

## Estudio del comportamiento del pH en el proceso de electrocoagulación con electrodos de hierro para la recuperación de oro y plata

### Study of the behavior of pH in the electrocoagulation process with iron electrodes for the recovery of gold and silver

PARGA-TORRES, José†, FIGUEROA-MARTÍNEZ, Gabriela, VALENZUELA-GARCÍA, Leobardo y VALENZUELA-SOTO, Alejandro

ID 1<sup>er</sup> Autor: *José, Parga-Torres*

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Gabriela, Figueroa-Martínez*

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Leobardo, Valenzuela-García*

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *Alejandro, Valenzuela-Soto*

DOI: 10.35429/JSL.2020.23.7.10.16

Recibido 20 de Julio, 2020; Aceptado 30 de Diciembre, 2020

#### Resumen

La tecnología de electrocoagulación es conocida desde principios del siglo XX, donde esta ha evolucionado, siendo en la actualidad una tecnología eficaz para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, esta técnica no ha sido probada en la recuperación de oro y plata de soluciones de cianuración, debido a esto se propone esta tecnología para la recuperación de metales preciosos ya que se han obtenido excelentes resultados en la recuperaciones de oro y plata superior al 93% en 20 minutos. Debido a esto, esta técnica es propuesta dadas sus ventajas como son: sus bajos costos de operación en comparación a los procesos convencionales de recuperación de metales preciosos como son el proceso Merrill Crowe y el proceso de Carbón Activado. El análisis de resultados de las técnicas X rays y de MEB, demuestran que las especies que se formaron son de tipo magnético identificadas como lepidocrocita, magnetita y oxihidróxidos de hierro amorfo. Este producto magnético adsorbe las partículas reducidas de oro y plata en su superficie debido a la atracción electrostática entre el material magnético y los dos metales. Finalmente, se concluye que el proceso de EC es una tecnología muy eficiente que se puede utilizar para la recuperación de oro y plata de soluciones de cianuración en corto tiempo.

**Electrocoagulación, Cianuración, Proceso Merrill Crowe**

#### Abstract

The technology of electrocoagulation has been known since the early twentieth century, where this has evolved, and is currently effective for the treatment of wastewater technology, but this technique has not been proven in the recovery of gold and silver solutions cyanide because of this technology for the recovery of precious metals is proposed as they have achieved excellent results in the recovery of gold and silver higher than 93% in 20 minutes. Because of this, this technique is proposed given its advantages such as: their low operating costs compared to conventional recovery processes precious metals are like the Merrill Crowe process and the process of Activated Carbon. The analysis of results of technical X rays and SEM show that the species are formed magnetic type identified as lepidocrocite, magnetite and amorphous iron oxyhydroxides. This product adsorbs reduced magnetic particles of gold and silver on its surface due to the electrostatic attraction between the magnetic material and the two metals. Finally, we conclude that the EC process is a very efficient technology that can be used to recover gold and silver from cyanide solutions in a short time.

**Electrocoagulation, Cyanidation, Merrill Crowe Process**

**Citación:** PARGA-TORRES, José, FIGUEROA-MARTÍNEZ, Gabriela, VALENZUELA-GARCÍA, Leobardo y VALENZUELA-SOTO, Alejandro. Estudio del comportamiento del pH en el proceso de electrocoagulación con electrodos de hierro para la recuperación de oro y plata. Revista de Simulación y Laboratorio. 2020. 6-23:10-16.

†Investigador contribuyendo como primer Autor

## Introducción

La búsqueda de metales preciosos como el oro y la plata fue uno de los estímulos para la exploración del nuevo mundo, luego vino la extracción de minerales no ferrosos y a partir de mediados del Siglo XX, los minerales no metálicos [1]. Actualmente México sigue siendo un país con grandes yacimientos de plata y también ha sido por varios siglos primer productor de plata en el mundo, pero sin embargo en la actualidad la mayoría de los metales, incluyendo los metales preciosos, se encuentran en la naturaleza en forma de compuestos y además se presentan en mezclas más o menos complejas de sulfuros, óxidos, carbonatos y silicatos en los cuales las recuperaciones son bajas [2].

