el pH, la composición del electrolito, presencia de aditivos, la agitación del electrolito, la disposición y estado superficial de los electrodos.

Estos y muchos más parámetros hacen que el estudio de esta técnica sea complejo (Imaz-Molina, 2013).

El número de parámetros que se pueden variar en un proceso de electrodeposición pueden ser bastantes, por lo que es necesario definir los parámetros tanto del electrolito a estudiar como de la celda a utilizar; una vez definidos, se puede realizar una deposición potencioestática que, con técnicas electroquímicas como la voltametría y cronoamperometría, se puede realizar el análisis de la cinética y del mecanismo de las reacciones de un sistema de interés.

2.3.3 Técnicas de análisis electroquímico

Las técnicas electroquímicas estudian las propiedades eléctricas de una solución de analito cuando forma parte de una celda electroquímica. Estas técnicas son capaces de proporcionar una abundante información sobre las características que describen los sistemas susceptibles de ser tratados con la electroquímica.

Las variables fundamentales en un sistema electroquímico son: intensidad de corriente, potencial y composición del sistema. La aplicación inteligente de estas diversas técnicas electroquímicas tales como cronoamperometría y voltametría lineal y cíclica pueden proporcionar información estequiométrica, velocidad de transferencia de carga interfacial, la velocidad de transferencia de masa, la extensión de la adsorción o quimiosorción y las constantes de velocidad y de equilibrio de reacciones (Skoog y col., 2008).

a) Voltametría

La voltametría comprende un grupo de técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta de corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de

la celda electrolítica. El proceso involucra la electrolisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende la reacción de la especie electroactiva en el electrodo y el mecanismo de transferencia de masa (Ortíz y col., 2006).

En la actualidad existen muchas técnicas voltamétricas que tienen aplicación a diversas áreas de la ciencia y la tecnología; a continuación, se describen algunas de ellas, como la voltametría de barrido lineal y voltametría cíclica la cronoamperometría.(Ortíz y col., 2006)

a1) Voltametría lineal

En la voltametría de barrido lineal se aplica al electrodo de trabajo una función de potencial que varía linealmente con el tiempo, tal como se muestra en la **Figura 2.4**.

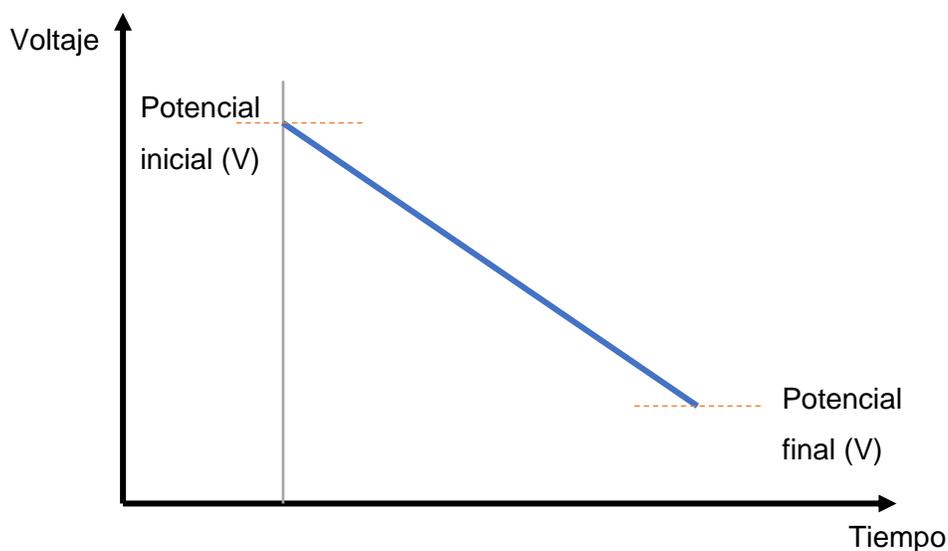


Figura 2.4 Forma de la señal de una voltametría lineal.

En general en un voltamograma lineal típico para una electrolisis en la que hay una reducción de una especie de analito (A) para dar un producto (P) en un electrodo, las señales de respuesta adquieren la forma de una sigmoidea y se denominan ondas volta métricas como las que se observan en la **Figura 2.5**. La corriente limitante (i_l) es proporcional a la concentración del analito y se

usa en el análisis cuantitativo. El potencial de semionda ($E_{1/2}$) se relaciona con el potencial estándar de la semirreacción y a menudo se usa en la identificación los componentes de una solución, ya que ayuda a identificar cualitativamente las especies. El potencial de semionda es el potencial aplicado al cual la corriente i es $i_1/2$.

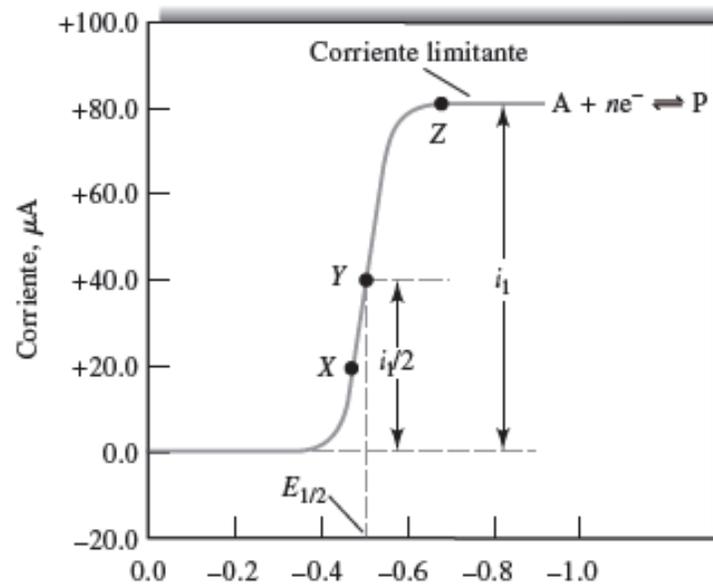


Figura 2.5 Voltamperograma de barrido lineal (Skoog y col., 2008).

La corriente constante que aparece después del aumento de la pendiente se llama corriente limitante (i_1) porque la velocidad a la cual el reactivo puede llegar a la superficie del electrodo por un proceso de transporte de masa limita la corriente y, como se mencionó anteriormente, por lo regular las corrientes limitantes suelen ser directamente proporcionales a la concentración de reactivo. Por tanto, se puede escribir como:

$$i_1 = kC_A$$

Ecuación [2]

Donde:

C_A es la concentración del analito.

k es una constante

La voltimetría de barrido lineal cuantitativa se basa en esta relación.

a2) Voltimetría cíclica

La voltimetría cíclica (VC) es quizás la técnica electroquímica más versátil para el estudio de especies electroactivas, de allí que su uso sea en distintos campos. Este método también es conocido como “espectroscopía electroquímica” debido a que los voltamperogramas que se obtienen son característicos y dan información de las propiedades electroquímicas individuales de los sistemas redox (Flores, 1995).

En la voltimetría cíclica la variación de potencial en un electrodo está provocada por una señal de forma triangular, como se muestra en la **Figura 2.6**. El potencial varía linealmente desde potencial inicial hasta potencial final, cuando llega a dicho valor el sentido se invierte.

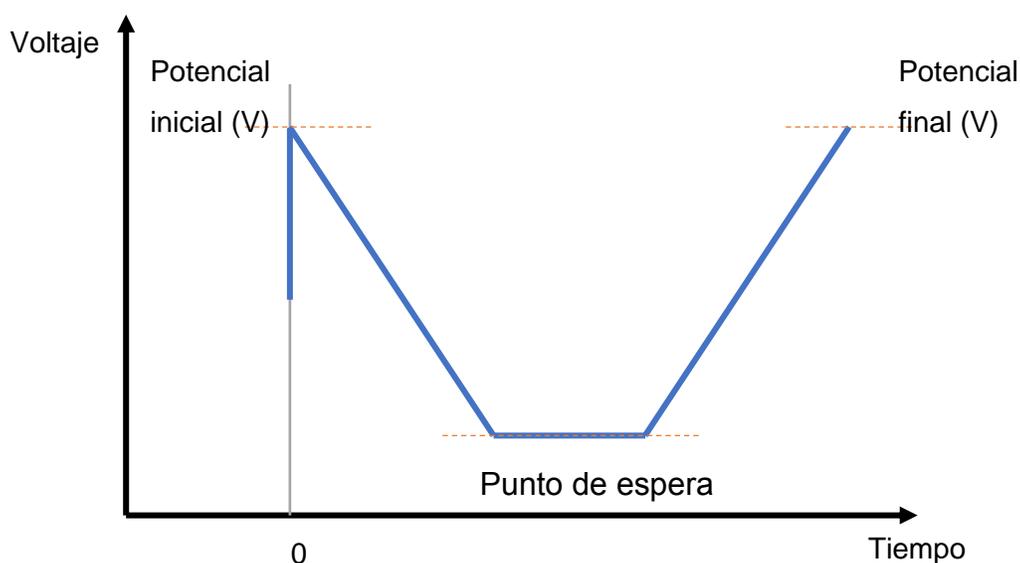


Figura 2.6 Forma de la señal utilizada en voltimetría cíclica.

En el estudio típico de un sistema se acostumbra a obtener voltamperogramas, que son los gráficos en los que se resume la información. Estos muestran la variación de la corriente contra el potencial aplicado. En la **Figura 2.7** se

muestra un voltamperograma cíclico típico, en él se puede observar que al inicio (t_0) la curva de corriente crece formando una onda catódica, la onda llega a un punto máximo el cual es llamado potencial de pico de reducción (E_p^{Red}), después de ese punto máximo la corriente disminuye conforme el potencial aumenta, esto se debe a que la especie electroactiva se va agotando cerca de la superficie del electrodo, cuando se llega la potencial máximo alcanzado (t_1), la corriente disminuye a un valor pequeño, después del potencial máximo el sentido del barrido de potencial de invierte, pero sigue circulando una corriente catódica debido a que el potencial es suficientemente para que la sustancia siga reduciéndose (Flores, 1995).

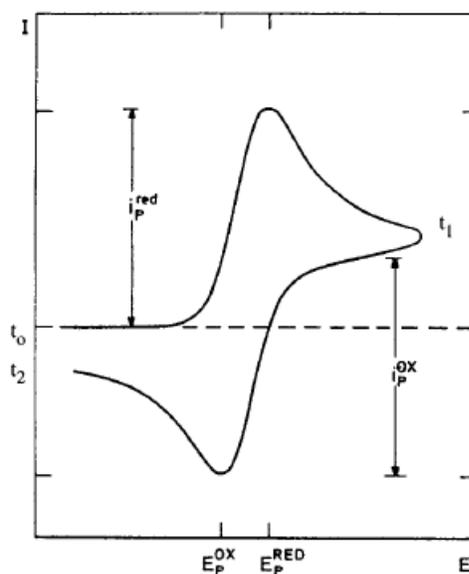


Figura 2.7 Voltamperograma cíclico (Flores, 1995).

Cuando el potencial se vuelve más negativo, la sustancia reducida que rodea el electrodo empieza a oxidarse hasta un punto llamado potencial de pico anódico (E_p^{Ox}) dando como resultado una onda anódica. Conforme la especie reducida se consume, la corriente anódica regresa hacia el valor inicial.

El voltamperograma determina algunos parámetros, uno de ellos es el poder identificar si la reacción es reversible o no, para determinarlo es necesario

medir los valores de corriente de pico catódico (i_p^{red}) y la corriente del pico anódico (i_p^{ox}), si éstos son iguales la reacción es reversible (Flores, 1995).

b) Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica que depende del tiempo donde una onda de potencial cuadrada es aplicada al electrodo de trabajo. La corriente del electrodo es medida como una función del tiempo y fluctúa de acuerdo a la difusión de un analito desde la solución en masa hacia la superficie del electrodo. La cronoamperometría puede usarse para medir la dependencia de corriente-tiempo para el proceso de difusión controlada que ocurre en un electrodo. Esto varía según la concentración del analito (Guy y Walker, 2016). La forma de onda usada en cronoamperometría se muestra en la **Figura 2.8**.

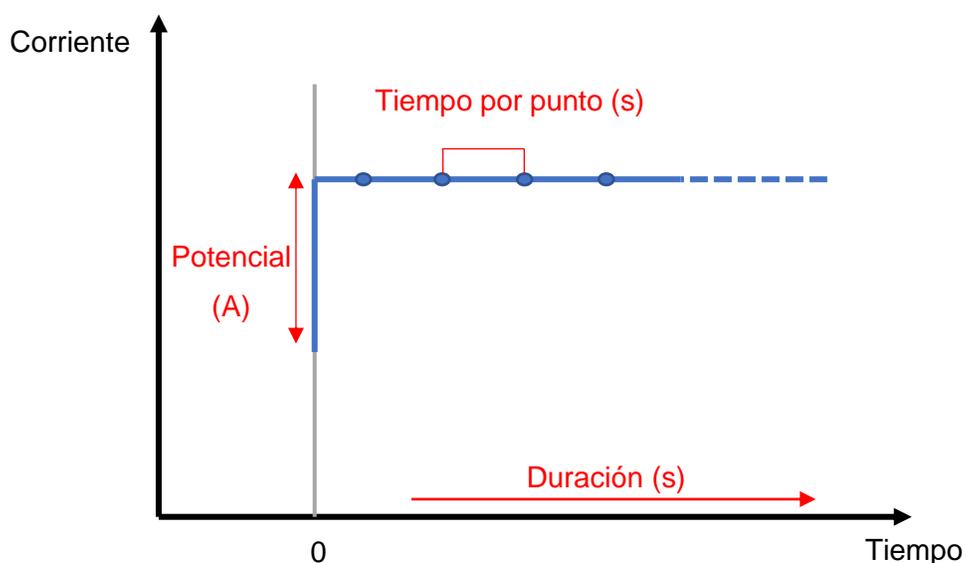


Figura 2.8 Forma de onda utilizada en cronoamperometría.

Como con la voltametría cíclica, esta técnica se lleva a cabo con un electrodo estacionario en una solución en reposo inicialmente en un circuito abierto o en un potencial determinado, donde el analito no sufre ninguna reacción electroquímica. Luego el potencial se incrementa hasta un punto más allá del necesario para que el analito se oxide o se reduzca electroquímicamente. En

este punto la concentración en la superficie se convierte efectivamente cero. El resultado de la dependencia de corriente-tiempo es monitoreado y mostrado como un perfil típico, tal como el de **Figura 2.9**. La forma de este puede ser explicado por los cambios en la concentración del analito de manera similar a la descrita para la voltametría cíclica. La forma característica del cronoamperograma resultante puede ser representado por la ecuación de Cottrell (**Ecuación [3]**):

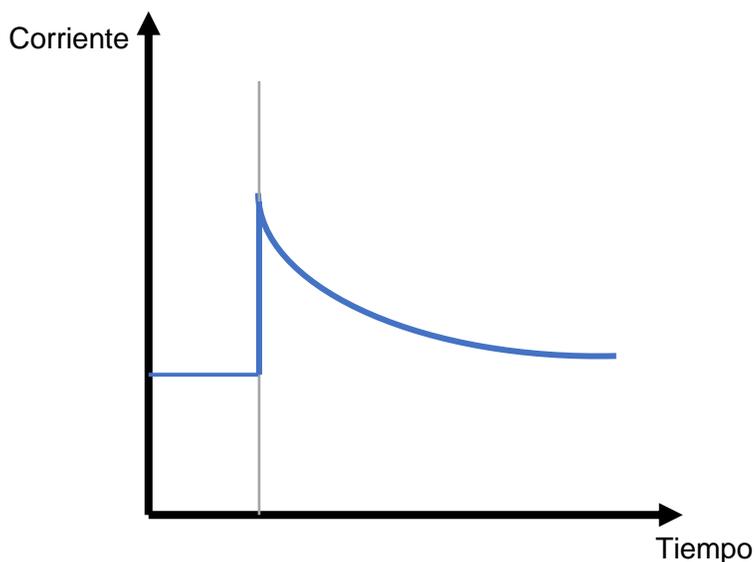


Figura 2.9 Perfil típico de una cronoamperometría.

$$i_t = \frac{nFAC^*D^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{Ecuación [3]}$$

Donde: n son los moles de electrones envueltos en la reacción, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo (cm^2), C es la concentración del analito en la solución madre (mol/dm^3), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), t es el tiempo (s), i puede ser proporcional a $t^{-1/2}$ (Honeychurch, 2012)

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Las soluciones con telurio utilizadas se prepararon a partir de dióxido de telurio (TeO_2) y cianuro de sodio (NaCN); el ajuste del pH se realizó mediante la adición de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico. Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico marca Sigma Aldrich. En los análisis en los que fue necesaria la adición de Au disuelto, éste se obtuvo a partir de solución estándar de Au disuelto en ácido nítrico.

3.2 Estudio electroquímico

El objetivo de realizar un estudio electroquímico es conocer el comportamiento del oro, telurio y cianuro en solución y el efecto de la interacción entre ellos sobre el potencial de reducción. Para este fin, se emplearon las técnicas de voltametría cíclica, voltametría lineal y cronoamperometría.

