

ESTUDIO POTENCIODINÁMICO Y POTENCIOESTÁTICO DE LA DISOLUCIÓN EN CIANURO DE ALEACIONES UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA JOYERA

RESUMEN

En este artículo se muestra el resultado del estudio potenciodinámico y potencioestático del proceso disolución de aleaciones de oro 18 y 24 kilates en cianuro, a condiciones desaireadas. Se utilizaron concentraciones de 5, 12 y 30 g/L NaCN. Dichas concentraciones se fijaron con el fin de evaluar el comportamiento de estas aleaciones a altas y bajas concentraciones de cianuro usadas por los artesanos joyeros en el proceso de pulimento químico de joyas.

PALABRAS CLAVES: Oro, Cianuro, Pulimento químico.

ABSTRACT

In this paper the results of the potentiodynamic and potentiostatic study of dissolution alloys of 18 and 24 carat gold in cyanide are shown, in deaerated conditions. Concentrations of 5, 12 and 30 g/L NaCN were used. Those concentrations were chosen in order to evaluate the behavior of these alloys to high and low concentrations used by artisan jewellers in the chemical polishing process of jewellery.

KEYWORDS: Gold, Cyanide, Chemical polishing.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de pulimento químico (proceso bomba) se basa que bajo condiciones oxidantes y pHs básicos, el oro, la plata y el cobre pueden ser disueltos y complejados por soluciones diluidas de cianuro para posteriormente ser recuperados de la solución. Se logran más altos niveles de oxígeno disuelto, generados por la adición controlada de solución diluida de peróxido de hidrógeno, que aceleran el proceso de disolución y disminuyen las pérdidas de oro y de cianuro. [8, 9,10]

Entre los factores que afectan el proceso de cianuración, se mencionan: [3, 7, 8]

- Concentración de cianuro de sodio.
- pH: Básico entre 9.5-12.
- Concentración de oxígeno: al aumentar el nivel de oxígeno, se incrementa la velocidad de disolución debido a la oxidación del oro en mayor proporción. El permanganato de potasio, el dióxido de manganeso, el ozono, los halógenos y los peróxidos de sodio e hidrógeno son los principales oxidantes.
- Temperatura y presión: Los aumentos en T y P desalojan el hidrógeno de la superficie del material incrementando la velocidad de disolución, pero la acción de agentes cianicidas se hace también mayor.
- Agitación: Una mayor agitación aumenta la velocidad de disolución.

OSCAR FABIÁN HIGUERA COBOS

Ingeniero Metalúrgico, M.Sc
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
osfahico@utp.edu.co

JOSÉ LUIS TRISTANCHO REYES

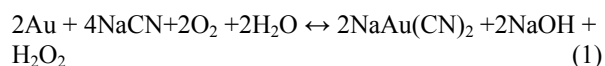
Ingeniero Metalúrgico, M.Sc
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
josetris@utp.edu.co

LUIS CARLOS FLÓREZ GARCÍA

Ingeniero Mecánico, M.Sc.
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
luiscar@utp.edu.co

Grupo de Investigaciones en Materiales Avanzados (GIMAV-UTP)

La importancia del oxígeno en la cianuración de oro fue primero reportada por Elsner en 1846, posteriormente Bodlander en 1896 sugirió que la lixiviación de oro con soluciones de cianuro alcalina procede a través de dos etapas acorde a las reacciones: [9, 10, 11]



En el cual el peróxido de hidrógeno, es formado como un producto intermedio en la primera etapa y se convierte en el agente oxidante en la segunda etapa.

Generalmente, el oxígeno atmosférico actúa como el agente oxidante en la cianuración de oro pero su solubilidad en soluciones de lixiviación es tan limitada que hace el proceso lento y la velocidad de cianuración es entonces determinada por la concentración de oxígeno en la solución de lixiviación. Sin embargo, esta concentración de oxígeno decrece cuando las reacciones proceden y no es remplazado lo suficientemente rápido debido a la viscosidad del medio y la aireación inadecuada, haciendo que la velocidad de lixiviación decrezca y en consecuencia limitando la cantidad de oro recuperado.