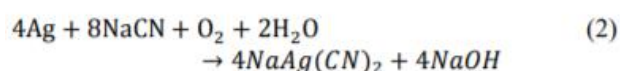
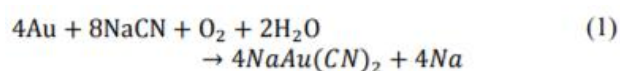
De forma general, el proceso de cianuración es el más utilizado para la extracción de oro y plata a partir de sus minerales. Este proceso electroquímico utiliza oxígeno que se encuentra en el aire como oxidante y al ion CN- como agente complejante [3]. Este método se basa en que el oro y la plata se disuelven fácilmente en una solución acuosa diluida de cianuro de sodio o de potasio, con relativa facilidad si se mantienen en la pulpa condiciones oxidantes favorables a un pH alcalino de 10 [4].

La cementación por zinc o proceso Merrill Crowe es el método más ampliamente usado para la recuperación de oro y plata de soluciones de cianuración, debido a que la operación es simple, fácil de operar y muy eficiente. Sin embargo, existen grandes.

La electroquímica es una tecnología que en las últimas décadas ha tenido muchas aplicaciones industriales y se ha desarrollado rápidamente ofreciendo varias alternativas que compiten ventajosamente con distintos procesos. La electrocoagulación, aunque no es una tecnología nueva, ha sido poco estudiada y desarrollada y se necesita entender a fondo sus mecanismos [6]. Pese a esto, ha logrado alcanzar un aprovechamiento comercial importante en el trabajo puntual de algunos contaminantes ubicándose como una técnica con mayores ventajas comparativas con respecto a las tecnologías tradicionales de tratamiento. Por esta razón en los últimos años ha despertado un interés científico, para utilizarse como proceso alternativo para la recuperación de oro y plata de soluciones acuosas.

## Proceso de cianuración

El proceso de cianuración era conocido en forma empírica por los alquimistas del siglo XVIII, donde estos sabían que el oro era soluble en una solución acuosa de cianuro de potasio, y los primeros joyeros probablemente usaron este descubrimiento para llevar a cabo la recuperación de oro y plata. El proceso de cianuración lo podemos representar por las siguientes ecuaciones propuestas por Elsner en su Journal Prakchen (1846) son las siguientes, para el oro [7]:



Desventajas en el proceso como: (1) La solución preñada necesita un tratamiento previo a la precipitación, (2) El proceso es sensible a la interferencia de iones disueltos, (3) baja concentración de metales preciosos en solución incrementa la cantidad de zinc requerido para precipitar una onza de material [5].

También fue de vital importancia, que Elsner fue el primero en reconocer que el oxígeno era esencial para la disolución efectiva del oro y la plata en los minerales que los contienen. La ecuación de Elsner's 1 y 2 muestra que el oxígeno es crítico para la disolución de oro. La estequiometría del proceso muestra que 4 moles de cianuro se necesitan para cada mol de oxígeno presente en la solución. A temperatura ambiente y presión atmosférica normal, aproximadamente 8.2 mg de oxígeno están presentes en un litro de agua, esto corresponde a  $0.27 \times 10^{-3}$  mol/L. La concentración de cianuro sodio correspondiente para la reacción completa (peso molecular de NaCN= 49) debe ser igual a  $4 \times 27 \times 10^{-3} \times 49 = 0.05$  g/L o 0.01% aproximadamente [7].

## Proceso de Electrocoagulación

La electrocoagulación es un proceso que utiliza la electricidad para eliminar contaminantes en el agua que se encuentran suspendidos, disueltos o emulsificados. La técnica consiste en inducir corriente eléctrica en el agua residual a través de placas metálicas paralelas de hierro al carbono o de aluminio.

La corriente eléctrica proporciona la fuerza electromotriz que provoca las reacciones químicas que desestabilizan las formas en las que los contaminantes se encuentran presentes, bien sea suspendidas o emulsificadas.

Es así como los contaminantes presentes en el medio acuoso forman agregados, produciendo partículas sólidas que son menos coloidales y menos emulsificadas (o solubles) que en estado de equilibrio. Cuando esto ocurre, los contaminantes forman componentes hidrofóbicos que se precipitan y/o flotan y se pueden remover fácilmente por algún método de separación de tipo secundario [8].