3.2.1 Equipo experimental

En la **Figura 3.1** se presenta la celda que se utilizó para realizar el estudio electroquímico. Esta celda está equipada con tres electrodos: un electrodo de trabajo de acero inoxidable 430 con un área de 0.7125 cm^2 , una barra de grafito de alta pureza empleada como contra electrodo (Alfa-Aesar) y un electrodo de Calomel saturado en KCl (ECS) utilizado como electrodo de referencia, sumergido en un capilar de Luggin. El volumen de la celda empleada es de 100 mL, y se conectó a un potencióstato/galvanostato VersaSTAT 3. El análisis de la información se realizó mediante el software VersaStudio®.

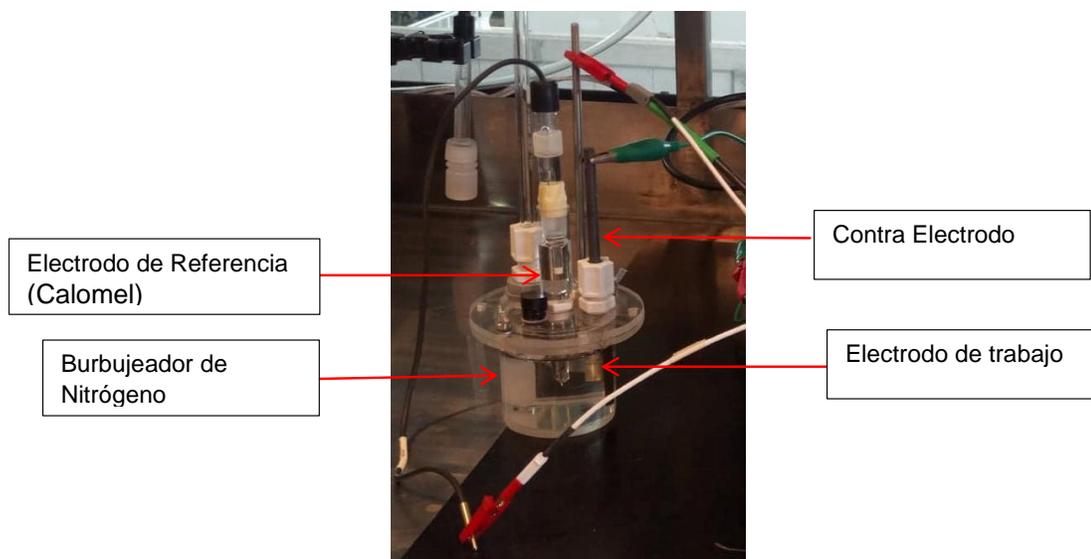


Figura 3.1 Celda utilizada en el estudio electroquímico.

El esquema del equipo experimental utilizado para los estudios termodinámicos se presenta en la **Figura 3.2**, en el se representa la celda electroquímica descrita en la **Figura 3.1** sobre una parrilla de agitación. El equipo se completa con el potenciostato y con un burbujeador conectado a un tanque de gas nitrógeno, el cual se introdujo a la celda para desoxygenar la solución y evitar la interferencia del O_2 disuelto sobre las reacciones de reducción de interés.

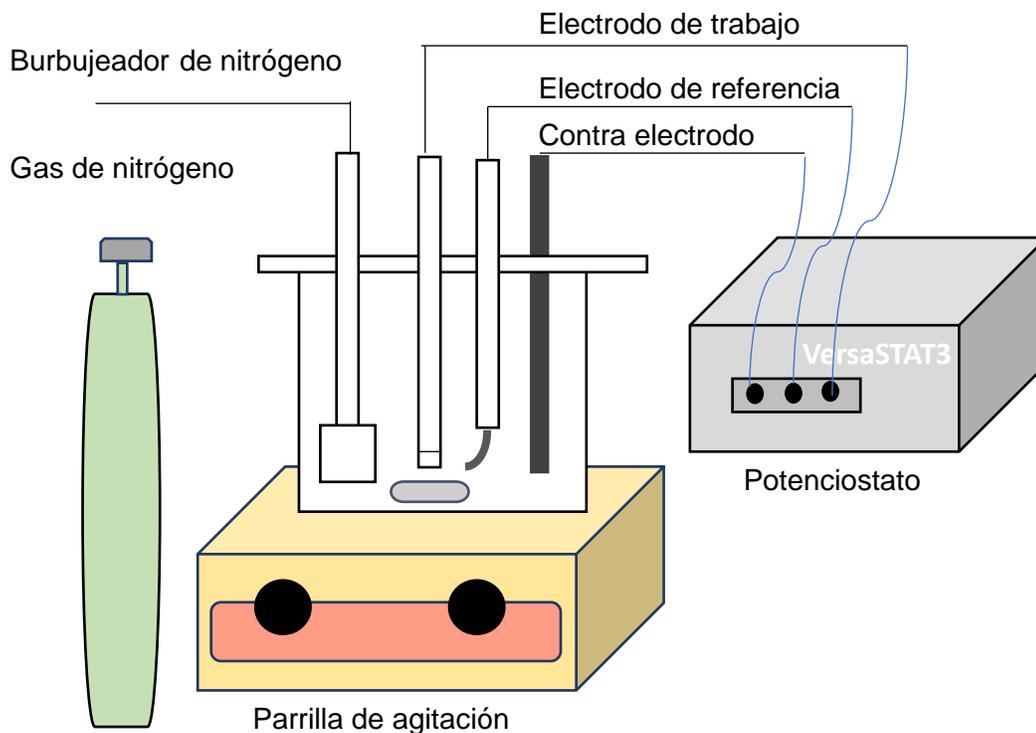


Figura 3.2 Esquema del equipo utilizado para pruebas electroquímicas.

3.2.2 Procedimiento

Una vez preparada la solución con la concentración de metales en solución necesaria, se transfirieron 100 mL a la celda y se realizó el ajuste del pH (con adiciones de NaOH y/o H₂SO₄); después la solución se desoxigenó mediante la adición de N₂, durante 10 minutos. Posterior la desoxigenación, se colocaron los electrodos y se conectaron al potenciostato para realizar el análisis. Antes de cada prueba se renovó la superficie del electrodo de trabajo mediante un desbaste con una lija #600 y un lavado con agua desionizada.

Todas las pruebas se efectuaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Las variables a considerar fueron: la concentración de los metales en solución, el pH y la velocidad de barrido. En la **Tabla I** se resumen las condiciones a las que se realizaron las voltametrías. En las pruebas de la 1 a

la 3, se utilizó una velocidad de barrido de 20 mV/s como lo indica Solís (2017) y Narvaez (2010).

Tabla I. Condiciones a las que se realizó la técnica de voltametría.

Núm.	Sistema	Concentración (ppm)			pH	Velocidad mV/s
		Au	Te	CN		
1	Te-H ₂ O		500		10,11,12,13	20
2	Au-H ₂ O	50			13	20
3	Te-CN-H ₂ O		500	10,20,50,100,150,200	13	20
4	Au-CN-H ₂ O	50		20	13	10,20 y 40
5	Au-Te-CN-H ₂ O	50	500	20	13	10,20 y 40

Dentro del estudio electroquímico se utilizó la técnica de cronoamperometría; las concentraciones utilizadas se describen en la **Tabla II**, el estudio se realizó durante 300 segundos y utilizando los potenciales de -0.9,-1.0,-1,1, -1.2,-1.3,-1.4,-1.5 V.

Tabla II. Concentraciones de las soluciones analizadas con la técnica de cronoamperometría, temperatura ambiente, presión atmosférica y pH=13.

Núm.	Sistema	Concentración (ppm)		
		Au	Te	CN
1	Te-H ₂ O		500	
2	Te-CN-H ₂ O		500	20
3	Au-Te-CN-H ₂ O	50	500	20

3.2 Electrodeposición masiva

El objetivo de emplear la electrodeposición es estudiar dicha técnica para la recuperación de los metales de interés (Au y Te) disueltos en una solución de cianuro, analizando algunas condiciones para depositar los metales en el cátodo. A continuación, se describen las condiciones a las que se realizó la electrodeposición masiva y el equipo experimental que se utilizó.

3.3.1 Equipo experimental

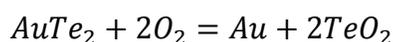
En la **Figura 3.3** se muestra una fotografía del equipo utilizado para el estudio de la técnica de electrodeposición masiva a nivel laboratorio para la recuperación de Au y Te en solución. En el esquema se observan los electrodos (ánodo y cátodo) utilizados para la experimentación; los cuales se construyeron a partir de placas delgadas de acero inoxidable 316, con dimensiones de 3 cm por 6 cm y un área expuesta controlada de 1 y 4 cm². La separación entre los electrodos fue de 1 y 5 cm. La celda utilizada tiene un volumen de 100 mL y la fuente de poder con la que se suministró la corriente es marca Tektronix modelo PWS4305.



Figura 3.3 Fuente de poder y celda utilizada para la electrodeposición masiva.

3.3.2 Procedimiento

Las soluciones se prepararon con una relación molar Au 1:2 Te y Au 1:4 CN, que expresadas en partes por millón, la concentración fue de 100 ppm de Au, 129.56 ppm de telurio y 52.8 ppm de CN⁻, estas concentraciones se emplearon de acuerdo a los descrito por las **Ecuaciones [4] y [5]**:



Ecuación [4]



La **Ecuación [6]** indica que la concentración de telurio es dos veces mayor que la del oro, en tanto que la concentración de cianuro también debe ser mayor dos veces que la concentración de oro, pues son necesario 8 moles de NaCN por 4 de Au (**Ecuación [7]**). No obstante, para garantizar que la reacción ocurra se añadió cianuro en exceso (4 moles de cianuro por 1 mol de oro).

Las pruebas se realizaron a pH 12, temperatura ambiente y presión atmosférica. Se colocaron los electrodos dentro de la celda a una distancia de 5 o 1 cm (según la prueba correspondiente) y se conectaron a la fuente de poder. Se colocó la solución en la celda y se procedió a poner en función la fuente de poder durante 3 o 5 horas. Al terminar la prueba, la solución se filtró y los sólidos generados se prepararon para su caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). En la **Tabla III** se resumen las condiciones que se usaron para las pruebas de electrodeposición masiva. Una prueba se realizó con agitación magnética, para analizar el efecto de esta en la recuperación de oro.

Tabla III. Resumen de las condiciones en las pruebas de electrodeposición masiva a pH 12 y $T=25^\circ$.

Núm. de prueba	Sistema	Tiempo (Horas)	Área (cm ²)	Potencial (V)	Distancia (cm)	Agitación
1	Au-CN	3	1	3	5	No
2	Au-CN	3	1	3	5	Si
3	Au-Te-CN	3	1	3	5	No
4	Au-Te-CN	5	1	3	5	No
5	Au-Te-CN	5	4	2.5	1	No
6	Au-Te-CN	5	4	3	1	No
7	Au-Te-Se-CN	5	4	3	1	No
8	Au-Te-CN	24	4	3	1	No

4.3.3 Análisis de los productos de reacción

Al finalizar la electrodeposición masiva la solución fue analizada mediante espectroscopía de absorción atómica (AA) en un equipo marca Varian Spectra

220/FS, para conocer la concentración de Au y Te en solución y calcular el porcentaje de recuperación de cada metal. En cuanto a los depósitos obtenidos, estos fueron analizados por la técnica de MEB con un equipo marca Jeol, modelo JSM7800FPRIME, para obtener información morfológica y de composición química de los metales depositados.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se describen los resultados obtenidos como parte de la investigación. En el primer apartado se presenta la modelación termodinámica, la cual se realizó con el objetivo de conocer los aspectos termodinámicos de las reacciones de reducción de los metales de interés para lo que se elaboraron diagramas de distribución de especies y de Eh-pH. Después se obtuvieron los resultados del estudio electroquímico, el cual se realizó con el objetivo de conocer los potenciales de reducción y la cinética de reacción de los metales en solución. Finalmente, se presentan los resultados de la electrodeposición masiva a escala laboratorio, llevada a cabo para evaluar el uso de esta técnica para la recuperación de los metales de interés a partir de una solución cianurada con oro y telurio disueltos.

4.1 Modelación termodinámica

La elaboración de modelos termodinámicos permite conocer las condiciones en las cuales se presentan los elementos de importancia de algún sistema de estudio. La modelación realizada en esta investigación permitió explorar la viabilidad del proceso de electrodeposición. Por ejemplo, se obtuvieron indicios sobre las especies presentes en los diferentes valores de pH y los potenciales necesarios para cambiar el estado de oxidación de los elementos de interés. A continuación, se presentan los resultados de la modelación realizada a los diferentes sistemas a investigar en el presente proyecto, los diagramas se elaboraron con el software HSC 6.1 e Hydra-Medusa.

4.1.1 Efecto del pH sobre la especiación del cianuro

En el proceso de cianuración las soluciones deben tener un pH alcalino, ya que el CN^- es estable en un rango de pH comprendido entre 10 y 14, como se observa en el diagrama de distribución de especies que se presenta en la

Figura 4.1. Si el pH es menor a 10, ocurre la formación de $\text{HCN}_{(ac)}$, el cual tiende a volatilizarse, con la consecuente pérdida del cianuro libre en solución y la formación de un gas tóxico.

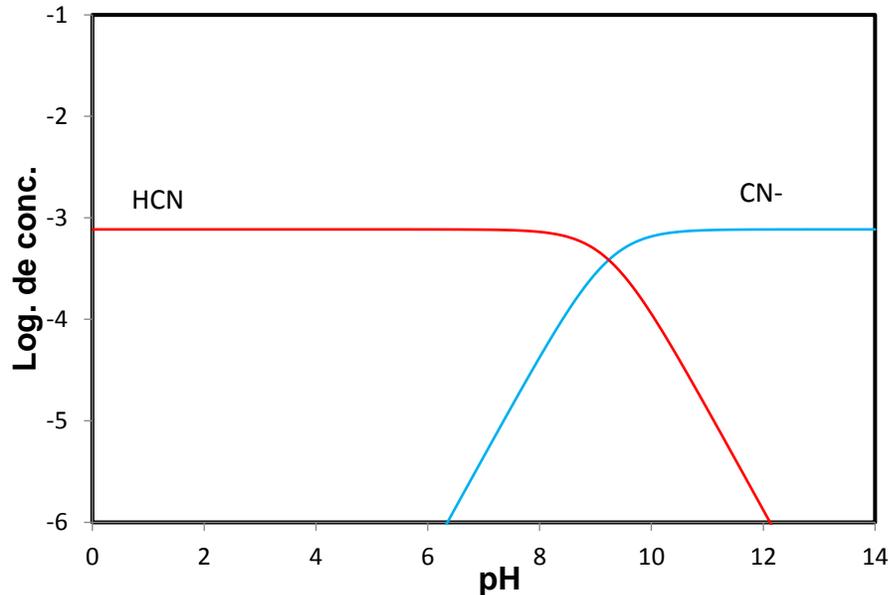


Figura 4.1 Diagrama de distribución de especies del CN en función del pH, $[\text{CN}^-]_i = 7.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, software HSC 6.1.

4.1.2 Efecto del pH sobre la especiación del Te(IV)

En relación a la especiación de Te(IV), un aspecto importante a considerar es que a pH menor a 8 ocurre la precipitación de $\text{TeO}_{2(s)}$, como se observa en el diagrama de distribución de especies que se muestra en la **Figura 4.2**. La precipitación de $\text{TeO}_{2(s)}$ es indeseable, considerando que se busca recuperarlo como Te elemental; en este diagrama se observa que en un rango entre pH 1 y 7 la especie que predomina es el $\text{TeO}_{2(s)}$, el cual es sólido, lo cual sugiere que la experimentación debe de realizarse a un pH mayor a 7.5; en donde predominan las especies TeO_3^{2-} y HTeO_3^- , las cuales son especies iónicas, por lo que son idóneas para la recuperación por electrólisis. En el rango de pH ácido que va de 0 a 1 también existe la especie iónica H_3TeO_3^- , pero, como se mencionó anteriormente, el sistema de estudio proviene del proceso de cianuración, por lo que el medio ácido debe evitarse para no generar HCN.

