



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

CBI

CINETICA DE CEMENTACION DE PLATA DESDE SOLUCIONES
LIXIVIANTES DE TIUREA USANDO ALUMINIO

TESIS QUE PRESENTA

MARIA MAURA MARGARITA TEUTLI LEON

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
OCTUBRE DE 1990

111529

El presente trabajo fué realizado bajo la dirección de:

M. C. Gretchen Terri Lapidus Lavine.

Dr. Ignacio González Martínez.

En las instalaciones de Hidrometalurgia y Electroquímica
de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa

La autora agradece la atención de la Dra.:

Elsa Miriam Arce Estrada, por la dedicación al revisar
este trabajo.

Se agradece el apoyo brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y la Universidad Autónoma de Puebla, para la realización de los estudios y tesis de maestría.

RESUMEN

La cinética de cementación de Ag(I) con partículas de aluminio, fué estudiada con soluciones modelo bajo atmósferas de nitrógeno, variando la temperatura, velocidad de agitación, proporción aluminio/plata, pH y las concentraciones de tiourea y activador superficial. Las concentraciones de las soluciones fueron evaluadas por la técnica de absorción atómica y por mediciones REDOX. Estudios galvanostáticos y cronoamperométricos se realizaron para este sistema, determinándose curvas de Tafel y diagramas de Evans

Los resultados mostraron que el proceso de cementación es esencialmente independiente de pH, velocidad de agitación y concentración de Ag(I). Sin embargo se observó fuerte influencia de la temperatura, proporción aluminio/plata y la cantidad de activador. Hay evidencia que la etapa controlante depende de la disolución del óxido de aluminio desde la partícula y de la adsorción de tiourea.

ABSTRACT

The cementation kinetics of silver with aluminum particles were studied with model solutions under nitrogen atmospheres, varying the temperature, aluminum/silver ratio, pH, stirring velocity and concentrations of thiourea and surface activator. Recoveries were evaluated both by atomic absorption and REDOX measurements technics. Galvanostatic and chronoamperometric studies were realized; Tafel curves and Evans diagrams were determined for this system.

The results showed the cementation process to be essentially independent of pH, stirring velocity and silver concentration. However, a strong influence was observed with respect to temperature, aluminum/silver ratio and the quantity of activator. There is evidence that the controlling step is the dissolution of aluminum oxide from the particle surface and strong surface adsorption of thiourea.

INDICE

	Página
Introducción	1
Aspectos fundamentales de la cementación	4
1) Generalidades	5
2) Mecanismo de Reacción	5
3) Estudios de cementación	8
4) Cinética de cementación	9
5) Enfoque electroquímico de la cementación	12
6) Electrocinética de la cementación	16
7) Cementación de metales preciosos	21
Propósito del trabajo	24
Método Experimental	25
1) Comportamiento químico	26
1.1) Material y Equipo	26
1.2) Procedimiento experimental	27
2) Comportamiento electroquímico	30
2.1) Material y equipo	30
a) Electroodos	30
b) Soluciones	31
c) Celdas de trabajo	32
2.2) Procedimiento experimental	34
a) Método Galvanostático	34
b) Método Cronoamperométrico	35
c) Método Voltamperométrico	38
Resultados y discusión	40
1) Comportamiento químico	41

1.1) Activante	41
1.2) Velocidad de agitación	42
1.3) Tiourea	42
1.4) pH	42
1.5) Temperatura	43
1.6) Cantidad de aluminio	44
1.7) Diámetro de partícula	44
1.8) Oxidantes	45
2) Comportamiento electroquímico	58
2.1) Plata	58
2.2) Aluminio	61
2.3) Parámetros de Tafel	62
2.4) Diagramas de Evans	64
Conclusiones	82
Nomenclatura	85
Bibliografía	87
Apéndices	93
Apéndice I: Construcción de electrodos	94
Apéndice II: Técnicas analíticas	97
Apéndice III: Resultados electroquímicos	103
Apéndice IV: Resultados químicos	116

INDICE DE FIGURAS

Figura:		Página
1	Diagrama de una reacción de cementación	6
2	Separación de los planos de $C=0$ y $v=0$, en una reacción de cementación	8
3	Diagrama de polarización de una especie química	14
4	Diagrama de Evans	15
5	Sistema experimental para las pruebas de cementación	26
6	Arreglo de celda de tres electrodos	31
7	Celda de tres electrodos para los experimentos de plata	33
8	Celda de 3 electrodos para los experimentos de aluminio	33
9	Circuito galvanostático	34
10	Circuito potencioestático	36
11	Cronoamperometría de barrido de doble paso	36
12	Construcción de voltamperogramas de muestreo de corriente	37
13	Circuito potenciostático para voltametría de barrido	38
14	Voltamperograma obtenido por barrido triangular	39
15	Efecto de la concentración de activante en la cinética de cementación de plata	47
16	Efecto del activante en la disolución de aluminio	48
17	Efecto de la agitación en la cinética de cementación de plata	49
18	Efecto de la cantidad de tiourea en la cinética de cementación de plata	50
19	Efecto de pH en la cinética de cementación de plata	51
20	Efecto de la temperatura en la cinética de cementación de plata	52
21	Análisis de los datos de temperatura para calcular la constante cinética global (K)	53