De manera general este proceso tiene las siguientes ventajas:

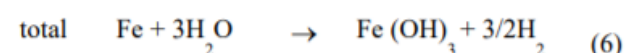
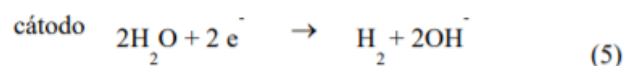
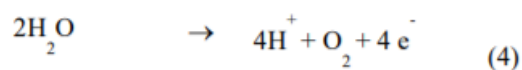
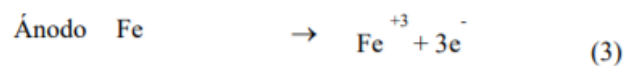
Los efluentes tratadas son libres de impurezas como son color, olor, y sólidos; como se aplica un campo eléctrico pueden removerse partículas coloidales facilitando con esto la clarificación de la fase acuosa; la unidad de tratamiento no es muy voluminosa y el mantenimiento de la misma es muy fácil ya que no tiene partes en movimiento; finalmente esta tecnología se puede utilizar en áreas remotas del país donde se tengan problemas de electricidad, ya que se puede utilizar la energía solar para llevar a cabo este proceso.

La electrocoagulación cuenta con solo unas pocas desventajas, las cuales no representan un problema mayor: a) El ánodo de sacrificio requiere remplazarse periódicamente; b). Si están presentes fenoles y productos en descomposición, el cloro puede dar mal aspecto y olor; c) Un óxido impermeable puede formarse en el cátodo, pudiendo interferir con la operación o funcionamiento correcto de la celda electroquímica de electrocoagulación [9].

### Reacciones en el proceso de electrocoagulación

El mecanismo de la electrocoagulación es altamente dependiente de la química del medio acuoso, especialmente de la conductividad. Otros factores como el pH, tamaño de partícula y concentración de los reactivos químicos también influyen en el proceso. Los materiales comúnmente utilizados como electrodos en la electrocoagulación son de hierro y aluminio.

La remoción de iones por EC se puede explicar mediante las siguientes reacciones generales en el caso de electrodos de hierro:



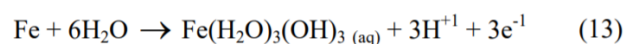
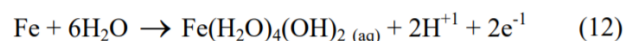
### Reacción global en proceso EC en electrodos de hierro (Fe)

Las reacciones químicas que ocurren en los electrodos se presentan a continuación, donde la generación de H<sub>2</sub> ocurre en el cátodo, y la de iones férricos o féreos y O<sub>2</sub> en el ánodo. La electroquímica depende de la cinética y termodinámica. La EC puede ser considerada como un proceso de corrosión acelerada. La velocidad de la reacción dependerá de la eliminación [H<sup>+</sup>] vía evolución de H<sub>2</sub>.

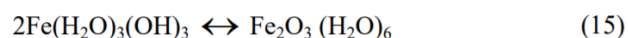
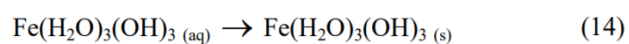
Para pH4 < pH<7



Comentarios: el hierro también sufre hidrólisis



El hidróxido de Fe (III) comienza a precipitar con un floculo de color amarillo.

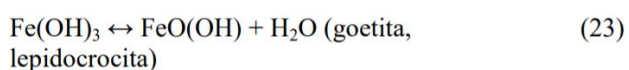
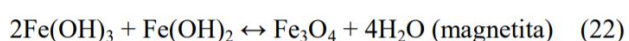
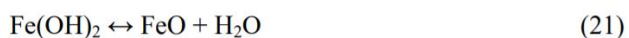
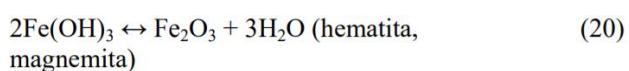
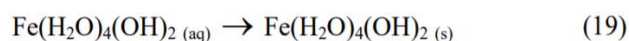


Para pH 6<pH<9



La precipitación del hidróxido de Fe (III) continua, y la precipitación del hidróxido de Fe (II) también ocurre presentando un floculo verde oscuro.

El pH para la solubilidad mínima de Fe (OH)<sub>n</sub> está en el intervalo de 7-8. El floculo electro coagulado es formado debido a la polimerización de oxihidroxidos de hierro.