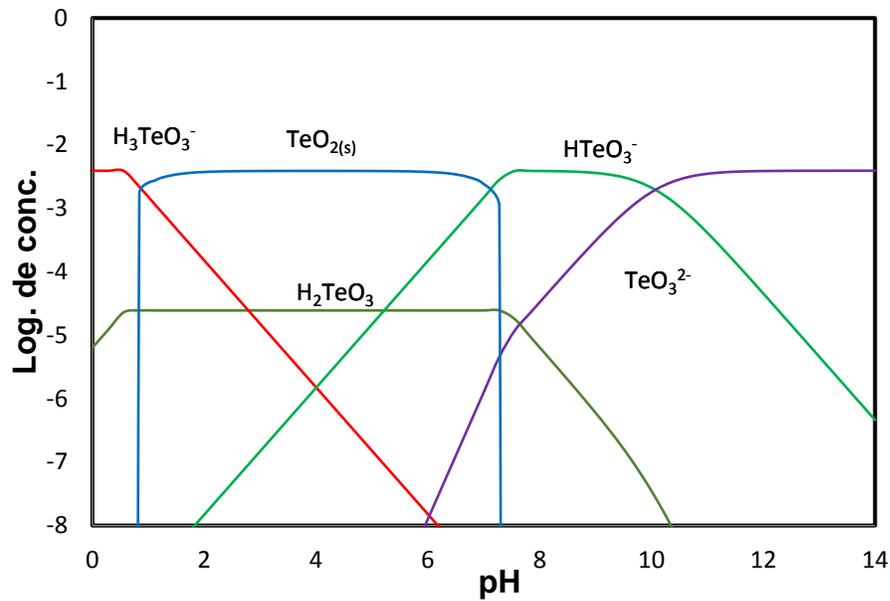


Figura 4.2 Diagrama de distribución de especies del Te(IV), $[Te]_T = 3.9 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C, software HSC 6.1.

4.1.3 Diagramas Eh-pH

Los diagramas Eh-pH muestran el área de estabilidad termodinámica de distintas especies en solución. Esta área está en función del pH y del potencial electroquímico (Eh). Para conocer las especies estables de los metales de interés se elaboraron los diagramas Eh-pH correspondientes.

El diagrama Eh-pH para el sistema Au-H₂O se presenta en la **Figura 4.3**. En la figura se observa que el oro no forma compuestos iónicos en ningún valor de pH. Sin embargo, en presencia del cianuro sí forma compuestos iónicos, como se puede ver en el diagrama que se presenta en la **Figura 4.4**, en el se muestra que el complejo $Au(CN)_2^-$ es estable prácticamente en todo el rango de pH, por lo que sí es posible disolver oro en presencia de cianuro.

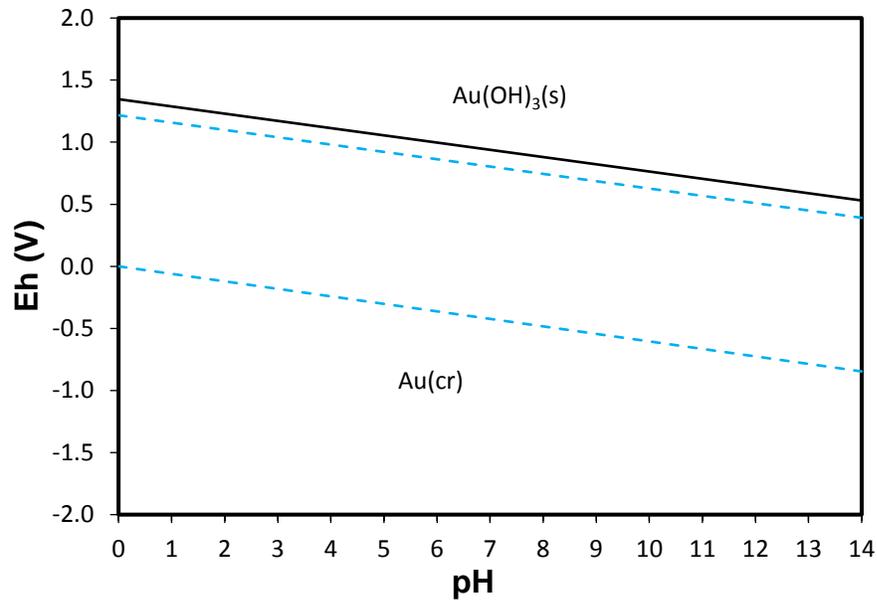


Figura 4.3 Diagrama Eh-pH para el sistema Au-H₂O, $[Au]_T=2.538 \times 10^{-4}$ mol/L, $T=25$ °C, software Hydra-Medusa.

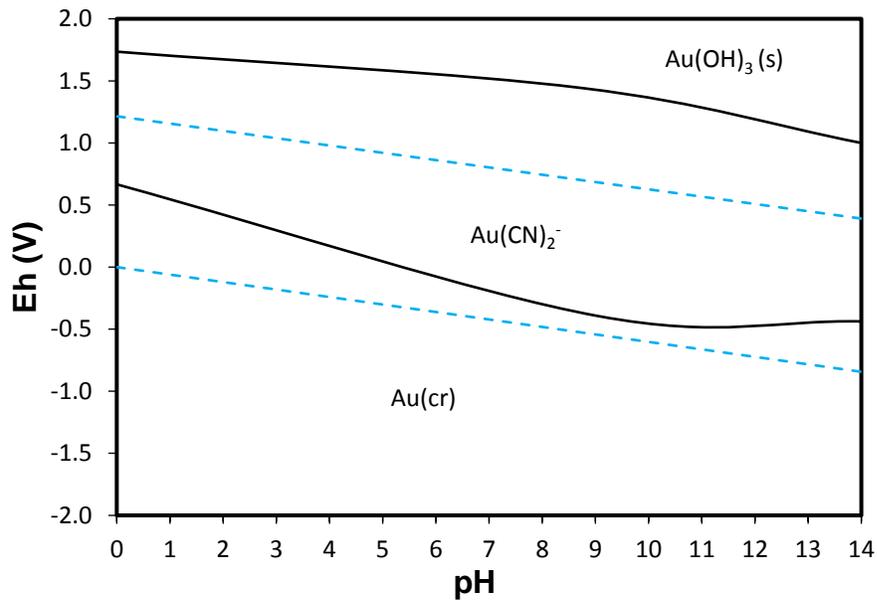


Figura 4.4 Diagrama Eh-pH para el sistema Au-CN-H₂O $[Au]_T=2.538 \times 10^{-4}$ mol/L, $[CN]_T=7.7 \times 10^{-4}$ mol/L; $T=25$ °C, software Hydra-Medusa.

El diagrama Eh-pH del sistema Te-H₂O se presenta en la **Figura 4.5**. No se consideró la adición de cianuro libre debido a que no forman complejos

estables con el Te (Marsden y House, 2006). Es importante mencionar que las especies iónicas HTeO_3^- y TeO_3^{2-} que forma el Te(IV) son las más estables. En el diagrama se muestra que en los valores de pH cercanos al neutro el Te(IV) forma el compuesto sólido TeO_2 , por lo que la electrodeposición de Te deberá llevarse a cabo en condiciones alcalinas, en un rango de pH de 8 a 14 o bien, muy ácidas en pH's menores de 1. Adicionalmente, se debe considerar que el CN^- es estable a valores de pH > 10 , como se vio previamente en la **Figura 4.1**, por lo que el desarrollo del proceso en condiciones ácidas se descarta.

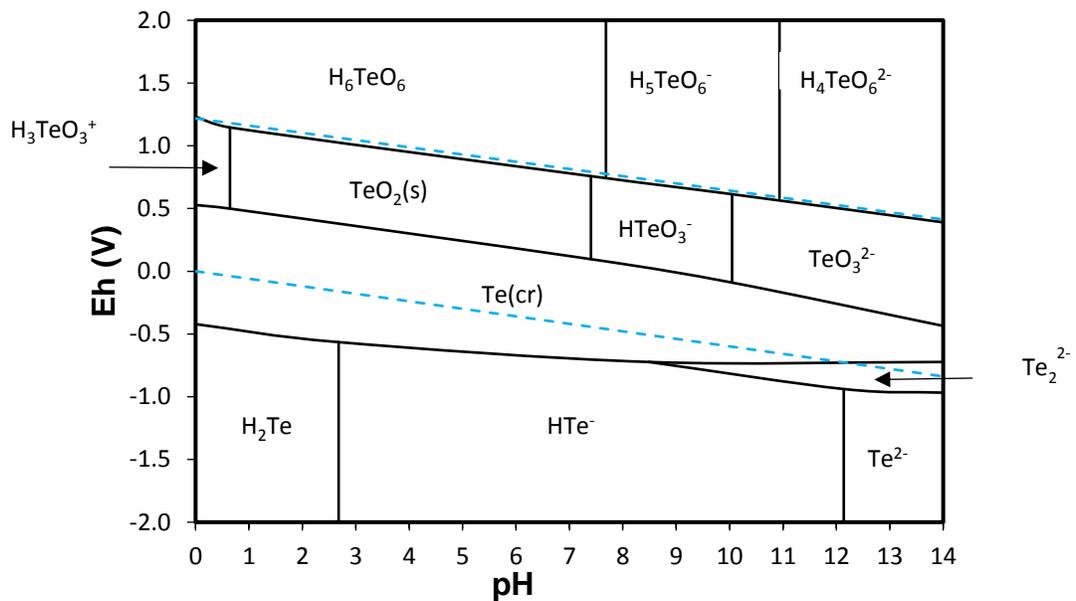


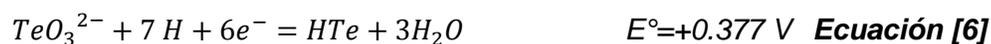
Figura 4.5 Diagramas Eh-pH para el sistema Te- H_2O $[\text{Te(IV)}]_T=3.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, software Hydra-Medusa.

Con base en la modelación termodinámica realizada se establecieron algunas condiciones para efectuar los estudios electroquímicos para el análisis de la reducción de los metales de interés. Los rangos de pH a los cuales se sugiere realizar los estudios son de 10 a 14, puesto que el CN^- en pH's menores se volatiliza generando un gas tóxico ($\text{HCN}_{(g)}$); el $\text{TeO}_{2(s)}$ predomina en un rango de 1 a 7 y se requiere recuperar Te en forma elemental, y los compuestos iónicos de Te(IV) prevalecen en pH mayores a 8. Por las dos condiciones

anteriores es que se establece que la recuperación de los metales deberá realizarse en pH alcalino, en concreto, de 10 a 14.

4.1.4 Potenciales de reducción teóricos

El potencial de reducción es la tendencia de los elementos en una reacción de reducción-oxidación en una celda electrolítica a ganar electrones. Teóricamente la reducción de Te(IV) y Au (CN)_2^- tiene potenciales de media celda distintos. A continuación, se reportan las reacciones de estudio y los potenciales de reducción de media celda, los cuales fueron obtenidos mediante el software HSC 6.1.



Los potenciales de reducción teóricos de ambos metales son distintos lo que sugiere que podría llevarse a cabo la recuperación selectiva.

4.2 Análisis electroquímico

Como se mencionó en el Capítulo 3, los análisis electroquímicos permiten estudiar las propiedades eléctricas de metales en solución. Por ejemplo, las voltametrías indican, entre otras cosas, el potencial al cual ocurre la reducción de los metales en solución y las cronoamperometrías revelan información para describir el proceso de difusión que ocurre en un electrodo. A continuación, se presentan los resultados del análisis electroquímico de las técnicas antes mencionadas.

4.2.1 Potenciales de reducción

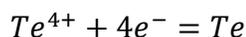
En este apartado se presentan los resultados de las pruebas electroquímicas realizadas a diferente pH y a temperatura ambiente. Primero se analizaron de manera individual los metales en solución para encontrar su potencial de reducción. Posteriormente, se estudió el efecto del cianuro sobre la reducción

de estos metales. Finalmente se analizó el sistema con ambos metales en solución y CN^- (Au-Te-CN- H_2O).

El orden de presentación de los resultados obtenidos es el siguiente:

1. Efecto del pH sobre la reacción de reducción del telurio (IV) a telurio elemental.
2. Reducción de Au en H_2O a pH alcalino.
3. Efecto de la concentración de CN^- en la reducción de telurio (IV) a telurio elemental.
4. Reducción de Au en el sistema Au-CN- H_2O .
5. Efecto de la velocidad de barrido en el sistema Au-Te-CN- H_2O .

En la **Figura 4.6** se muestran los resultados de la prueba realizada al sistema Te- H_2O para estudiar el efecto del pH sobre la reacción de reducción de Te(IV) a Te elemental y así determinar una de las condiciones óptimas para la reducción del Te(IV) a telurio elemental, como se observa en la **Ecuación [8]**, con un potencial de reducción estándar $E^\circ=0.568$ V.



Ecuación [8]

Primero se realizó la medición del potencial de circuito abierto (OC) y se encontró que este es de -0.425 mV vs ECS. Este valor se tomó como referencia para fijar el potencial al cual iniciar la voltametría cíclica, la cual se realizó desde el potencial OC hasta -1.5 V vs ECS. Como se muestra en la **Figura 4.6**, el pico que indica la reacción de reducción del Te(IV) a pH 13 se localiza en un potencial de -1.05 V vs ECS. También se observa que a medida que se disminuye el pH ocurre un desplazamiento en el potencial al que se lleva a cabo la reacción de reducción, así como una ligera disminución en el valor de la corriente alcanzada. Por ejemplo, a pH 10 el pico de reducción ocurre a un potencial de -1.18 V y una corriente de -0.967 mA por lo que luce menos definido que el de pH 13. Cabe señalar que no se realizaron pruebas a pH menores a 10 debido a que el Te(IV) precipita formando TeO_2 , como se observa en el diagrama de la **Figura 4.2**.

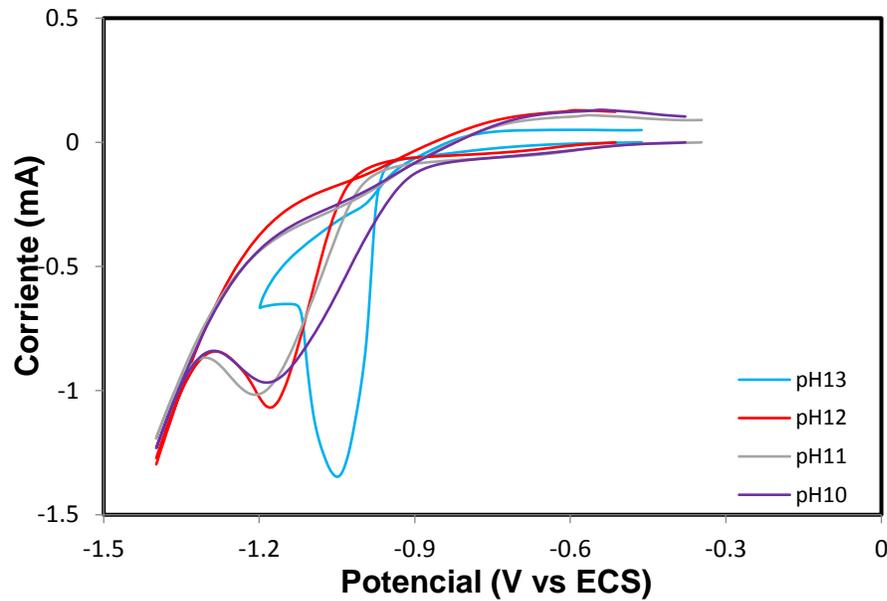


Figura 4.6 Efecto del pH en la reducción de Teluro (IV) a Teluro elemental. Concentración de Teluro 500 ppm, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidad de barrido=20 mV/s.

La **Figura 4.7** muestra el resultado de analizar la reducción del Au en un sistema Au-H₂O con una concentración de 50 ppm, pH 13, con una velocidad de barrido de 20 mV/s. En la figura se puede observar que el pico de reducción del oro se encuentra alrededor de -0.93 V vs ECS. La **Figura 4.8** muestra una curva típica que describe la reducción de Au, puesto que la curva se comporta de una manera similar a lo que reportan los autores Marsden y House (2006) en la **Figura 4.7**, lo que indica que la reducción se lleva a cabo, además que durante la experimentación se puede observar la aparición de una película de tonalidad amarilla, lo que sugiere la presencia de Au sobre el electrodo de trabajo.

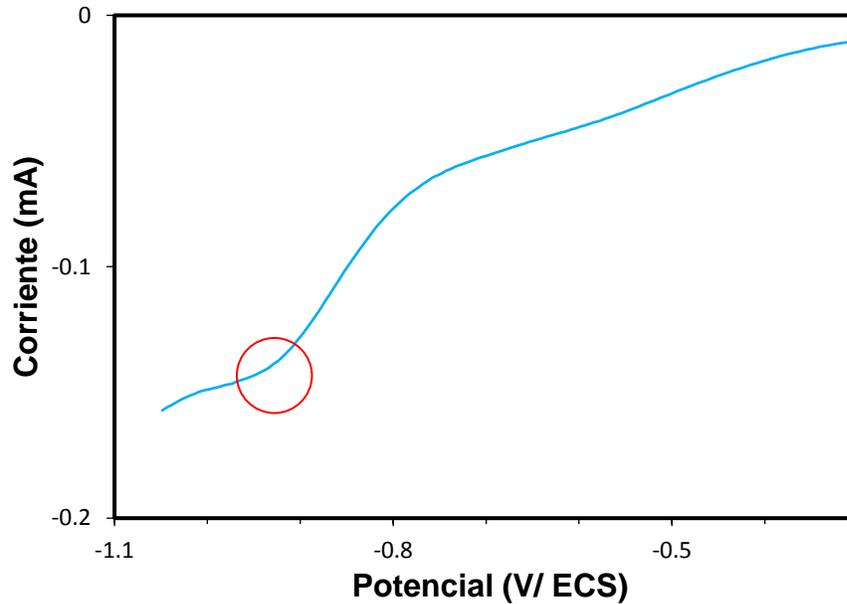


Figura 4.7 Reducción de Au en presencia de H₂O. Concentración de Au= 50 ppm, pH 13, T=25°C, velocidad de barrido 20 mV/s.