Debido a estos problemas es que otros agentes oxidantes han sido estudiados en el último siglo como una alternativa al oxígeno atmosférico. El peróxido de hidrógeno que también ha sido estudiado como un

precursor, parece ser la alternativa más conveniente al oxígeno atmosférico ya que su descomposición produce solamente oxígeno y agua. Sin embargo, su uso industrial es cuestionado ya que puede oxidar el cianuro, produciendo altos consumos de cianuro y peróxido y la posible inhibición del proceso por pasivación de la superficie del oro. [4, 5, 6]

Aunque varios autores han reportado que la adición de pequeñas concentraciones de peróxido de hidrógeno 0.35mM en la lixiviación de oro no tiene efecto sobre la velocidad de cianuración, Kameda[3] reportó en 1949 que grandes concentraciones de peróxido de hidrógeno 0.006 M incrementó la velocidad de disolución de oro, mientras a mayores concentraciones de peróxido de hidrógeno de 0.012 M, prácticamente detuvo la disolución, debido a la oxidación del cianuro por el peróxido.

La cianuración de oro, usando peróxido de hidrógeno, fue considerado por Knorre et al. y Habashi [3] como un proceso lento, en el cual, el peróxido de hidrógeno inhibe la reacción por oxidación del cianuro a cianato. Sin embargo, la oxidación del cianuro no es suficiente para detener el proceso, estas condiciones pueden ser solamente logradas a altas concentraciones de peróxido. Por otro lado el papel del peróxido en la pasivación de la superficie del oro no está claro.

En este artículo, se analizará el comportamiento anódico de las aleaciones de oro de 24 y 18 kilates, en presencia de cianuro libre de oxígeno con el fin de determinar su comportamiento activo pasivo al ser sometido a un medio lixivante como el cianuro. Se utilizaron soluciones de 5, 12 y 30 g/L debido a que son los rangos de concentración utilizados por los artesanos joyeros en el proceso de pulimento químico de joyas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En este estudio se utilizaron reactivos grado analítico. Se usó cianuro de sodio (NaCN) como lixivante. Los experimentos de polarización anódica fueron realizados a condiciones desaireadas tanto a 25°C como a 85°C con el fin de evaluar el comportamiento de cada metal al ser sometido a un proceso de disolución con cianuro. Las condiciones de desaireación fueron obtenidas inyectando al sistema nitrógeno grado analítico. Todas las soluciones de cianuro fueron preparadas utilizando agua destilada. Para las pruebas electroquímicas se utilizó un bipotenciostato AFCBP1 análogo de alta calidad que ofrece beneficios en la adquisición digital de datos.

Las composiciones de las aleaciones de oro de 18 y 24 kilates utilizadas en este estudio son mostradas en la Tabla 1. La composición química fue confirmada por análisis químicos usando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, microscopía electrónica de barrido y por técnicas difractivas.

MUESTRA	ORO %	PLATA %	COBRE %
ORO 24 KILATES	99.75	0.12843	0.13157
ORO 18 KILATES	82.2	11.4842	6.3158

Tabla 1. Composición química aleaciones utilizadas en este estudio.

En las Figuras 1 y 2 se muestran las microfotografías de las aleaciones de oro de 24 y 18 kilates respectivamente utilizadas en este estudio.