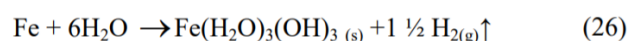
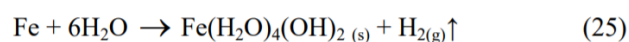


Hematita, magemita, magnetita, lepidocrocita y goetita han sido identificadas por EC por Parga [10] y Gomes [11].



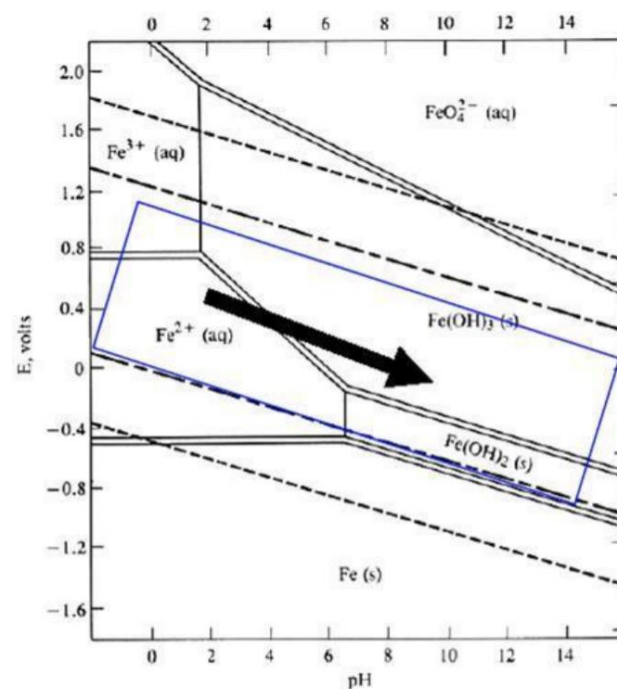
La evolución del hidrógeno toma mayor lugar, pero los [H<sup>+</sup>] ahora provienen de la hidrólisis de hierro y ácidos débiles.

Otras reacciones son:



Las concentraciones en la celda no son constantes, las especies y el pH están cambiando. Esto puede ser ilustrado en la Figura 1 con un diagrama de Fe de pourbaix. Las líneas punteadas en los diagramas de pourbaix representan los límites en los que son estables las soluciones acuosas, puesto que dichas líneas se refieren a los valores de potencial fuera de los cuales (por encima de la línea superior o por debajo de la inferior) el agua se oxida o se reduce formando O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> respectivamente. El área encerrada por dichas líneas se conoce como —la ventana de estabilidad del agua. En un diagrama de pourbaix las especies básicas se localizan en la parte derecha del diagrama, las más ácidas en la parte izquierda, las especies oxidantes se localizan en la parte superior del diagrama y las especies reductoras se localizan en la parte inferior del diagrama.

Si se fija el pH en un valor determinado se puede hacer un análisis concerniente a la reactividad de las especies presentes [12].



**Figura 1** Diagrama de pourbaix para Fe, mostrando la región y dirección en la cual procede la electrocoagulación [12]

### Reactor de Electrocoagulación en arreglo bipolar

El reactor utilizado para realizar la electrocoagulación en una operación por batch, en su forma más simple, está formado por una celda electroquímica con un ánodo y un cátodo dispuestos en forma vertical y conectada a una fuente de energía externa. El material anódico se corroe eléctricamente debido a la oxidación, mientras que el cátodo permanece pasivo.

El sistema para la electrocoagulación requiere de una fuente de corriente directa, un regulador de densidad de corriente y de un multímetro para leerlos valores de corriente. En la Figura 2 el reactor para el proceso de electrocoagulación con electrodos en paralelo [13].