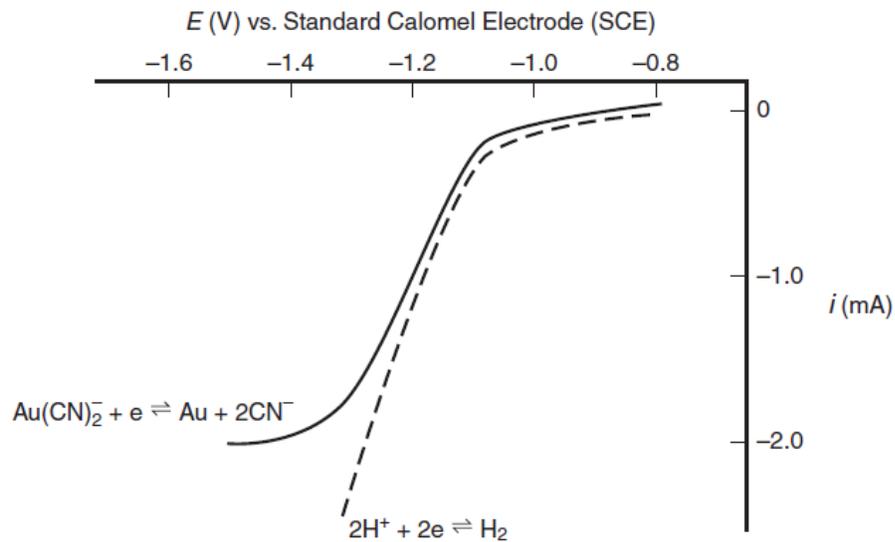


Figura 4.8 Forma general de una curva de potencial-corriente para una depositación de oro de una solución de cianuración (Marsden y House, 2006).

Como se describió en la **Figura 4.6**, la reacción de reducción del Te(IV) realizada a pH 13 presenta un pico más intenso, por lo que se tomó este valor

de pH como punto de partida para evaluar el efecto de la presencia de CN^- sobre la reducción de Te.

En la **Figura 4.9** se muestran los resultados de los experimentos donde se analizó el sistema Te-CN- H_2O a pH 13, evaluando distintas concentraciones de cianuro. Se observa que con baja concentración de CN^- (10 ppm y 20 ppm), el pico que describe la reacción de reducción del Te es definido en un voltaje de entre -1.15 y -1.08 V vs ECS, muy parecido al pico que se forma en total ausencia de cianuro **Figura 4.6**. Con una concentración de 50 ppm de cianuro, la intensidad del pico de reducción del Te disminuye drásticamente, y a medida que se continúa incrementando la concentración de CN^- (100, 150 y 200 ppm) este pico no se presenta, lo que no implica que la reacción no ocurra, puesto que se observa que depósitos de teluro se adhieren sobre la superficie del electrodo de trabajo.

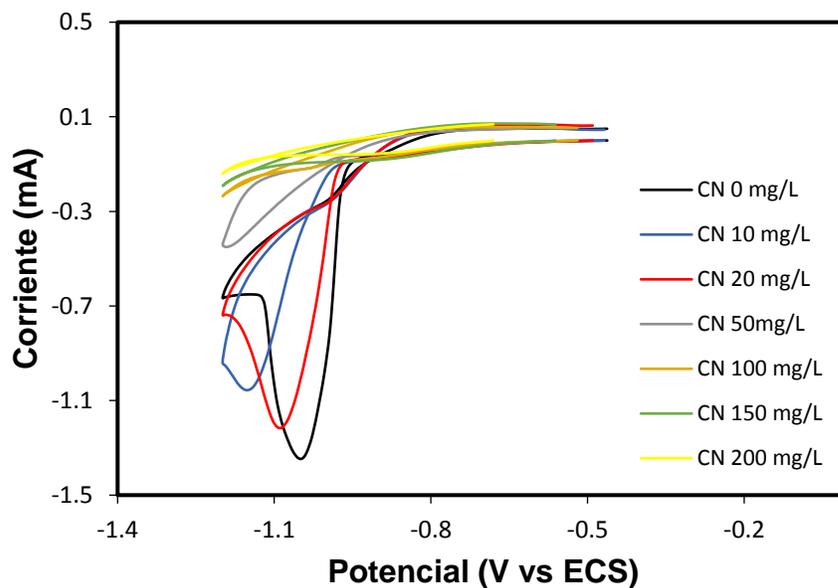


Figura 4.9 Efecto de la concentración de CN^- en la reducción de teluro (IV) a teluro elemental. Concentración de Teluro=500 ppm, $T=25^\circ\text{C}$, velocidad de barrido=20 mV/s, pH=13.

De acuerdo con lo observado en la **Figura 4.9**, cuando se tiene cianuro en solución, este afecta la visualización del pico que describe la reacción de

reducción del Te(IV) durante el análisis de voltametría. Sin embargo, la reacción de reducción si ocurre, por lo que es importante el estudio de la reacción a bajas concentraciones de CN^- para conocer el rango de voltaje en la que ocurre esta reacción de reducción.

Una vez que se ha encontrado que la presencia de CN^- interfiere sobre la visualización de pico de reducción de un elemento metálico en solución se procedió a estudiar la reducción del Au a partir de una solución con oro y cianuro en solución. Se emplearon distintas velocidades de barrido para conocer el comportamiento del sistema y realizar el comparativo contra una solución conteniendo Au y Te, cuyo análisis se presenta más adelante. Es importante mencionar que debido a su alta estabilidad termodinámica, el oro y el cianuro en solución tienden a formar el complejo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Los resultados de la prueba se muestran en la **Figura 4.10**, en donde se puede apreciar que ocurre la formación de una curva típica de la electrodeposición de Au a partir del complejo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, de manera similar a lo observado en la **Figura 4.8**, Marsden y House (2006), aunque los autores no reportan la velocidad de barrido utilizada. En la **Figura 4.10** se analizó la reducción de oro con cianuro en solución a distintas velocidades de barrido (10, 20 y 40 mV/s) y las curvas se asemejan a las reportadas por Marsden y House (2006). En la figura se muestran una flecha en cada curva, estas flechas indican el potencial de reducción y se observa que estas se desplazan hacia potenciales negativos conforme la velocidad de barrido aumenta, por lo que el potencial de reducción varía de acuerdo a la velocidad de barrido utilizada.

En la **Figura 4.10** también se observa que los potenciales de reducción de oro rondan en valores de -0.8 y -0.9 V vs ECS. En el estudio realizado por Reyes Cruz y col. (2002) se encontró un potencial de -1600 mV vs SCE para la reducción de oro bajo distintas condiciones, como pH=10 y una solución de cianuración de oro con concentración de 10^{-4} M $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y 0.5 M CN^- ; mientras que Barbosa y col. (2001) encontraron que utilizando una concentración de $[\text{kCN}] = 0.03$ mol/L y una velocidad de barrido de 0.01 V/s. la reducción de oro

ocurre cerca de -1.1 V vs ECS con concentraciones de $[Au]= 0.01$ mol/L y que cuando se disminuye la concentración de oro a $[Au]= 0.005$ mol/L el potencial de reducción es de -0.9 V.

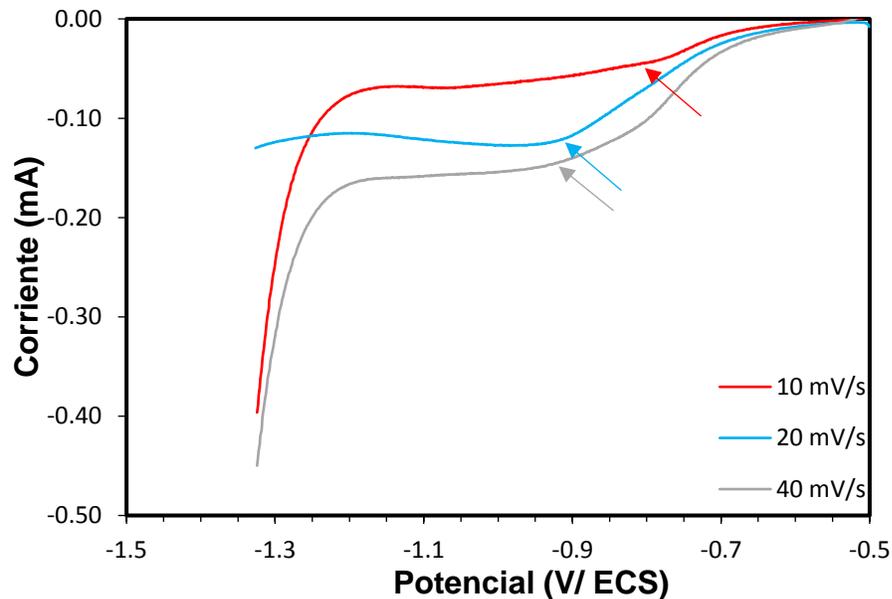


Figura 4.10 Efecto de la velocidad de barrido sobre la reducción del Au, $Au=50$ ppm y $CN=20$ ppm, $T=25^{\circ}C$.

Finalmente, se analizó una solución con la misma proporción molar de oro y cianuro ($Au=50$ ppm, $CN=20$ ppm), incrementando la concentración de telurio a 500 ppm. Los resultados de este análisis se muestran en la **Figura 4.11**, en la cual se observa que ocurre la reacción de reducción de los metales a diferentes valores de potencial; la deposición del Au se aprecia que se lleva a cabo en un voltaje cercano a -0.9 V vs ECS, en región de potencial cercana a la observada cuando el proceso se realizó en ausencia de Te (**Figura 4.10**). En tanto que la reducción del telurio se registra a un potencial cercano a -1.2 V vs ECS, similar al potencial registrado para la misma reacción en ausencia de Au y CN^{-} (**Figura 4.6**).

En el recuadro de la **Figura 4.11** se observan los picos de densidad de corriente (J_p) graficados en contra de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) (Southampton electrochemistry, 1985). La relación entre J_p y $v^{1/2}$

no muestra una variación lineal, lo que sugiere que el proceso no es puramente difusional puesto que, para que un proceso sea controlado por la difusión es necesario que los picos de corriente sean proporcionales a la raíz cuadrada de la velocidad de polarización como lo menciona Sánchez Muñoz y col. (2018) en su estudio cronoampérométrico de la transferencia de triazinas a través de la interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles.

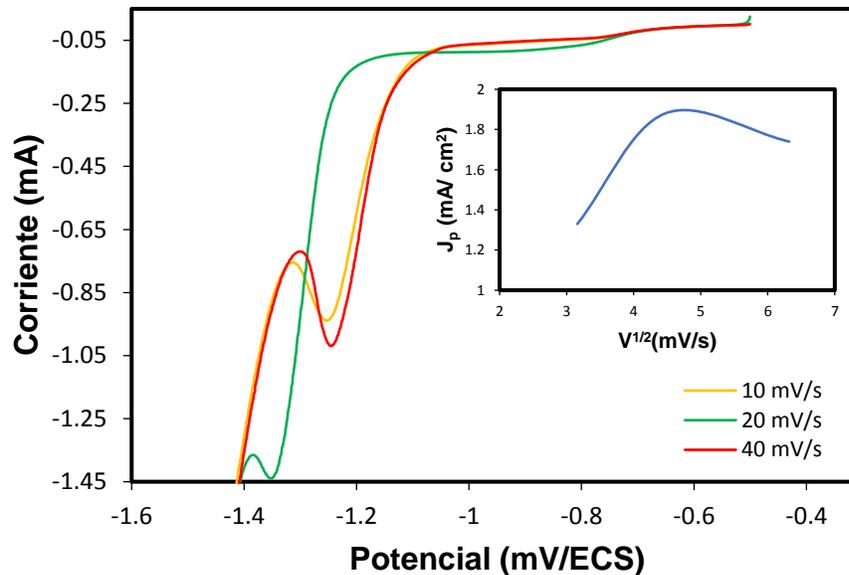


Figura 4.11 Efecto de la velocidad de barrido en la reducción de Au y Te, solución con concentración de Au=50 ppm, CN=20 ppm y Te=500 ppm, T=25 °C. **Recuadro:** Variación del valor absoluto de J_p vs $v^{1/2}$.

Los resultados descritos anteriormente sugieren que es posible realizar la electrodeposición selectiva del Au y Te contenidos en una solución procedente del proceso de lixiviación de minerales que contienen a estos metales. Sin embargo, es importante resaltar que en una celda a escala industrial la eficiencia de la recuperación está determinada por diversos factores como la conductividad, pH, temperatura y concentración de todas las especies iónicas presentes, lo que influye en el valor del potencial que se debe aplicar, por lo que es necesario explorar el comportamiento del sistema durante la electrodeposición masiva de estos metales

4.2.2 Cronoamperometría

Como se mencionó anteriormente, la reducción de oro y telurio en una solución de cianuración es un proceso que no es puramente difusional, pero la determinación de los coeficientes de difusión podrían indicar la velocidad a la que se mueven los iones desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo en donde se produce la reacción de reducción (Aira y Caravaca, 2007; Sánchez Muñoz y col., 2018). Para el cálculo de los coeficientes de difusión es necesario conocer el cambio de corriente con respecto al tiempo con la que ocurre el proceso; esto es posible mediante técnicas de pulsos como la cronoamperometría. Con el objetivo de comprender el proceso de difusión durante la reducción electrolítica de Te y Au en una solución de cianuración se calcularon los coeficientes de difusión para cada metal por separado sin la presencia de CN^- , para ello se utilizó la técnica de cronoamperometría y los resultados se discuten a continuación.

El estudio se realizó en un intervalo de potencial de -0.9 a -1.5 V vs ECS (potenciales cercanos a los que ocurre la reducción de los metales de interés) y por un periodo de 300 segundos, como lo realizaron en su estudio Mahmud y col. (2017), quienes estudiaron el efecto del aditivo de L-cisteína en la electrodeposición.

En la **Figura 4.12** se presenta la relación entre el tiempo y la corriente durante el proceso de reducción en una solución Te- H_2O , en donde se refleja el cambio del gradiente de concentración de la especie electroactiva en la vecindad de la superficie (Sánchez Muñoz y col., 2018). Al utilizar potenciales negativos, comienza la reducción, pero el Te no se reduce completamente, formando probablemente una especie de Te (II), por ello al aplicar potenciales negativos, los cronoamperogramas comienzan con corrientes negativas y van evolucionando hacia corrientes cero, momento en el cual indica que la película se ha reducido completamente (Arrieta y col., 2015). En los potenciales a los que ocurre la reducción de Te (-1.05 V vs ECS) se observa que la corriente

después de los 300 segundos aún no llega a cero, lo que sugiere que el sólido formado no se ha reducido completamente.

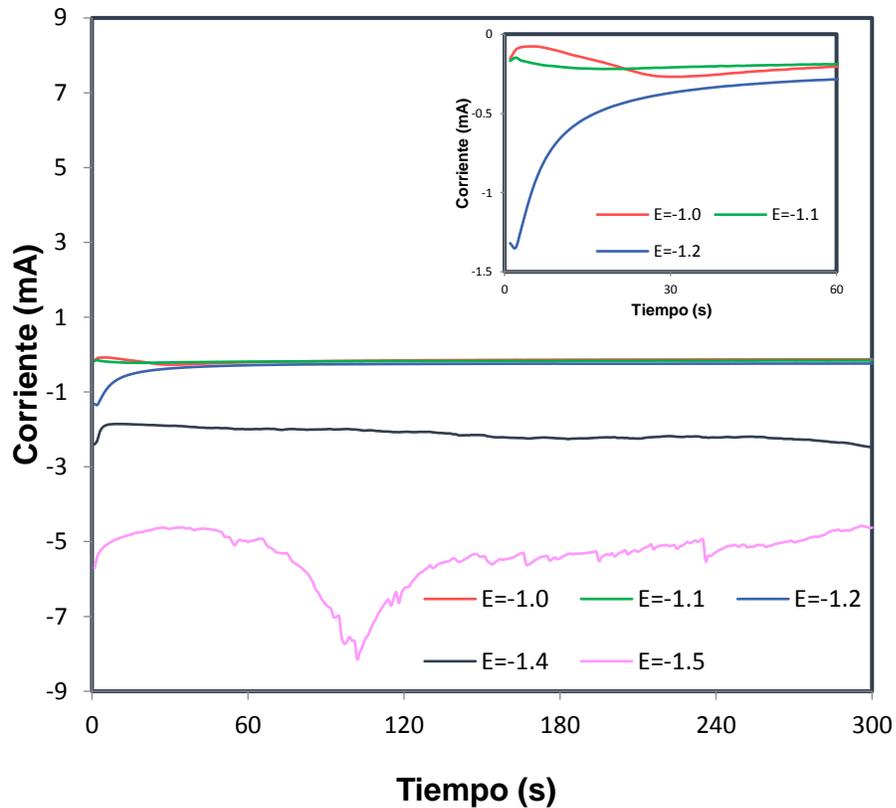


Figura 4.12 Cronoamperometría del sistema $Te-H_2O$, $Te=500$ ppm, $pH=13$ $T=25^\circ C$. **Recuadro:** ampliación de la figura.