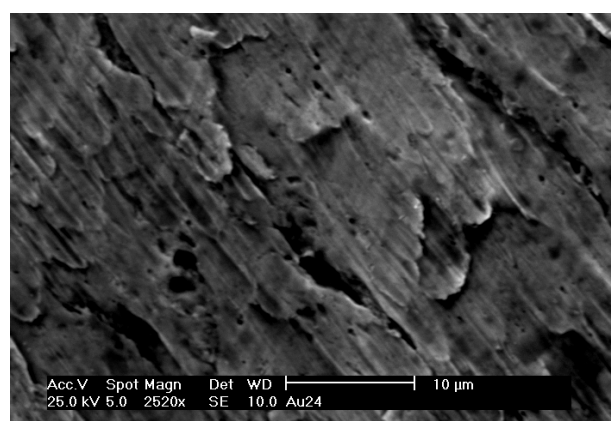


Figura 1. Microscopía electrónica de barrido aleación oro 24 kilates.

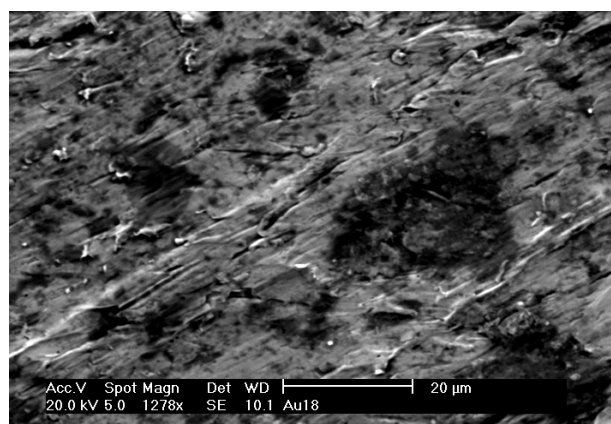


Figura 2. Microscopía electrónica de barrido aleación oro 18 kilates.

Para la fabricación de los electrodos, se fundieron barras de cada aleación de diámetro 8 mm y se cortaron cilindros de 6 mm de altura. Posteriormente se soldaron con soldadura de plata a una matriz de cobre y se recubrieron en teflón, con el fin de obtener discos de cada material de 8 mm de diámetro. Un electrodo de calomel saturado se usó como electrodo de referencia, y un electrodo de platino se utilizó como contra electrodo.

Las condiciones experimentales generales fueron:

- Área superficial de los discos de prueba: 2.011 cm²
- Velocidad de rotación del disco 0 y 450 rpm.
- Concentración de NaCN: 5, 12 y 30 g/L
- El pH fue determinado por la concentración de cianuro en solución.
- Temperatura 25°C y 85°C.
- La velocidad de barrido fue de 5 mV/s.
- El rango de barrido fue de -1000 a 1000 mV en la dirección anódica.

Con la técnica de polarización anódica se evaluó el comportamiento anódico de las aleaciones en estudio en soluciones de cianuro desaireadas. [12]

3. RESULTADOS

Las variables investigadas incluyeron agitación, temperatura y concentración de cianuro. Los efectos de dichas variables sobre el comportamiento anódico de las aleaciones de oro se presenta a continuación

Efecto de la agitación. Se realizaron pruebas de disolución de cada aleación, utilizando diferentes concentraciones de cianuro a 0 y 450 rpm con el fin de evaluar la influencia de la agitación en el comportamiento anódico de las aleaciones en estudio.

Además, se analizó la influencia de la agitación en la disolución de los metales variando la temperatura con el propósito de determinar su influencia en el mecanismo controlante del proceso.

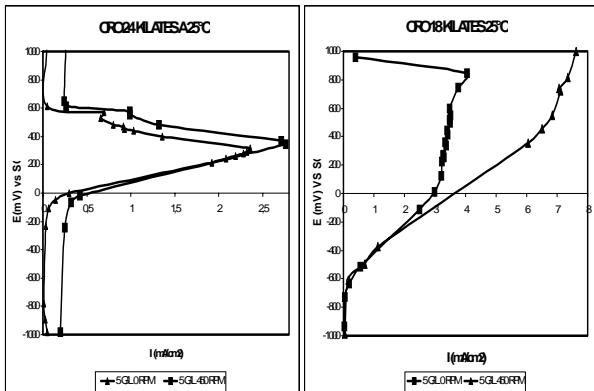


Figura 3. Efecto de la agitación sobre la disolución anódica del oro 24 y 18 kilates en soluciones de cianuro 5 g/L a 25°C a 0 y 450 rpm.