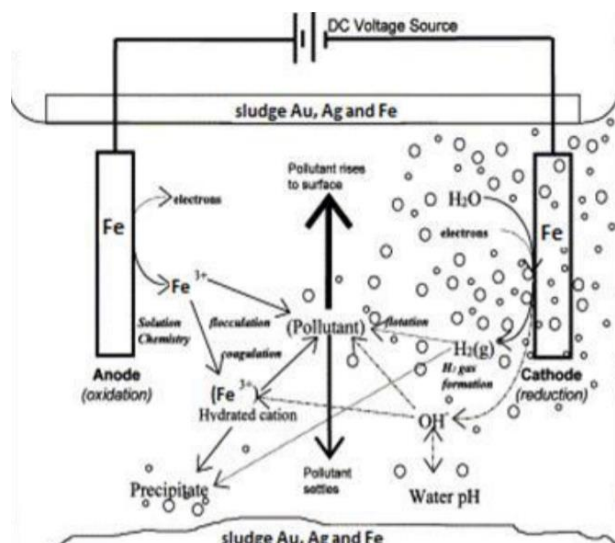


Figura 2 Reactor para el proceso de electrocoagulación

Durante el proceso, las burbujas producidas por los gases formados por electrolisis pueden adsorber las partículas o coágulos que contienen al oro y la plata, siendo transportadas a la parte superior del reactor donde son concentradas y removidas. También los iones metálicos pueden reaccionar con los iones producidos de OH en el cátodo en la cual ocurre la evolución de hidrogeno y forma un hidróxido insoluble que adsorbe los contaminantes de la solución y también contribuye a la coagulación debido a la neutralización de las partículas coloidales de oro y plata. Este comportamiento de aglomeración de partículas se debe también a la influencia de las fuerzas de atracción de Van der Waals [14].

### Desarrollo Experimental

Inicialmente se obtuvo una muestra proveniente de la cianuración, esta solución viene con un pH de 12.5 por lo cual se utilizó ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para ajustar el pH a 7, 8, 9 y 10 para determinar a qué pH trabaja mejor el proceso de electrocoagulación, posteriormente se colocaron 500ml de solución en un vaso de precipitado con los electrodos dispuestos en paralelo con una separación entre ellos de 5mm, se enciende el agitador magnético.

Se aplica la corriente y voltaje, controlando la conductividad con NaCl. Finalmente se filtra la solución para separar los sólidos de la solución acuosa, los sólidos depositados en los filtros que se secan a temperatura ambiente.

### Equipo experimental

Se utilizó un agitador magnético Marca Corning Modelo PC-310, una fuente de poder regulada (modelo PRL-25 marca Steren), se registró el pH con un pH metro marca CWR científica u modelo 8005, la filtración se realizó con papel filtro whatman No. 42, diámetro 125 mm. La Figura 3 muestra el equipo que se utilizó en el proceso de Electrocoagulación.



Figura 3 Equipo de laboratorio para la electrocoagulación

### Resultados y Discusión

La identificación y determinación cuantitativa de todos los elementos se realizó mediante análisis químico por medio de Espectroscopia de Absorción Atómica. Los elementos determinados del concentrado se muestran en la Tabla 1.

Solución inicial	Au (ppm)	Ag (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Fe (ppm)
	4.27	283	5899	8766	3997

Tabla 1 Valores iniciales del proceso de Electrocoagulación

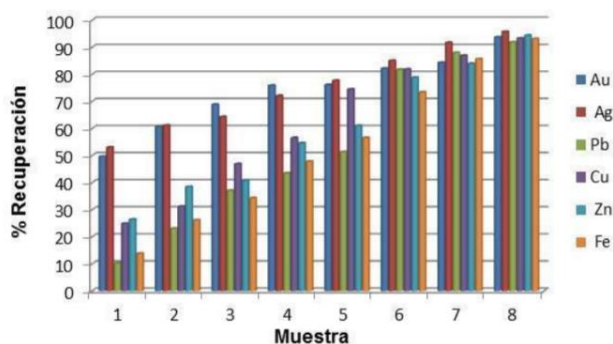
Se llevaron a cabo experimentos para determinar a qué pH es más eficiente el proceso de electrocoagulación. Se tomaron 8 muestras representativas, las cuales se llevaron a un estudio por microscopia de absorción atómica después del tratamiento. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2.