En la **Figura 4.12** también se observa (ver la ampliación en el recuadro de la figura), que en el intervalo de -1.0 y -1.1 V se visualizan tres etapas; una primera que corresponde a la disminución rápida de la corriente, la cual se atribuye a la formación de los primeros núcleos sobre la superficie del electrodo. La segunda etapa muestra un incremento de la corriente debido al aumento de la superficie efectiva de transferencia debido al crecimiento del sólido sobre el electrodo de acero, hasta alcanzar un valor máximo. En la tercera etapa la corriente comienza a disminuir lentamente al estar limitada la velocidad de transferencia de carga, debido a la difusión de la especie reducida desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo (Aira y

Caravaca, 2007). En el potencial de -1.1 V la primera etapa ocurre en los primeros dos segundos (según los datos obtenidos) y, debido a la escala de tiempo utilizada, sólo se observan dos etapas, aunque si se llevan a cabo las tres etapas antes descritas.

En los potenciales de -1.2 y -1.4 V también se observan tres etapas, aunque la corriente actúa en sentido opuesto que a potenciales menores; en la primera se observa un aumento abrupto de la corriente. En la segunda etapa la corriente disminuye y finalmente en la tercera etapa el comportamiento es similar que a los potenciales de -1.0 y -1.1 V pues la corriente disminuye lentamente hasta hacerse constante.

En el potencial de -1.5 V se observan irregulares incrementos y descensos de corriente, esto podría ser resultado de distintas reacciones electroquímicas que tienen lugar al mismo tiempo, tanto la reacción de reducción de Te como la de la descomposición de agua (Kowalik y col., 2015). Por esta razón, en los análisis de cronoamperometría siguientes se evitó graficar las curvas del potencial -1.5 V.

El sistema a estudiar involucra la presencia de CN en la solución, por lo que se realizó una serie de cronoamperometrías añadiéndolo a la solución. En la **Figura 4.13** se muestra el cronoamperograma correspondiente al sistema Te-CN-H₂O. En el intervalo de -1.0 a -1.3 V las curvas se comportan de una manera muy similar entre ellas y se puede observar que también se presentan las tres etapas que se mencionó con anterioridad, con la diferencia de que las corrientes se desplazaron hacia valores más negativos en comparación con las curvas obtenidas sin cianuro. También se observa que agregando CN a la solución la reacción de descomposición del agua aparece en -1.4 V.

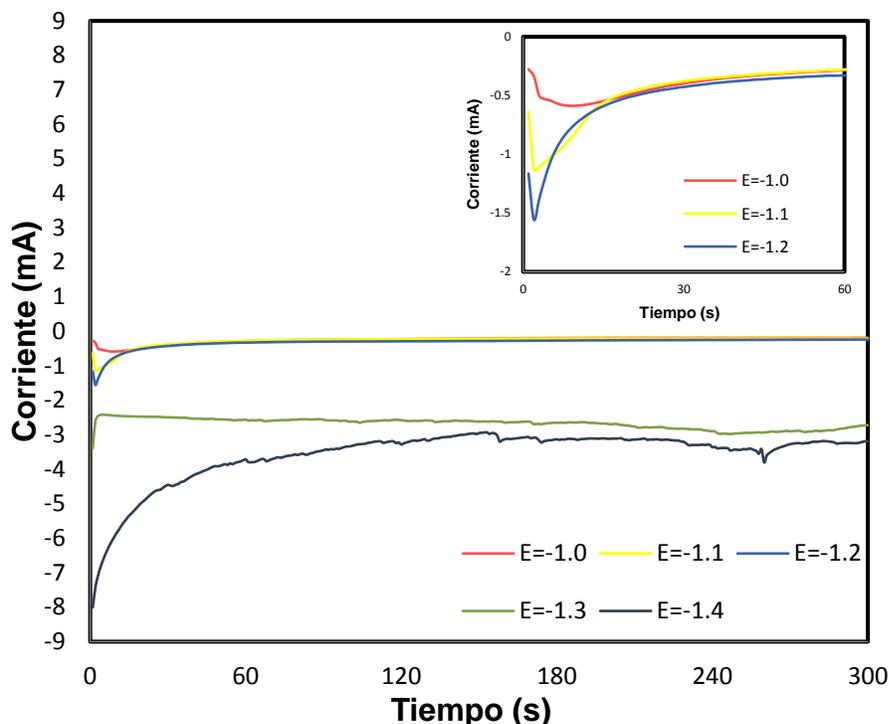


Figura 4.13 Cronoamperometría del sistema Te-CN-H₂O, Te=500 ppm, CN=20 ppm, pH=13, T=25 °C. **Recuadro:** ampliación de la figura.

En el gráfico se observa que en el rango de potencial de reducción del Te con CN (-1.15 a -1.08 V vs ECS), la corriente comienza a ser constante cerca de los 15 segundos, sugiriendo que el proceso ocurre a mayor velocidad en el sistema Te-CN-H₂O.

En la **Figura 4.14** se presenta el cronoamperograma correspondiente al estudio del sistema Au-H₂O. Como se mostró en la **Figura 4.7**, la reducción del oro ocurre en potenciales cercanos a -0.92 V vs ECS y en dicho potencial se observa que la corriente comienza en valores muy cercanos a 0 mA. También se observa que el comportamiento es muy similar en el intervalo de -0.9 a -1.1 V. En dicho intervalo se puede observar que conforme el potencial aumenta, no se tiene un incremento significativo en la densidad de corriente. De acuerdo con Quiroz Martínez (2006), en este intervalo la reacción de reducción está limitada por la difusión.

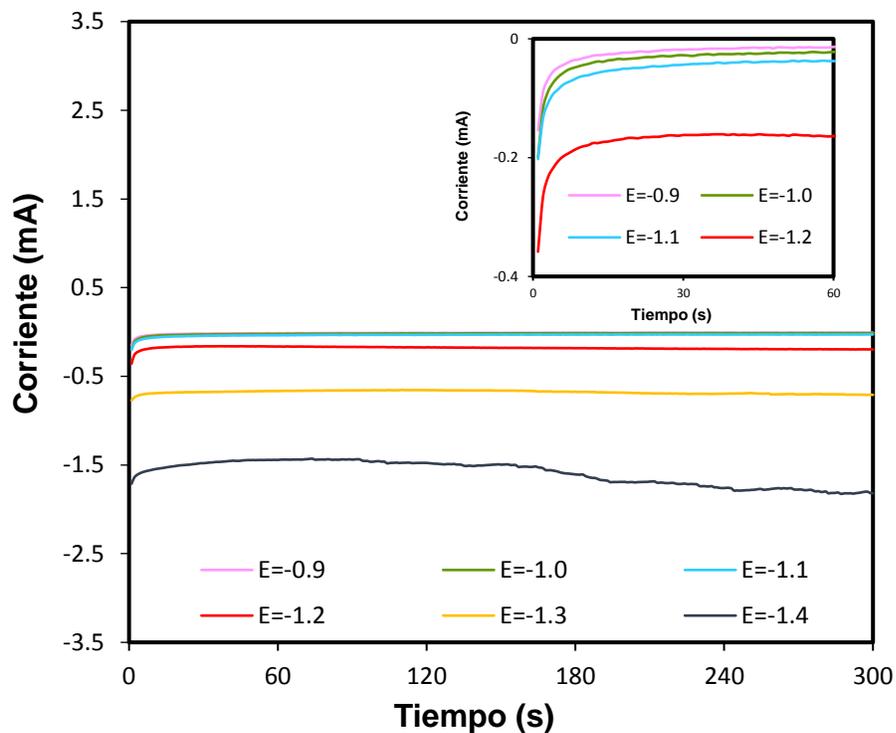


Figura 4.14 Cronoamperometría del sistema Au-H₂O; Au=50 ppm, pH 13, T=25 °C. **Recuadro:** ampliación de la figura.

En los potenciales de -1.2 V y -1.3 V se observa un comportamiento similar al intervalo anterior, sólo que los valores de corriente incrementan, lo cual es típico, como se mencionó anteriormente al aplicar potenciales negativos, los cronoamperogramas comienzan con corrientes negativas. En el potencial de -1.4 V también comienza la reacción de reducción del agua. Además, la corriente se hace constante cerca de los 10 segundos de prueba, lo que sugiere que la velocidad en la que ocurre la reducción de Au en la solución es mayor que la reducción del Te.

También se estudió el sistema Au-CN-H₂O con el objetivo de analizar el efecto del CN en solución y los resultados se presentan en la **Figura 4.15**. En el gráfico se observa que la corriente se comporta de manera similar al obtenido en ausencia del CN, lo que indica que la presencia de CN en una solución con Au no afecta el comportamiento del sistema.

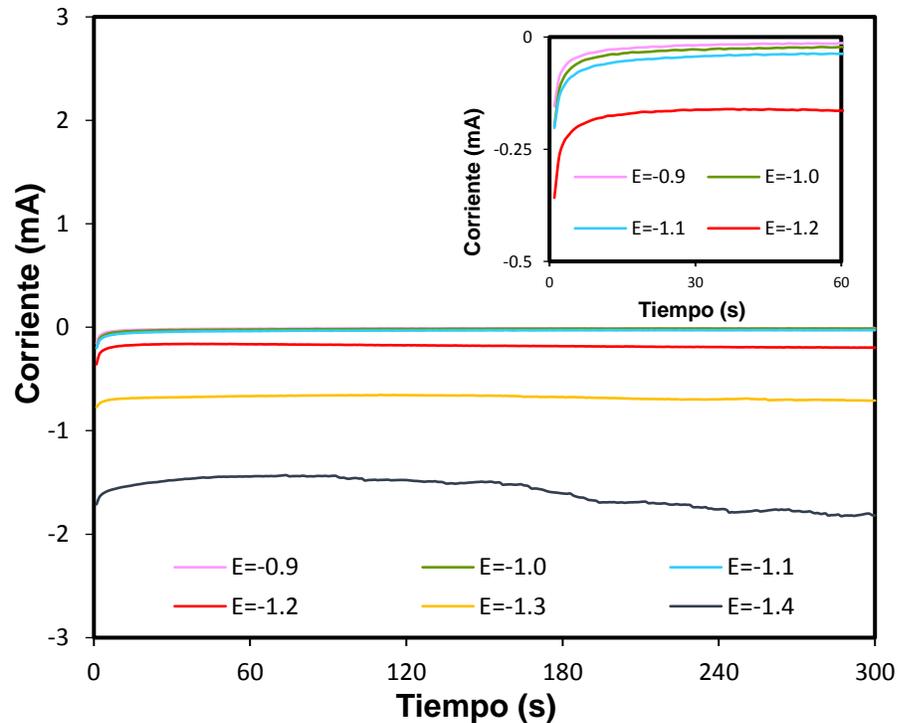


Figura 4.15 Cronoamperometría del sistema Au-CN-H₂O, Au= 50 ppm, CN= 20 ppm pH 13, T= 25 °C. **Recuadro:** ampliación de la figura.

Finalmente, se realizó una cronoamperometría del sistema Te-Au-CN; los resultados se presentan en la **Figura 4.16**. De acuerdo al análisis de los potenciales de reducción en el sistema con Te, Au y CN, estos son de -0.9 V vs ECS para el oro y -1.2 V vs ECS. Es evidente que en este gráfico las curvas obtenidas a diferente potencial no tienen similitud entre ellas, lo que reafirma que los metales analizados tienen potenciales de reducción distintos y en cada potencial el proceso es diferente. En el intervalo de -0.9 a -1.1 V se puede observar un comportamiento similar al de la reducción de oro, pues las curvas tienen la misma forma, mientras que en el intervalo de -1.2 a -1.4 las curvas son similares a las reportadas en el estudio del sistema Te-CN-H₂O. También se presentan las tres etapas descritas.

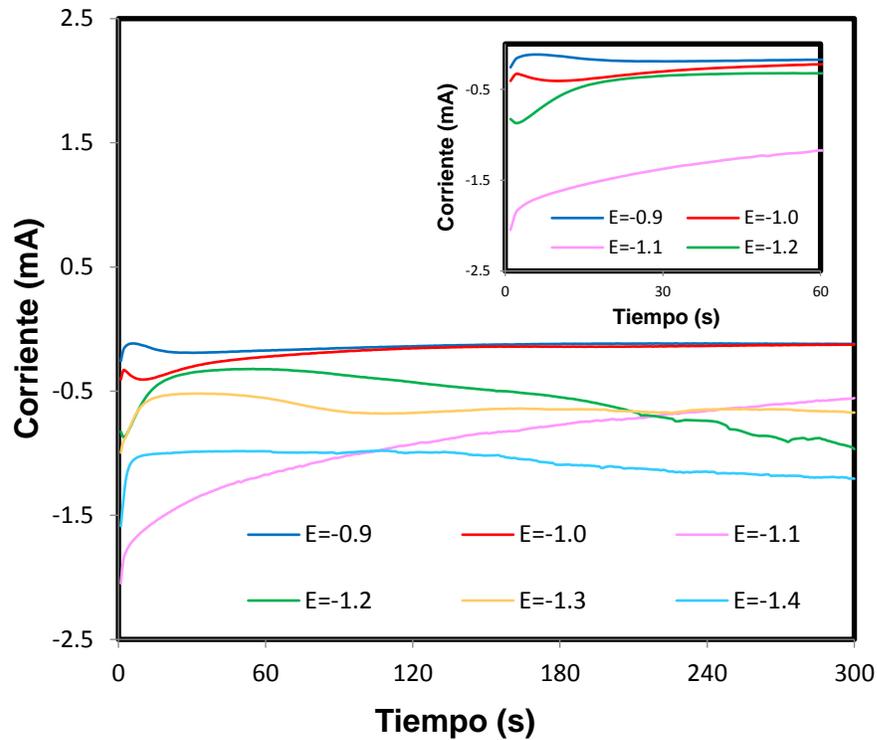


Figura 4.16 Cronoamperometría Au-Te-CN-H₂O, Au= 50 ppm, Te=500 ppm, CN= 20 ppm pH 13, T= 25 °C. **Recuadro:** ampliación de figura.

En la **Figura 4.16**, para el potencial de reducción del oro, se observa que la corriente se hace constante cerca de los 25 segundos, mientras que en el potencial de reducción del Te la corriente tiende a ser constante durante el lapso 40 a 75 segundos, pero después de ese periodo de tiempo la corriente continua cambiando durante los 300 segundos de duración de la prueba. Lo anterior sugiere que la reducción de Te en presencia de Au y CN requiere de periodos más largos para que la reacción finalice.

Los resultados de las cronoamperometrías sugieren que las reacciones de reducción de los metales de interés ocurren en diferentes tiempos y distintos potenciales, ya sea cuando se encuentran de manera individual en la solución, o cuando están ambos y en presencia de cianuro. También sugieren que la reducción del Te necesita más tiempo que la de Au y que los procesos de reducción de ambos son distintos. Mientras que el proceso de reducción del

oro parece constante y controlado por la difusión, la reducción de teluro es un proceso que no es puramente difusional.

Cálculo de los Coeficientes de difusión

La variación de corriente-tiempo puede ser medida cuantitativamente mediante la ecuación de Cottrel (**Ecuación [3]**) (Zoski, 2007). Dicha ecuación permite el cálculo de los coeficientes de difusión con base en los resultados de las pruebas cronoamperométricas.

A partir de los cronoamperogramas anteriormente presentados, se graficó la corriente (A) en función al inverso de la raíz cuadrada del tiempo ($t^{-1/2}$). Lo anterior con el objetivo de elaborar las curvas de Cottrel que se muestran en la **Figura 4.17**. Las curvas de Cottrel se generaron con los datos obtenidos en el intervalo de tiempo $5s < t < 20s$ y en el potencial de reducción que se obtuvo en el estudio voltamperométrico de cada metal, como lo realizó Quiroz Martínez (2006) en su investigación sobre el cálculo de coeficientes de difusión del Gd(III).