En la Figura 3 se observa que la agitación presentó una influencia no muy marcada a temperatura ambiente para las diferentes aleaciones estudiadas. Aunque, en el oro de 18 kilates se observa un ligero aumento en la densidad de corriente, que representa un aumento en la cinética del proceso. Este comportamiento es consistente con lo encontrado en la literatura debido a que el proceso de

oxidación de metales a temperatura ambiente es controlado por la reacción química entre el agente complejante y la superficie metálica. [1, 2]

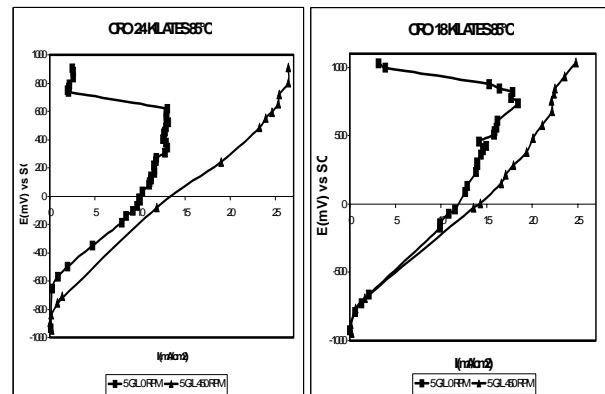


Figura 4. Efecto de la agitación sobre la disolución anódica del oro 24 y 18 kilates en soluciones de cianuro 5 g/L a 85°C .

En la Figura 4 se observa que la agitación presentó una gran influencia a altas temperaturas para las diferentes aleaciones estudiadas. Se presentó un aumento significativo en la densidad de corriente al realizar el proceso a 450 rpm en comparación al proceso a 0 rpm. Este comportamiento es consistente a lo encontrado en la literatura debido a que el proceso de oxidación de metales a altas temperaturas es controlado por procesos difusivos que son favorecidos con la agitación del sistema. [1, 2]

Efecto de la temperatura. Se realizaron pruebas de disolución a temperatura ambiente y a 85°C para evaluar el efecto de la temperatura sobre la cinética del proceso de disolución de metales.

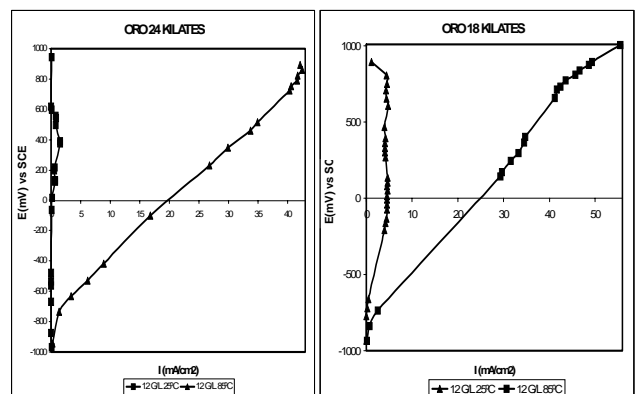


Figura 5. Efecto de la temperatura sobre la disolución anódica del oro 24 y 18 kilates en soluciones de cianuro 12 g/L a 25 y 85°C a 0 rpm.

En la Figura 5 se observa la gran influencia que tuvo la temperatura sobre la disolución de metales en soluciones de cianuro. Se presentó un aumento significativo en la densidad de corriente al realizar el proceso a 85°C comparado con el proceso a temperatura ambiente. Este comportamiento es consistente con lo encontrado en la

literatura debido a que a altas temperaturas hay mayor movilidad molecular favoreciendo con esto la disolución de capas pasivas que pueden estar entorpeciendo el proceso de disolución.