No. muestra	(%)						tiempo	pH
	Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Fe		
1	49.	53.	10.	24.	26.	13.	10	7
	64.	02.	21.	83.	38.	82.		
2	60.	61.	23.	31.	38.	26.	20	7
	65.	13.	05.	20.	42.	16.		
3	68.	64.	37.	46.	40.	34.	10	8
	85.	31.	06.	91.	78.	33.		
4	75.	72.	43.	56.	54.	47.	20	8
	87.	08.	49.	56.	62.	82.		
5	76.	77.	51.	74.	61.	56.	10	9
	11.	66.	32.	46.	03.	56.		
6	82.	85.	81.	81.	78.	73.	20	9
	2.	03.	75.	83.	8.	42.		
7	84.	91.	87.	86.	83.	85.	10	0
	3.	69.	96.	92.	95.	61.		
8	93.	95.	91.	93.	94.	93.	20	0
	74.	74.	85.	28.	39.	07.		

**Tabla 2** Resultados del proceso de Electrocoagulación

De acuerdo con los resultados se puede observar que se obtiene recuperación por arriba del 90% para las muestras con un pH de entre 9 y 10, esto demuestra que el proceso de electrocoagulación puede ser utilizado para la recuperación de metales preciosos. Este proceso de EC puede ser una sustitución del proceso Merrill Crowe y Carbón activado utilizado hasta la fecha para la recuperación de oro y plata. Lo que hace atractivo al proceso de Electrocoagulación son sus bajos costos de operación.

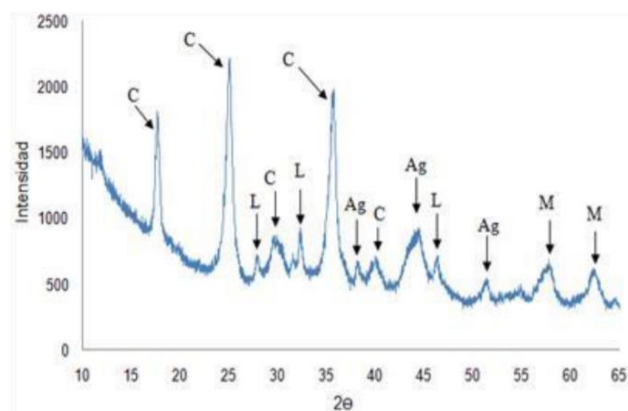
A continuación, se muestran una gráfica representativa de las recuperaciones obtenidas por el proceso de Electrocoagulación.



**Figura 4** Gráfico de porcentaje de disolución de oro y plata

Para la determinación de las especies que se encuentran en el producto proveniente del proceso de electrocoagulación se analizó por medio de difracción de Rayos X. Las especies determinadas en el producto de electrocoagulación fueron las siguientes:

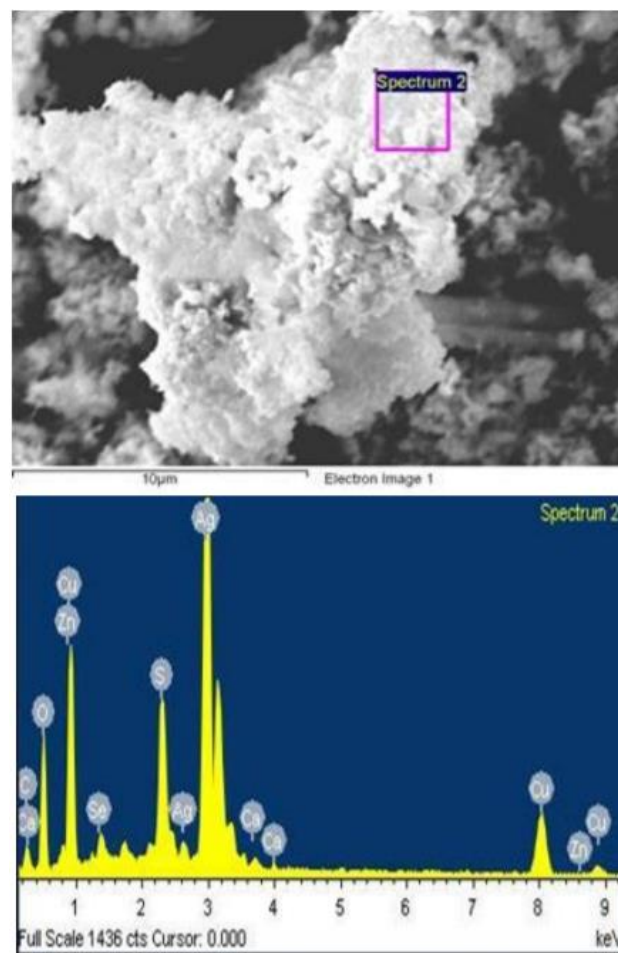
Lepidocrocita (L), Magnetita (M), Plata (Ag) y Hexacianoferrato de cobre (C). Esto se puede observar en la Figura 5.