En la **Figura 4.17** se observa una relación lineal $i - t^{-1/2}$ por lo que la ecuación de Cottrel se ajusta a una ecuación de línea recta, de la forma: (Arcila-Henao y Gómez-Peña, 2012; Quiroz Martínez, 2006).

$$Y = mx + b \quad \text{Ecuación [9]}$$

Donde:

$$Y = I$$

$$x = t^{-1/2}$$

Reescribiendo y sustituyendo I con la ecuación de Cottrel:

$$m = nFAD^{1/2}C\pi^{-1/2} \quad \text{Ecuación [10]}$$

Despejando el coeficiente de difusión D:

$$D = \frac{m^2\pi}{(nFAC)^2} \quad \text{Ecuación [11]}$$

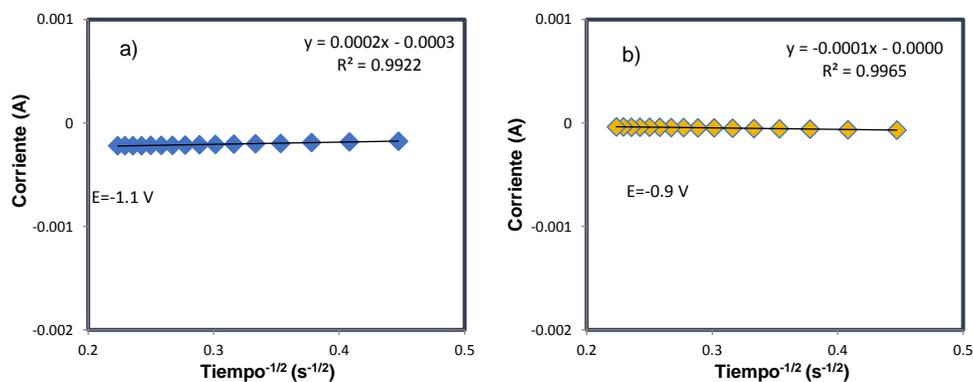


Figura 4.17 Curvas de Cottrel a) Sistema Te-H₂O b) Sistema Au-H₂O.

Los coeficientes de difusión se calcularon a partir de los siguientes datos:

Concentración de metales en solución:

[Te]= 3.918×10^{-6} mol/cm³ y [Au]= 2.538×10^{-7} mol/cm³

Pendientes (*m*):

$m_{\text{Te}}=0.0002$ y $m_{\text{Au}}=-0.0001$

Número de electrones (*n*):

$n_{\text{Te}}=4$ y $n_{\text{Au}}=3$

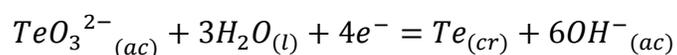
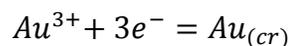
Área (A):

$A=0.7125$ cm²

Constante de Faraday (F):

$F=96,500$ A/mol*s

Se utilizaron las siguientes reacciones de acuerdo a HSC 6.1 y Zhong y col. (2018) .



Con los datos anteriores y con la **Ecuación [10]** se calcularon los coeficientes de difusión. Para el Te se obtuvo un coeficiente de $D_{\text{Te}} = 1.0823 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, valor más pequeño que el reportado en la literatura para un medio electrolítico ácido. Montiel-Santillán y col. (2002) calcularon coeficiente de difusión es de $D_{\text{Te}} = 3.33 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cabe resaltar que los coeficientes provienen de medios distintos pues, el reportado en la literatura es resultado del estudio de la depositación de telurio en un medio de sulfato ácido.

El coeficiente de difusión calculado para el oro en solución fue $D_{\text{Au}} = 1.1463 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, valor muy similar al mencionado por Gaur y Schmid (1969), quienes reportaron un coeficiente de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La comparación entre los coeficientes de difusión de Te y Au demuestran que la difusión de oro es mayor que la del Te, por lo que se puede inferir que la reducción de oro ocurre más rápido.

4.3 Electrodeposición masiva

En este apartado se reportan los resultados obtenidos de las pruebas de electrodeposición masiva a escala laboratorio de los sistemas Au-CN-H₂O y Au-Te-CN-H₂O, con una relación molar Au 1:2 Te y Au 1:4 CN⁻.

Primero se estudió el sistema Au-CN-H₂O, empleando una distancia entre electrodos de 5 cm, un área de exposición de los electrodos 1 cm², 100 mL de solución a pH 12.6. Se suministró un potencial constante de 3 V durante 3 horas y sin agitación. Se midió la concentración de Au en solución mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS), asumiendo que la disminución de oro en solución equivale al depositado en el cátodo. Se obtuvo una recuperación del 15.18% del oro en solución.

Las recuperaciones obtenidas son menores a las que reportan Reyes Cruz y col. (2002) en su estudio de la depositación electro química de oro y plata de soluciones de cianuración. Los autores reportaron 48% de recuperación de oro después de 25 minutos de prueba. En otro estudio (Chambi Viraca, 2010) se

investigó la recuperación de oro y plata por el proceso electrolítico Zadra con una celda convencional, con una concentración de oro de 33.75 mg/l $T=30^{\circ}\text{C}$, $\text{CN}^{-}=3.14\text{ g/l}$. Con las condiciones anteriores logró la deposición de 33.4% de oro.

Posteriormente se realizaron pruebas en donde se estudió el sistema Au-Te-CN- H_2O con concentraciones de: $[\text{Au}]=100\text{ ppm}$, $[\text{Te}]=129.56\text{ ppm}$ y $[\text{CN}^{-}]=52.8\text{ ppm}$, $\text{pH } 13$ y $T=25^{\circ}\text{C}$. En cada prueba se analizaron distintas variables, como el tiempo de análisis (3,5 y 24 horas), el área de electrodos (1 y 4 cm^2) y el potencial aplicado (2.5 y 3.9 V). Las condiciones y los porcentajes de recuperación obtenidos se describen en la **Tabla IV**.

Tabla IV. Comparación de los porcentajes de recuperación de Au y Te mediante electrodeposición de una solución de Au-Te-CN- H_2O .

Núm. Prueba	Tiempo (Hrs)	Potencial (V)	Área de electrodos (cm^2)	Recuperación Au (%)	Recuperación Te (%)
1	3	3.0	1	1.11	0.00
2	5	3.0	1	9.84	2.35
3	5	2.5	4	10.75	4.66
4	24	3.0	4	20.93	17.65

En la **Tabla IV** se puede observar que cuando la prueba tiene una duración de 24 horas se obtienen los porcentajes más altos de recuperación, tanto de telurio (17.65%) como de oro (20.93%). Resulta evidente que el telurio necesita de largos periodos para obtener mayores recuperaciones. Respecto a la recuperación de oro en presencia del telurio se observa que disminuye, pues comparando la información del inicio de la sección de electrodeposición masiva en una solución de oro con cianuro, se reportó una recuperación del 15.18% de oro, mientras que en la electrodeposición con Te añadido a la solución se observó una disminución al 1.11% durante el mismo tiempo de prueba, lo que sugiere que la presencia de Te interviene con la recuperación de Au.

También se observa que el aumento de área de electrodos favorece la recuperación, pues cuando se utilizó el mismo tiempo (5hrs) se obtuvieron recuperaciones del 10.75% para el oro y 4.66% para el telurio, mayores que en la prueba 3 donde se recuperó el 9.84% de oro y 2.35% de telurio, a pesar que el potencial aplicado disminuyó 0.5 V la recuperación no se vio afectada.

Las recuperaciones obtenidas en las pruebas realizadas en el presente estudio son inferiores a las reportadas en la literatura, por ejemplo, Kowalik y col. (2015) lograron una eficiencia en la electrolisis del telurio de hasta el 70%, durante una hora de proceso, pero en un medio ácido (pH=1), un potencial de 0.3 V y una concentración de 0.001 mol/l TeO_2 .

4.3.1 Caracterización de precipitados por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Al finalizar la electrodeposición de la solución con Au, Te y CN en solución se encontró que la solución mostraba cierta turbidez de un color gris intenso, sugiriendo la presencia de partículas suspendidas, por lo que se intentó recuperar dichas partículas mediante la filtración de la solución. Sin embargo, debido al tamaño de partículas, a nivel coloidal, muy pocas eran retenidas en el papel filtro y la solución perdió la turbidez con el transcurso del tiempo, por lo que la solución regresó a la tonalidad cristalina que tenía al iniciar la prueba. Lo anterior sugiere que el telurio elemental obtenido en la electrolisis y suspendido en la solución se redisolvió, lo cual tiene sentido si se considera que el pH de la solución al finalizar la prueba se mantuvo en 13 y el potencial ORP de la misma fue de 140 mV, condiciones bajo las cuales la especie que predomina es el Te^{4+} , como se observa en el diagrama de Pourbaix de la **Figura 4.5**.

Los depósitos obtenidos se analizaron mediante MEB, tanto las partículas retenidas en el filtro y como el sólido adherido en los cátodos. Se tomaron micrografías con distintos aumentos y se realizó análisis elemental mediante EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) y mapeo químico.

Se analizaron 5 cátodos con la finalidad de conocer la naturaleza de los sólidos que se obtuvieron y adhirieron a ellos mediante el proceso de electrodeposición masiva. En la **Tabla V** se resumen las condiciones de las pruebas con las que se obtuvieron los sólidos adheridos al cátodo.

Tabla V. Descripción de las condiciones con las que se obtuvieron los sólidos analizados por MEB

Núm. de cátodo analizado	Sistema	Tiempo (Horas)	Área (cm ²)	Potencial (V)
1	Au-CN-H ₂ O	3	1	3
2	Au-Te-CN-H ₂ O	3	1	3
3	Au-Te-CN-H ₂ O	5	4	3
4	Au-Te-Se-CN-H ₂ O	5	4	3

En la **Figura 4.18** se muestran las micrográficas de electrones secundarios (ES) del cátodo número 1, el cual fue utilizado en la electrodeposición de una solución de Au-CN-H₂O. En la imagen **a)** se observa el sólido de oro formado sobre el cátodo; en la imagen **b)** se aprecian partículas redondas sobre el electrodo de acero inoxidable. Echeverría García (2015) en su estudio de síntesis y caracterización de nano partículas de oro describe que el oro presenta una apariencia esférica, al igual que lo menciona Tapia Jácome (2013) en su estudio del diseño e implementación de sistemas para la recuperación de oro en solución por cementación y electrolisis; en la imagen **c)** se observa que las partículas de oro se aglomeran entre ellas; finalmente, en **d)** se tiene un mapa químico para corroborar que el oro se encuentra presente; el color verde indica la presencia de oro y el color azul la presencia de Fe, cuya presencia se atribuye al material con que está construido el electrodo. En el mapa químico se puede observar que el oro forma una capa sobre el acero, aunque no es una capa uniforme, pues quedan algunos espacios, estos espacios se iluminan en una tonalidad azul. Las micrográficas

de electrones secundarios muestran la forma de los sólidos obtenidos y el mapa químico una representación gráfica de la composición.

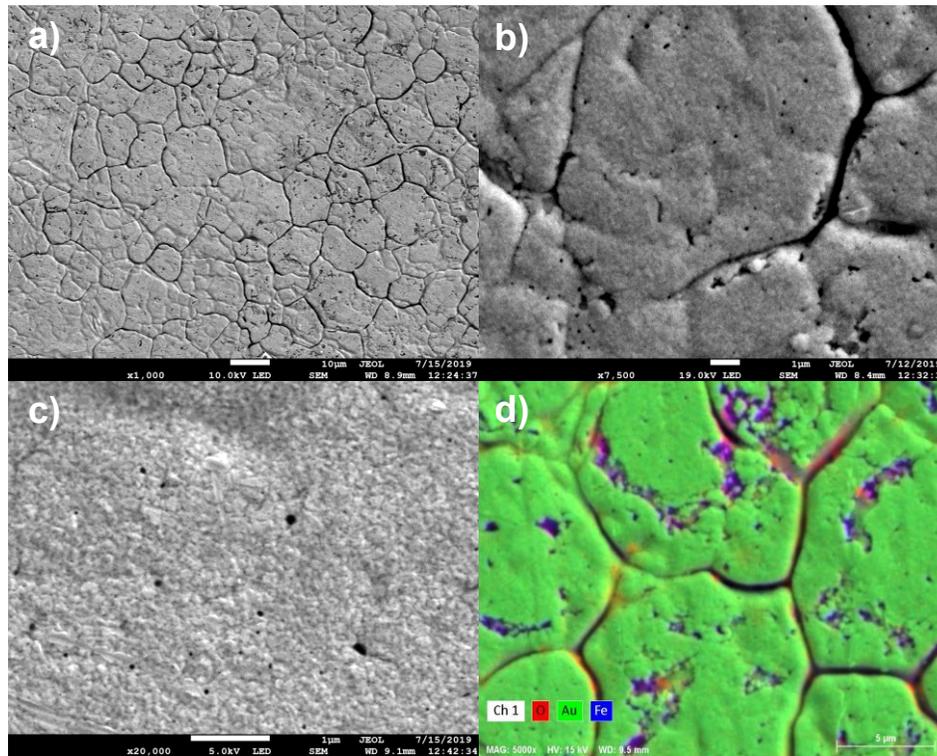


Figura 4.18 Micrografías MEB-ES del sólido obtenido de una prueba Au-CN, a) Micrografía 1000x b) 7500x c) 20000x d) Mapa químico.

En la **Figura 4.19** se presenta el espectro de EDS obtenido del cátodo 1. Se observa que el sólido adherido al cátodo de acero inoxidable es oro casi en su totalidad (~62.31% wt%) y el resto de los elementos del acero 316, ya que como se observó en la **Figura 4.18**, existen pequeñas áreas que no son cubiertas por el oro recuperado.

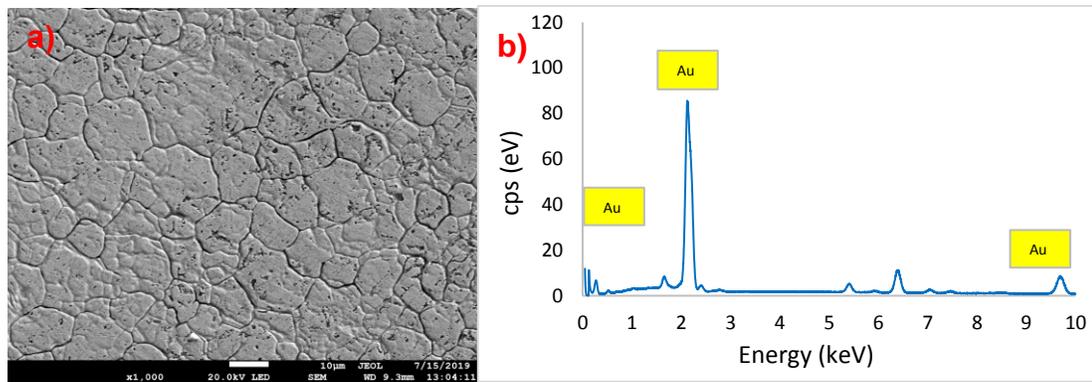


Figura 4.19 a) Micrografía MEB-ES del cátodo 1, b) EDS de análisis de micro área del cátodo 1.

En la **Figura 4.20** se presentan las micrografías MEB-ES del cátodo 2, el cual fue utilizado en la electrodeposición masiva de una solución de Au-Te-CN-H₂O, con la finalidad de recuperar Au y Te. En la imagen **a)** se observa que sobre el acero inoxidable se forman aglomeraciones no homogéneas, en **b)** se observan dos morfologías distintas, una de ellas son agujas y la otra son pequeñas esferas. Como se mencionó anteriormente el oro presenta una morfología en forma de esfera, mientras que el telurio, de acuerdo a Halli y col. (2019) tiende a formar estructuras tipo dendritas en superficies no homogéneas. En **c)** y **d)** se hace notoria la diferencia entre los tamaños de las agujas de telurio y las esferas de oro, también se observa que el telurio forma agujas sobre el depósito de oro.

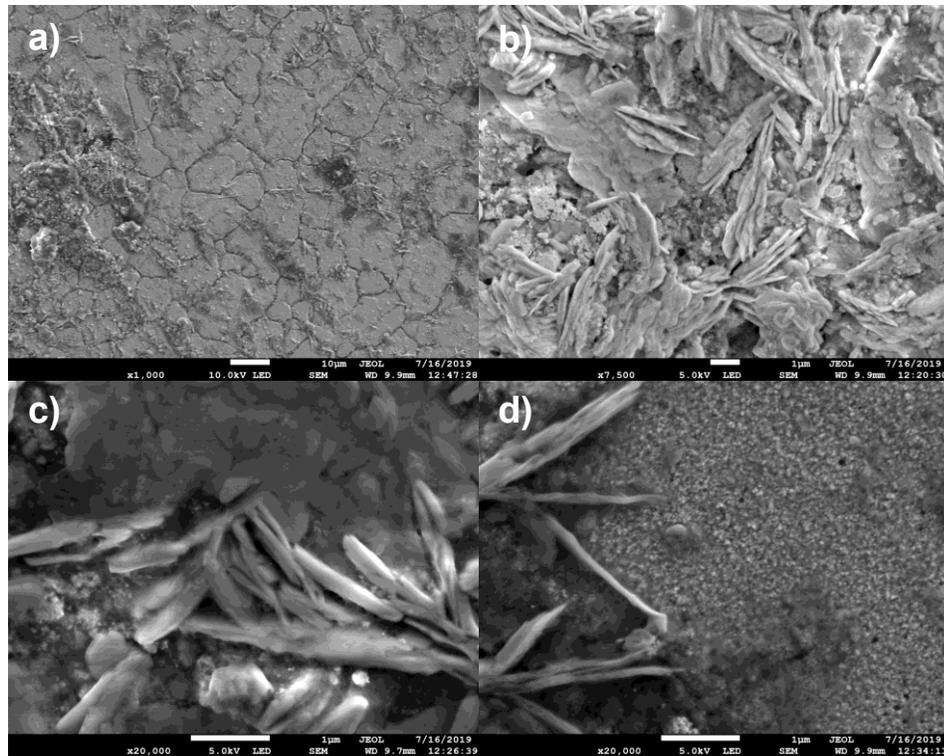


Figura 4.20 Micrografías MEB-ES del sólido obtenido de una prueba Au-Te-CN durante 3 horas, a) Micrografía a 1000x b) 7500x c) 20000x d) 20000x.