Efecto de la concentración de cianuro. Se realizaron pruebas para cada aleación, variando la concentración de cianuro en solución, se trabajaron concentraciones de 5, 12 y 30 g/L de NaCN grado analítico con el fin de evaluar la influencia de la concentración de cianuro libre sobre la cinética del proceso de disolución de cada aleación en soluciones de cianuro.

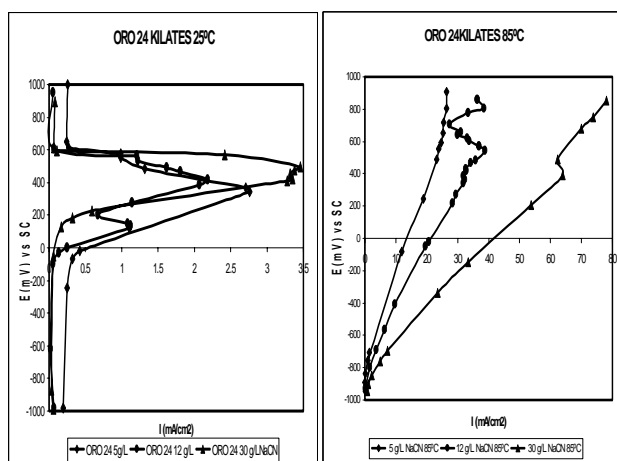
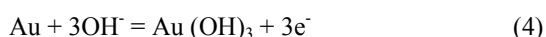


Figura 6. Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución anódica del oro 24 a temperaturas de 25 y 85°C a 450 rpm.

En la Figura 6 se observa el comportamiento anódico del oro de 24 kilates, a temperatura ambiente dentro del rango de potencial entre -300 y 600 mV, donde se distingue el comportamiento típico del oro en soluciones de cianuro. Se presentaron tres picos de corriente a temperatura ambiente, aunque son más marcados a concentraciones de 12 g/L, en donde se presentaron los picos de corriente debido a la formación del $\text{Au}(\text{OHCN})_{\text{ads}}$ (138mV), el segundo pico de corriente se debe a la formación de $[\text{Au}(\text{OHCN})_3]_{\text{ads}}$ según la reacción:



El tercer pico de corriente se debe a la formación de una capa de hidróxido sobre la superficie del oro acorde a la reacción: [1,2, 14]



A temperatura de 85°C se observa como los picos de corriente desaparecen debido a la mayor movilidad de las partículas y a la inestabilidad de las capas pasivas. Debido a esto se aumenta la cinética del proceso de disolución de metales.

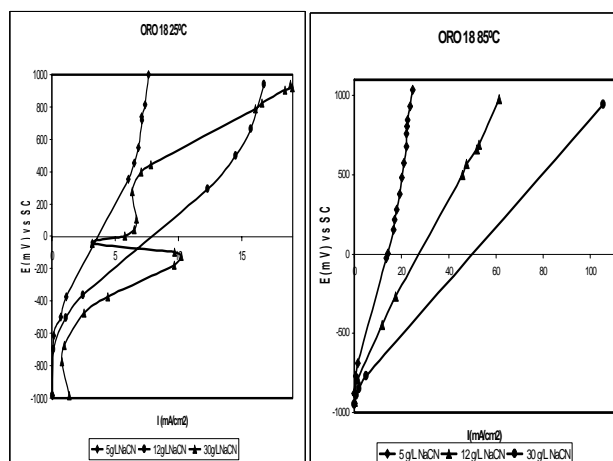


Figura 7. Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución anódica del oro 18 a temperaturas de 25 y 85°C a 450 rpm.