**Figura 5** Patrón de Difracción de Rayos X de los polvos provenientes de la electrocoagulación de oro y plata

Mediante Microscopía Electrónica de Barrido se muestra a la plata absorbida sobre las especies de hierro la cual se observa en la Figura 6.

La micrografía muestra la superficie de las partículas de óxido/oxihidróxido de hierro se recubrió con una capa de hierro. La composición química del producto sólido según lo determinado por EDX, con esta técnica utilizada para el análisis elemental se identificó que la muestra contenía hierro, plata y otros elementos como calcio, cobre, zinc entre otros.



**Figura 6** Imágenes de MEB y EDX de los productos provenientes del proceso de Electrocoagulación

## Conclusiones

Los resultados obtenidos del proceso de EC que son recuperaciones de oro y plata del 93% a un pH entre 9 y 10, nos demuestra que el proceso de electrocoagulación puede ser utilizado como una tecnología viable para recuperar el oro y la plata de soluciones de cianuración. Las técnicas de difracción de Rayos X y MEB muestran que las especies magnéticas de hierro formadas como son la magnetita, goethita y lepidocrocita, adsorben eficientemente el oro y la plata.

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), Universidad de Sonora, Depto. Ing. Química y Metalurgia, Hermosillo, Sonora, Tecnológico Nacional de México (ITS), Grupo Minero Bacis localizado en el estado de Durango, por su apoyo incondicional para la realización de este artículo.

## Referencias

John John O. Marsden and C. Iain House, 2006, *The chemistry of Gold Extraction*, Second Edition, Published by the Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.

Ruiz limón Ramón, 2009. Recursos y necesidades de México, pp 01-58.

Eleazar Salinas, Isauro Rivera, F. Raúl Carrillo, Francisco Patiño, Juan Hernández y Leticia E. Hernández. 2004. Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la pre-oxidación de minerales sulfurosos con ozono. Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Vol. 48, N° 4, pp 315-320.

Szczygiel, S. 1984. *Metalurgia no ferrosa*. 1ª Edición. Ed. Limusa México.

Terkel Rosenqvist 1987, —Fundamentos de metalurgia extractiva, Ed. Limusa, pp. 127-128.

Koby, Mehmet, CAN, Orhan Taner and Bayramoglu, Mahmut. 2003. —Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. In: *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 100. Nos. 1-3. pp.163-178.

Habashi Fathi. 1970. *Principles of extractive metallurgy*. Editorial, Gordon and Breach Science Publishers, Vol 2, pp 50-55.

Mejía Ana Patricia, Arango Ruiz, Garcés Giraldo Luis Fernando, 2006. La electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas, N° 2, Vol. 1, pp 58-77.

M.C. Víctor Manuel Vázquez Vázquez, 2009. Estudio termodinámico y cinético de la adsorción de TiO<sub>2</sub> y arsénico en especies generadas por electrocoagulación. Tesis de Doctorado. Instituto Tecnológico de Saltillo.

J.R. Parga, D.L. Cocke, V. Valverde, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, H. Moreno, M.Weir, and D. Mencer, 2005. Characterization of Electrocoagulation for Removal of Crand As, *Journal of Chem. Eng. Technol.* 28, pp 605- 612.

J.A.G. Gomes, D.L. Cocke, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J.R. Parga, G. Irwin, H. McWhinney, T. Grady, E. Peterson, 2007. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, *J. Hazard. Mater.* B139, pp 220-231.

M.C Claudia Soberon, 2010. Análisis termodinámico de la adsorción de estroncio en especies magnéticas formadas por un proceso de electrocoagulación. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Saltillo.

Bayramoglu, Mahmut, et al. 2004. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Separation and Purification Technology*. Vol.37. pp. 117-125.

GE, Jiantuan; et al. 2004. New bipolar electrocoagulation - electrofotation process for the treatment of laundry wastewater, *Separation and Purification Technology*. Vol.36. pp. 33-39.