En la **Figura 4.21** se presenta una micrografía de 1000x del cátodo 2 con su respectivo espectro de EDS de un análisis de microárea. En la micrografía se observan aglomeraciones no homogéneas sobre el electrodo, por lo que se espera que al hacer el espectro el equipo detecte la presencia de los elementos que componen el acero inoxidable. La mayor parte del sólido obtenido es oro (~18.93 wt%), como representa el pico más prolongado del espectro, el segundo pico de mayor tamaño es Fe (~31.03 wt%). que como se explicó anteriormente se debe a que en la microárea analizada el depósito no es uniforme y quedan áreas donde sólo se observa acero. Los picos que representa el contenido de Te son pequeños (~2.5 wt%).

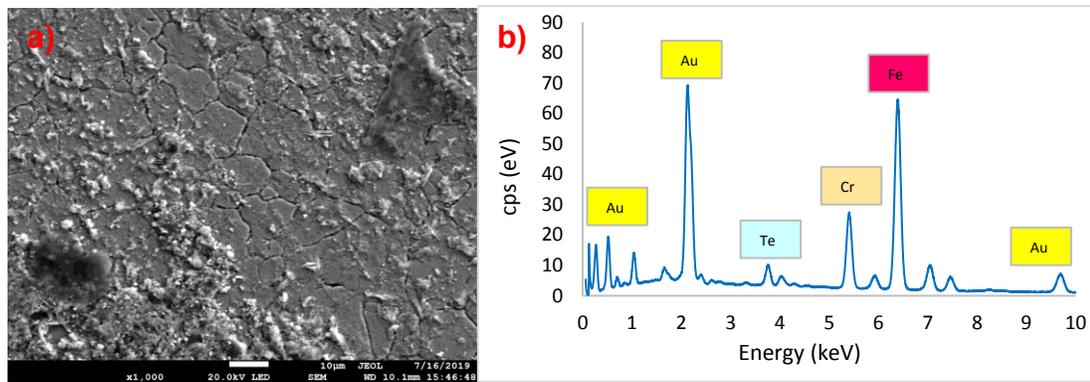


Figura 4.21 a) Micrografía MEB-ES cátodo 2, b) EDS en microárea cátodo 2.

En la **Figura 4.22** se presentan micrografías MEB-ES que corresponden al cátodo 3, en el que se analizó el sistema Au-Te-CN-H₂O, al igual que en el cátodo 2 pero, el periodo de prueba incrementó a 5 horas, el área aumentó a 4 cm² y el potencial se mantuvo en 3.0 V. En **a)** se tiene una micrografía a 1000x en la que se puede observar que los sólidos tienen tonalidades distintas, en **b)** y en **c)** se observa que los sólidos tienen forma de esfera. Se infiere que los elementos brillantes son Te y los de tono oscuro Au.

Comparando la **Figura 4.20** y **Figura 4.22** se observa que el Te cambió su morfología típica de dendritas a una forma más redondeada y de menor tamaño, este cambio tal vez es debido al incremento en el tiempo de prueba. Kowalik y col. (2015) observaron que los depósitos de Te cambian de morfología dendrítica a esferas redondeadas al variar los potenciales, así en un rango de potencial los depósitos obtenidos de telurio eran compactos y en otro rango los sólidos se aglomeraban formando poros con la típica estructura de dendritas.

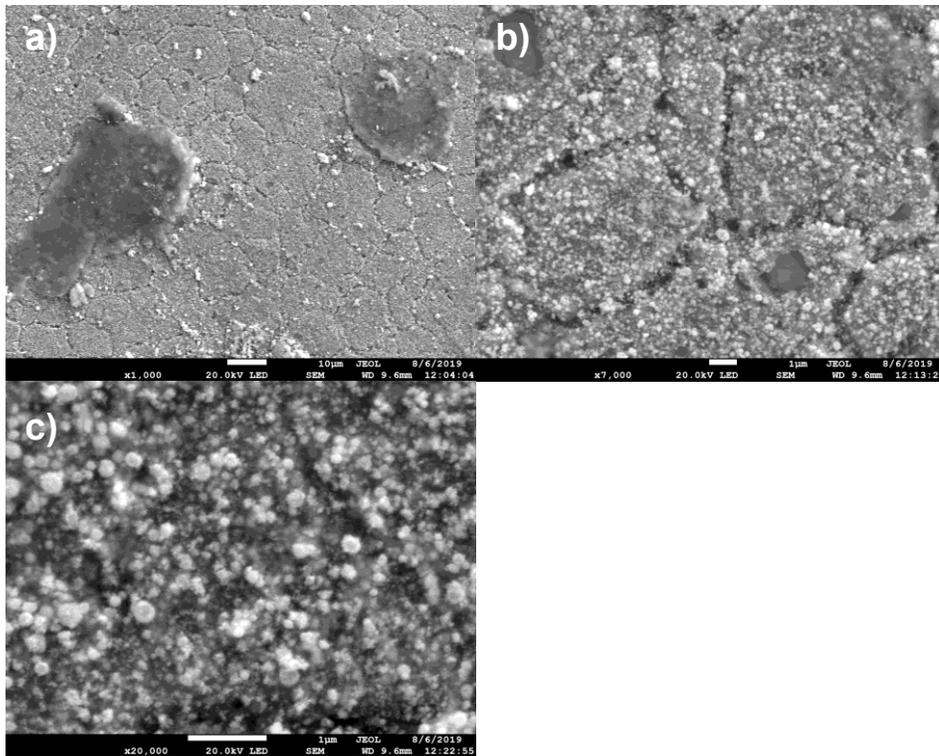


Figura 4.22 Micrografías MEB-ES del sólido obtenido de una prueba de 5 horas, solución de Au-Te-CN con un potencial de 3.0 V, a) Micrografía a 1000x b) 7500x c) 20000x.

Con el objetivo de conocer la composición del sólido obtenido en el cátodo 3, se obtuvo el espectro de la **Figura 4.23**, en el que se observa que el sólido en su mayoría es Au (~57.25 wt%) y el contenido de Te es menor (~6.37wt%).

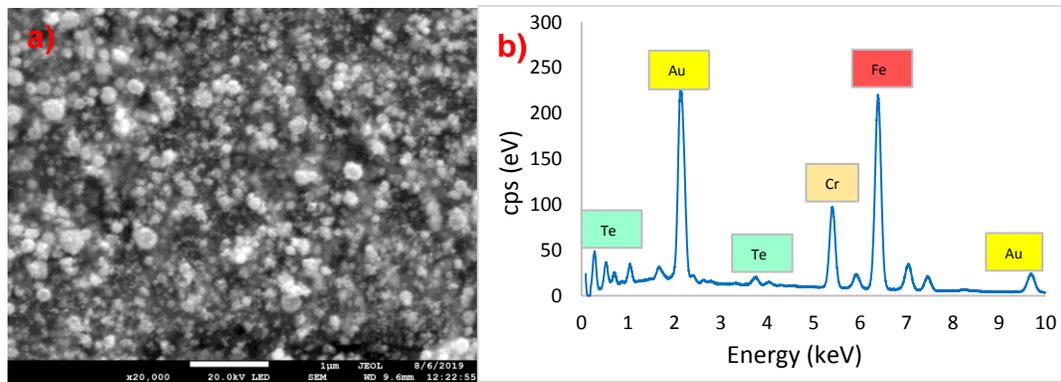


Figura 4.23 a) Micrografía MEB-ES cátodo 4 b) EDS análisis de microárea cátodo 4.

En la **Figura 4.24** se muestran las micrografías MEB-ES de los sólidos adheridos al cátodo 4, los cuales fueron obtenidos con la electroobtención de una solución de Au-Te-Se-CN-H₂O. Se añadió selenio a la solución porque a pesar de que el telurio(IV) era reducido a telurio elemental, este no se adhirió al cátodo, Solís (2017) en su estudio sobre la remoción de Te y Se de los efluentes de cianuración tuvo recuperaciones considerables de Te en presencia del Se, por lo que en el presente estudio se analizó el Se como un agente para ayudar a la adherencia del Te al cátodo. En las micrografías se observa la formación de un sólido con características similares a las del obtenido en la prueba anterior, en la que no se añadió Se a la solución. En la imagen **a)** se observan sólidos en forma redondeada y unos más brillantes que el resto, en **b)** se observa que los sólidos oscuros se aglomeran formando una capa mientras que las esferas brillantes se aglomeran sobre las oscuras, en la imagen **c)** se observa que las esferas oscuras forman una capa, pero la capa no es uniforme pues quedan espacios sin cubrir.

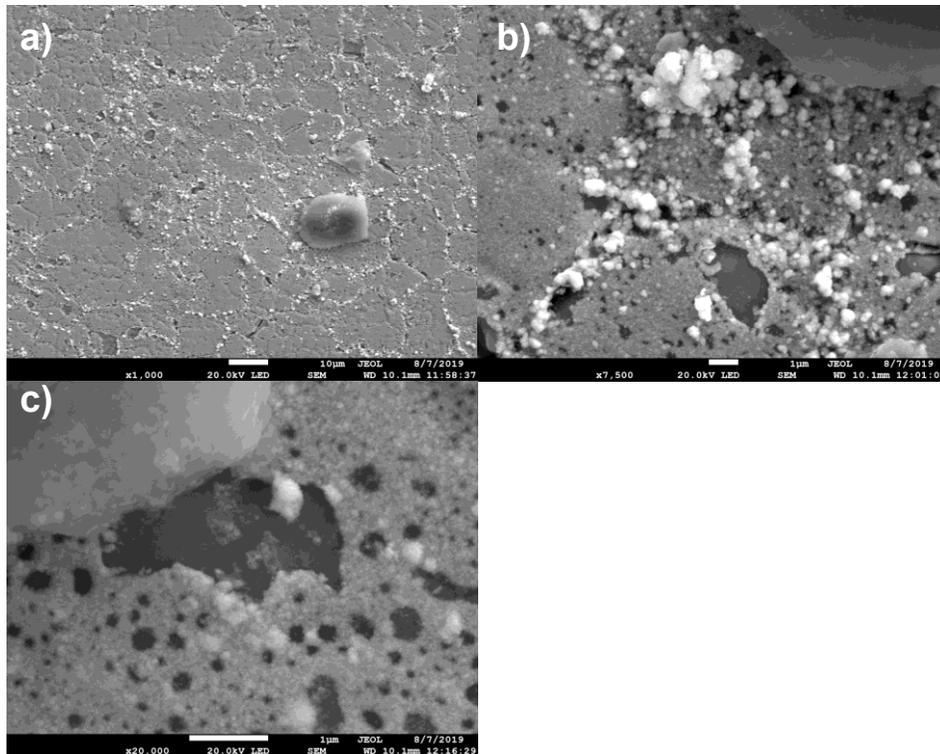


Figura 4.24 Micrografías MEB-ES del sólido obtenido de una prueba de 5 horas, solución de Au-Te-Se-CN con un potencial de 3.0 V, a) Micrografía a 1000x b) 7500x c) 20000x.

Para conocer la composición del sólido adherido en el cátodo 4 se utilizó la técnica EDS y un mapeo químico; los resultados se muestran en la **Figura 4.25**. En **a)** se observa la micrografía de una partícula de la cual se realizó el espectro para conocer su composición; en **b)** se presenta el espectro EDS del análisis en microárea, en el espectro se observa que la partícula se compone mayormente de oro (~69.46 wt%) y que los contenidos de telurio (~2.92 wt%) y selenio (~0.00 wt%) son muy bajos. Para demostrar que el depósito obtenido es oro se realizó un mapeo químico, el cual se presenta en **c)**; en este se representa con tono amarillo el contenido de oro, el cual es la mayor parte de la partícula, en verde se representa el telurio que, se encuentra sobre el oro, en rojo se representa el hierro del cátodo que no es cubierto por el sólido obtenido.

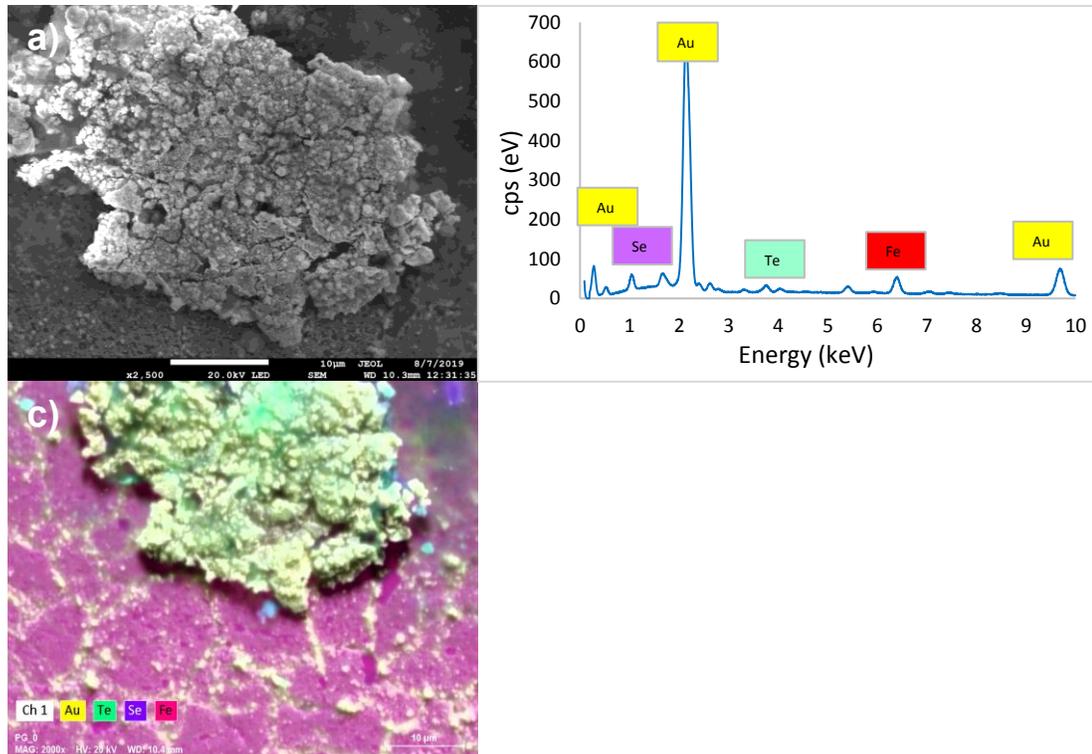


Figura 4.25 a) Micrografía MEB-ES cátodo 4, b) EDS análisis de micro área en cátodo 4, c) mapa químico cátodo 4.

Como se mencionó al inicio del capítulo 4, después de la electrolisis de la solución con $\text{Au-Te-CN}^- \text{-H}_2\text{O}$, se observó la presencia de partículas en suspensión. Para conocer la naturaleza de estas partículas, la solución fue filtrada y las partículas retenidas durante este proceso fueron analizadas mediante MEB. Los resultados se describen a continuación.

En la **Figura 4.26 a)** se muestra una micrografía de las partículas que se retuvieron en la electrolisis de una solución $\text{Au-Te-CN}^- \text{-H}_2\text{O}$, durante 5 horas y aplicando un potencial de 2.5 volts. En **b)** se observa el espectro EDS del análisis puntual del sólido en el que evidentemente el sólido es Te, pero además se encuentran presentes grandes cantidades de carbono, lo cual es debido a que los sólidos fueron recubiertos con grafito para aumentar la conductividad de la muestra; también existe una cantidad de oxígeno, lo que se atribuye a que los depósitos se encontraban sobre papel constituidos por derivados de celulosa, la cual es un compuesto de carbono y oxígeno. El Fe

que está presente en grandes cantidades, podría provenir del acero del ánodo el cual sufrió un ligero ataque durante la prueba.