La aleación de oro de 18 kilates no se comportó de la misma forma que el oro de 24 kilates. La aleación de oro de 18 kilates presentó una estructura del tipo AuCu y como se observa en la Figura 7, sus curvas de potencial corriente fueron dependientes de la concentración de cianuro, aunque a temperatura ambiente, a altas concentraciones de cianuro, presentó un comportamiento similar al del oro con la formación de picos de densidad de corriente a potenciales en el rango de -150 – 150 mV. A bajas concentraciones de cianuro la densidad de corriente se incrementó con el aumento del potencial anódico hasta 300 mV donde luego se alcanza una meseta de corriente límite desde 400 - 1000mV. El comportamiento a 85°C es muy similar al comportamiento del oro de 24 kilates ya que a altas temperaturas se inhibe la formación de capas pasivas.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El estudio de polarización anódica muestra que tanto para la aleación de oro 24 y 18 kilates se manifiesta el comportamiento anódico más complejo en soluciones de cianuro desaireadas. Se observaron tres picos a 0.1, 0.4 y 0.6V para el oro de 24 kilates y -0.1 y 0.1V para el oro de 18 kilates. La observación sugiere que la superficie puede pasivarse durante la polarización por la formación de especies superficiales no reactivas o lentamente reactivas. Los picos de pasivación obtenidos para el oro de 24 kilates no concuerdan con los del oro puro, encontrados en la literatura, esto era de esperarse debido a que no se trabajó con oro de alta pureza sino con oro de 24 kilates refinado por los artesanos joyeros, ya que se buscaba analizar el comportamiento anódico de dicha aleación al entrar en contacto con cianuro.

Se observó una mayor cinética del proceso de disolución de oro en la aleación de oro de 18 kilates debido a un aumento en la cantidad de elementos como el cobre y la

plata (Tabla 1) que inhiben la formación de capas pasivas de AuCN adsorbidas sobre la superficie de la probeta.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Xiaowei Sun, Y. Charles Guan, and Kenneth N. Han. Electrochemical behavior of the dissolution of gold-silver alloys in cyanide solutions. Metallurgical and materials transactions B, Volume 27B June 1996, pages 355-361.
- [2] Yichang Guan and Kenneth N. Han. An electrochemical study on the dissolution of gold and copper from gold/copper alloys. Metallurgical and materials transactions B, Volume 25B December 1994 pages 817- 827.
- [3] Guzmán L, Segarra M, Chimenos J.M, Fernández M.A, Espiell F. Gold cyanidation using hydrogen peroxide. Barcelona, España. Enero 1999.
- [4] Sobral L. Research and development in extractive Metallurgy for precious metals. Rio de Janeiro, Brasil 1995.
- [5] Zurrilla, R.W., Sen.R.K & Yeager.E. (1978). The kinetics of reduction reaction on gold in alkaline solution, J. Electrochemical. Soc. 125. 1103-1109.
- [6] Wadsworth M.E., Zhu X., Thompson J.S., Pereira C.J. (2000) Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism. Hydrometallurgy.
- [7] Wadsworth M.E. (1999) Surface processes in silver and gold cyanidation. Int. J. Miner. Process.
- [8] Rubisov D.H., Papangelakis.V.G., Kondos.P.D.(1996) Fundamental kinetic models for gold ore cyanide leaching. Canadian Metallurgical Quarterly.
- [9] Wadsworth M.E., Yong H. Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva. Ed Trillas 1986.
- [10] Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical Methods. Library of Congress, pp 137-249. 1980.
- [11] Sobral, L.G.S. Rotating Disk Technique Appiled to an Environmentally Sound Extraction Metallurgy. CETEM, Universidad Industrial de Santander, 1995.
- [12] Newman J. Electrochemical Systems. Prentice Hall 1991.
- [13] Deschenes.G., Prud'homme P.J.H.(1997) Cyanidation of a copper -gold ore. Int.J. Miner.Process.
- [14] Lapidus G. (1995) Unsteady-state model for gold cyanidation on a rotating disk. Hydrometallurgy.
- [15] Cheng S.C, Gattrell M., Guena T., MacDougall B. The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions. Electrochimica acta 47 2002.
- [16] Assal J., Hallstedt B., Thermodynamic assessment of the silver oxygen system. Journal American ceramics. 1997.