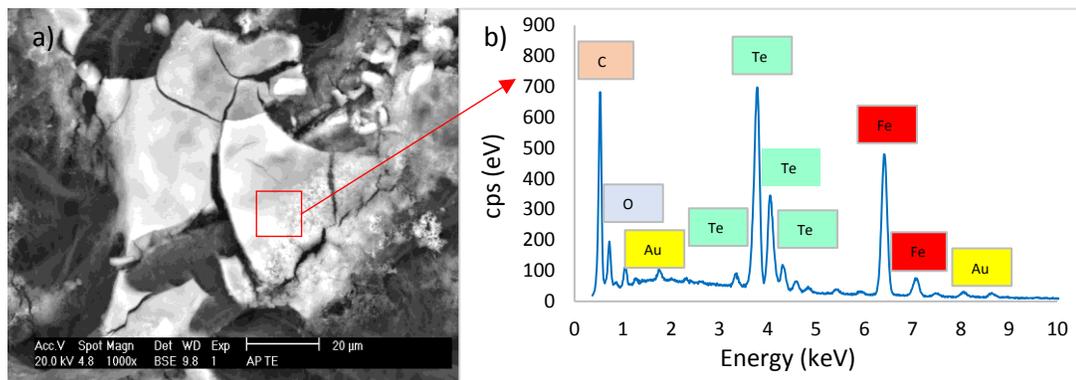


Figura 4.26 a) Micrografías de las partículas retenidas en el filtro de la solución de Au-Te-CN-H₂O, Au= 100 ppm, Te=129.56 ppm y CN=52.8 ppm, T=25 °C, 2.5 volts, b) EDS análisis puntual.

En la **Figura 4.27** se presentan los resultados del mapeo químico, en **b)** se observa que los colores se superponen creando una nueva tonalidad, lo que sugiere que existe un complejo entre Te y Au. En la imagen **c)** se observa el mapa correspondiente a Te y en **c)** el mapa de Au.

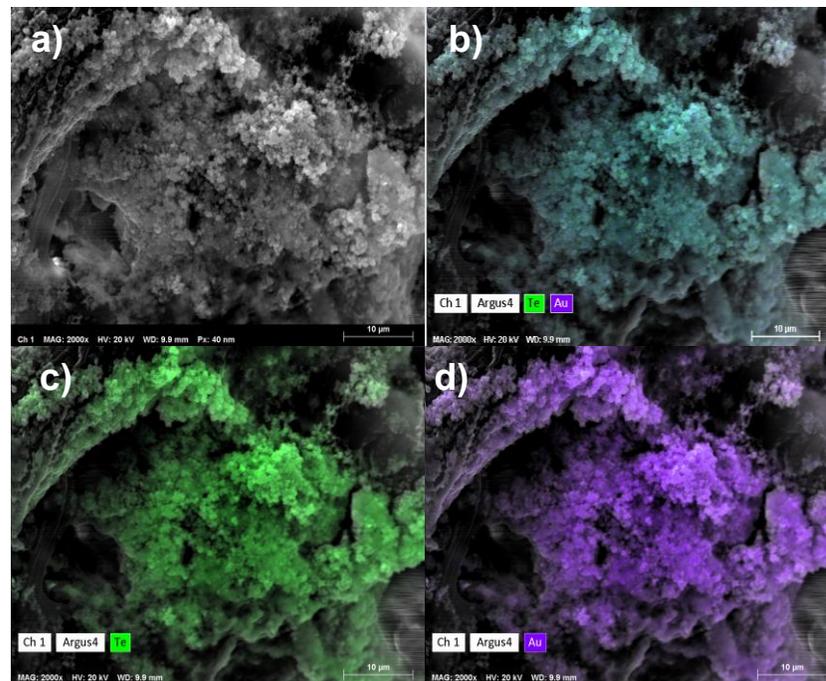


Figura 4.27 Mapa químico del depósito retenido en una prueba a 2.5 V y una solución de Au-Te-CN-H₂O. a) Micrografía 2000x, b) Mapeo químico de Te y Au, c) Mapeo químico de Te, d) Mapeo químico de Au.

En la **Figura 4.28** se presenta el mapa químico realizado mediante MEB-ES y en el que se analizó un sólido retenido en el filtro, de prueba de la solución Au-Te-CN-H₂O, aplicando un potencial de 3.0 V. Se muestra en **a)** la micrografía del depósito a 2000x, en **b)** el mapeo químico de Te y Au, en el que se puede observar que el sólido es principalmente Te y el Au se encuentra adherido sobre este, en **c)** es el mapeo del elemento Te y en **d)** el mapa de Au.

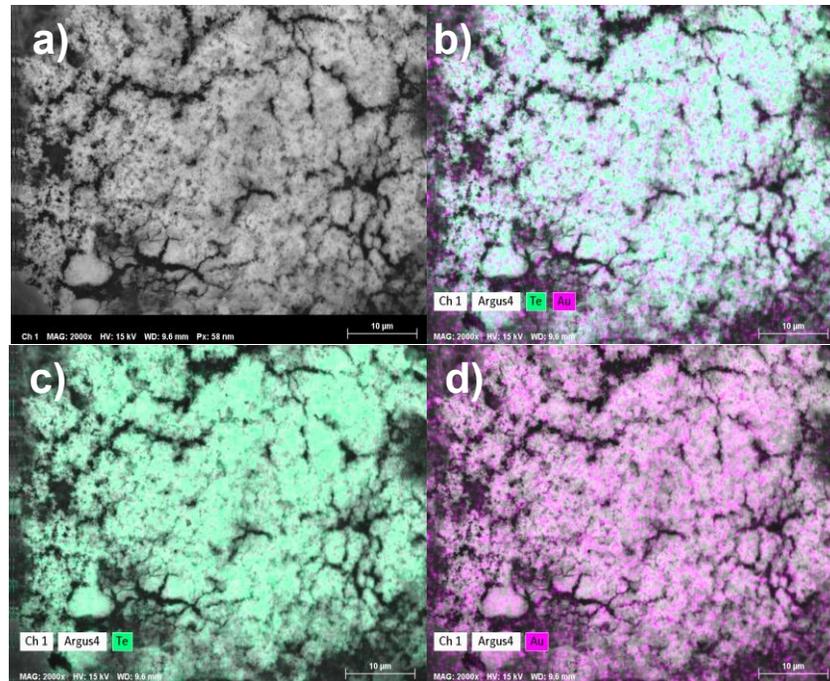


Figura 4.28 Mapa químico de los sólidos retenidos en el filtro, prueba 3.0 V, solución de Au-Te-CN--H₂O, Au= 100 ppm, Te=129.56 ppm y CN=52.8 ppm, T=25 °C a) Micrografía 2000x, b) Mapeo químico correspondiente a Te y Au, c) Mapeo químico de Te y d) Mapeo químico de Au.

Los mapas químicos sugieren que los sólidos obtenidos mediante la electrodeposición masiva y que son retenidos en el proceso de filtración, forman un complejo de oro y telurio.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones derivadas del estudio electroquímico de la electrodeposición de oro y telurio de soluciones de cianuración.

Se encontró con la modelación termodinámica que en un sistema Te-H₂O las especies predominantes en medio alcalino para el Te es la especie de TeO₃²⁻ y HTeO₃⁻. Y en el sistema Au-CN-H₂O el complejo Au(CN)₂⁻ es estable en todo el rango de pH, sin embargo para evitar pérdidas de cianuro el proceso de electrodeposición se debe realizar a un pH mayor a 10.

Mediante voltametría se encontraron los potenciales de reducción de los metales de interés. A pH 13, se detectó un potencial de reducción de -1.05 V vs ECS para el telurio ([Te]=500 ppm) y un potencial de -0.93 V vs ECS para el oro ([Au]=50 ppm). En presencia de 20 ppm de CN y manteniendo las concentraciones anteriores, la reducción del Te ocurre entre un potencial de -1.15 y -1.08 V vs ECS y el potencial de reducción de Au se detectó entre -0.8 y -0.9 V vs ECS. Finalmente, cuando se tiene a ambos metales en la solución en presencia de CN, se detectó un potencial de reducción de -0.9 V vs ECS para Au y -1.2 V vs ECS para el Te.

Los resultados de las cronoamperometrías confirmaron que la reducción de Te no es un proceso puramente difusional mientras que la reducción de oro si es un proceso controlado por la difusión. Se encontró un coeficiente de difusión de $1.0823 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el Te y para el oro $1.1463 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. El coeficiente de difusión del oro es mayor que el de telurio, lo que sugiere que la reducción de oro ocurre más rápido. Además, los valores calculados se comparan aceptablemente con los valores reportados en la literatura para condiciones similares.

Durante la electrodeposición masiva a nivel laboratorio, se obtuvo una recuperación de 20.93% de oro y 17.65% de telurio (pH 13, T = 25°C, 3.0 V,

24 h, $[Au]_0 = 100$ ppm, $[Te]_0 = 129.56$ ppm y $[CN]_0 = 52.8$ ppm). Con los potenciales estudiados no se obtuvo una recuperación selectiva, es decir, se formó un depósito conteniendo a ambos metales. Mediante el análisis con MEB se observó que los sólidos obtenidos forman un complejo Au-Te. Además, en el análisis mediante MEB se observó que, en 3 horas, el oro se deposita sobre el cátodo en forma de una capa de partículas redondas mientras que el Te se deposita sobre las partículas de oro y en forma de agujas, típicamente llamadas estructura tipo dendritas. Un incremento en el tiempo de prueba provoca que las partículas de Te adquieran una forma redonda. En el análisis EDS se observó que la mayor parte del sólido obtenido es oro (~18.93 wt%) y contenido de telurio es menor (~2.5 wt%), esto debido a que una gran porción del Te reducido no se mantiene adherido al cátodo.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- Aguayo, S., Pérez, E., Encinas, M.A., Recursos y alternativas de tratamiento para los minerales de teluro de Sonora (México). 1996, 1996, **32(1)**, 7.
- Aira, M., Caravaca, V., Estudio electroquímico del HoCl_3 en el eutéctico LiCl-KCl 2007.
- Anderson, C.S., Selenium and Tellurium. USGS Science for a changing world. Vol. 1. Commodity Report, 2015.
- Arcila-Henao, J.S., Gómez-Peña, Á., Evaluación del sistema electroquímico de Pd $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ sobre sustrato de aluminio Revista de Física, 2012.
- Arrieta, A.Á., Jaramillo, M.A., Palencia, L.M., Películas conductoras de almidón de yuca (Cassava) como material para un acumulador electroquímico de carga (Batería). Revista de la sociedad química del Perú 2015, **81**.
- Barbosa, L.A.D., Sobral, L.G.S., Dutra, A.J.B., Gold electrowinning from diluted cyanide liquors: performance evaluation of different reactions systems. Mineral engineering, 2001.
- Bleiwas, D.I., Byproduct Mineral Commodities Used for the Production of Photovoltaic Cells. U.S. Geological Survey, 2010, **Circular 1365**.
- Chambi Viraca, L.C., Recuperación de oro y plata por el proceso electrolítico tipo Zadra. Revista Institucional de Ciencias, Tecnología e Innovación Investig@ UMSA, 2010, **1**, 31-49.
- Chen, B.R.-R., R.G Roasting Characteristics of Refractory Gold Ores. Advances in Gold and Silver Processing 1990, 201-214.
- Deschênes, G., McMullen, J., Ellis, S., Fulton, M., Atkin, A., Investigation on the cyanide leaching optimization for the treatment of KCGM gold flotation concentrate—phase 1. Minerals Engineering 18, 2005, 832–838.
- Domic, E., *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones* 2001, Santiago, Chile.
- Echeverría García, N., 2015. Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro, In *Química física, química inorgánica*. Universidad del País Vasco, Leioa, España.
- Flores, E., Voltametría cíclica: La espectroscopia electroquímica. Parte I. Revista de química 1995, **Vol. IX**.
- Gaur, J.N., Schmid, G.M., Electrochemical behavior in acidic chloride solutions. Elsevier sequoia S.A., Lausanne 1969.
- George, M.W., Gold. U.S. Geological Survey, 2016.
- Goldcorp, I., 2017. Annual report 2016: Vancouver, British Columbia, Canada, p. 68
- Goldfarb, R.J., Berger, B.R., George, M.W., and Robert R., S.I., 2017. Tellurium, In *U.S. Geological Survey*.

- Granillo, E.V., Tirado, A.S., Usos y ocurrencias de los principales metales que se producen en Sonora. EPISTEMUS Universidad de Sonora, Departamento de Geología, 2013.
- Guy, J.O., Walker, K.-A.D., 2016. Silicon Carbide Biotechnology, Second edition ed.
- Habashi, F., Kinetics and Mechanisms of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution. Bureau of Mines and Geology, Montana, EE.UU, Bulletin 59, 1967, 1-42.
- Halli, P., Wilson, B.P., Hailemariam, T., Latostenmaa, P., Yliniemi, K., Lundström, M., Electrochemical recovery of tellurium from metallurgical industrial waste. Springer, 2019.
- Honeychurch, K.C., 2012. 13 - Printed thick-film biosensors, In *Printed Films*, eds. Prudenziati, M., Hormadaly, J. Woodhead Publishing, pp. 366-409.
- Imaz-Molina, N., 2013. Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos Departamento de química física, Universidad de Barcelona, Barcelona, España.
- Kowalik, R., Kutyla, D., Mech, K., Tokarski, T., Zabinski, P., Electrowinning of tellurium from acidic solutions. Archives of metallurgy and materials, 2015, **60(2)**, 591-596.
- Logsdon, M.J., Hagelstein, K., Mudder, T.I., The management of Cyanide in Gold Extraction International Council on Metals and the Environment, 2001.
- Mahmud, Z.Á., Gordillo, G., Ventura D'alkaine, C., Efecto del aditiva I-cisteína en la electrodeposición de cinc en medio ácido 2017.
- Marsden, J., House, I., *The Chemistry of Gold Extraction*. 2006, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, USA.
- Montiel-Santillán, T., Solorza, O., Sánchez, H., Electrochemical research on tellurium deposition from acid sulfate medium. Journal of Solid State Electrochemistry. 2002, 433-442.
- Narvaez, L.E.D., 2010. Estudio de la reducción electroquímica de telurio en soluciones alcalinas de escorias generadas en la refinación de plata. Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México. .
- Ortíz, R., Martínez, Y., Hernández, R., Técnicas electroanalíticas Parte II Voltamperometría Universidad de los Andes Facultad de Ciencias Departamento de química 2006, **2**.
- Parga, J.R., Carrillo, F.R., Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios Revista de metalurgia, 1995, 254-261.
- Quiroz Martínez, R., 2006. Determinación electroquímica del coeficiente de difusión para Gd(III), In *Área académica en materiales y metalurgia* Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, Pachuca de Soto, Hidalgo, México.
- Reyes Cruz, V., Ponce-de-León, C., I., G., M.T, O., Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions. Elsevier, 2002.

- Sánchez Muñoz, C., Enríquez Rosado, R., López Arjona, H., Velázquez Manzanares, M., Estudio cronoamperométrico de la transferencia de triazinas a través de la interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería* 2018, **26**, 585-592.
- Santos-Mungía, P.C., Nava-Alonso, F., Alonso-González, O.-. 2016. Analisis de los Yacimientos de Teluros en México, In *Avances en la Metalurgia Extractiva, Materiales y Medio Ambiente*, eds. Salazar-Hernández, M.M., Salazar-Hernández, M.C., Elorza-Rodríguez, E. Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México, p. 361.
- Santos-Mungía, P.C., Nava-Alonso, F., Alonso-González, O.-. Disolución de oro asociados al teluro utilizando diversos agentes lixiviantes. 2018.
- SGM, 2018. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2017, ed. Mexicano, S.G., 2018 ed.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., *Principios de análisis instrumental* Sexta edición edn. 2008.
- Solís, R.R., 2017. Remoción de Teluro y Selenio de los Efluentes de Cianuración In *Ingeniería 1* Universidad Autónoma de Zacatecas Zacatecas, México, p. 63.
- Southampton electrochemistry, g., *Instrumental methods in electrochemistry* 1985.
- Swapnil, J.P., Sanjay, K.S., Sung, H.H., A., M.A., Liquid-liquid Extraction of Selenium(IV) and Tellurium(IV) by N-noctylcyclohexylamine followed by their Spectrophotometric Determination. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2012, **Vol. 3(1)**, 72-81, **January (2013)**, 72-81.
- Tapia Jácome, M.J., 2013. Diseño e implementación de sistemas para la recuperación de oro en solución por cementación y electrólisis, a escala laboratorio In *Metalurgia extractiva* Escuela Politécnica Nacional Quito, Ecuador.
- Weeks, M.E., The Discovery of Tellurium. *Journal Of Chemical Education*. 1935, 403-409.
- Weir, D.R., Berezowsky, R.M.G.S., Refractory Gold: The role of Pressure Oxidation. . Proc. Intern. Conf. on Gold. Vol 2: Extractive Metallurgy of Gold. SAIMM. Johannesburg, (Rep. Sudafricana), 1986.
- Zhang, J., Zhang, Y., Richmond, W., Wang, H.-p., Processing technologies for gold-telluride ores. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Volume 17, Number 1, February 2010, 2009, 1-10.
- Zhong, J., Wang, G., Fan, J., Li, Q., Kiani, M., Zhang, J., Yang, H., Chen, J., Wang, R., Optimization of process on electrodeposition of 4N tellurium from alkaline leaching solutions. *Hydrometallurgy*, 2018, **176**, 17-25.
- Zoski, C.G., *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, 2007.