22	Análisis de los datos de K aplicando la ecuación de Arrhenius	54
23	Efecto de la cantidad de aluminio en la cinética de cementación de plata	55
24	Efecto del radio de partícula en la cinética de cementación de plata	56
25	Efecto de la presencia de oxidantes en la cinética de cementación de plata	57
26	Ejemplo de voltamperograma obtenido por el método galvanostático	67
27	Ejemplo de cronoamperogramas de plata	68
28	Voltamperograma de reducción de Ag(I), intervalo -640 a - 710 mV	69
29	Voltamperograma de reducción de Ag(I) intervalo de - 640 a - 1200 mV	70
30	Comparación de voltamperogramas de reducción de Ag(I) intervalo -640 a -710 mV, t= 1.5 ms	71
31	Comparación de voltamperogramas de reducción de Ag(I) intervalo de -640 a -1200 mv, t= 7.0 ms	72
32	Voltamperograma de reducción de tiourea	73
33	Comparación de voltamperogramas de reducción de Ag(I) y Tiourea a t= 7 ms	74
34	Comparación de voltamperogramas de reducción de Ag(I) con y sin activante	75
35	Voltamperogramas de oxidación de aluminio con y sin activante	76
36	Voltamperograma de oxidación de aluminio en función de sobrepotencial	77
37	Medición de los parámetros de Tafel, en los voltamperogramas galvanostáticos de Ag(I)	78
38	Diagrama de Evans para el sistema Ag-Al sin activante	79
39	Diagrama de Evans para el sistema Ag-Al en presencia de activante	80
40	Diagrama de Evans para el sistema Tiourea-Al	81
II-1	Comparación de respuestas de plata	99

INTRODUCCION

INTRODUCCION

El proceso hidrometalúrgico para la recuperación de metales preciosos (oro y plata), a partir de los minerales o concentrados, tradicionalmente se ha efectuado por el método de cianuración, el cual presenta serias desventajas como son alta toxicidad, baja selectividad y reactividad. Estas desventajas llevan a considerar al proceso de lixiviación con tiourea ácida como una alternativa, especialmente en minerales de baja ley. (Sandberg y Huiatt, 1985)

El proceso de lixiviación con tiourea ácida tiene una selectividad alta para la extracción de plata y oro (Simpson y col. 1984) y la recuperación posterior se puede efectuar con resinas de intercambio iónico, electrólisis o cementación (Sandberg y Huiatt, 1985)

Para soluciones industriales diluídas provenientes de la etapa de lixiviación con tiourea, se estima que el método de cementación es el más conveniente por su selectividad y facilidad de implementación. Sin embargo, la cementación de plata en este sistema ha sido poco investigada y en la literatura no existe un estudio cinético que pretenda esclarecer los mecanismos del proceso para su optimización.

En el caso específico de la cementación de plata utilizando aluminio, sólo existe un reporte (García y Agudelo, 1988), en el cual se hace un análisis de datos de cementación, pero existen varios factores en el desarrollo experimental que impiden la definición exacta del mecanismo controlante.

En el presente trabajo se expone un estudio cinético de la cementación de plata a partir de soluciones de tiourea utilizando aluminio como material cementante. La caracterización del sistema mediante análisis químicos y electroquímicos, permitió esclarecer las contribuciones de cada especie y determinar la etapa controlante de la reacción.

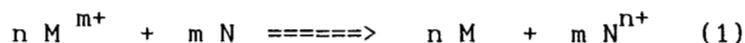
Es importante hacer notar que el presente trabajo está dirigido principalmente a especialistas en Ingeniería Química, por lo que se usarán los términos de esta área. En el caso de un análisis rigurosamente electroquímico, se emplearán los términos correspondientes.

ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA CEMENTACION

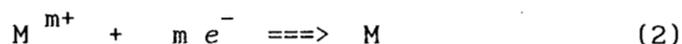
ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA CEMENTACION

1) GENERALIDADES

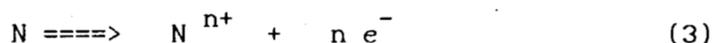
La CEMENTACION es un proceso mediante el cual un metal es precipitado a partir de una solución conteniendo sus sales, por otro más electropositivo (Strickland y Lawson, 1970). El proceso se puede representar como una reacción de desplazamiento del tipo



la cual consta de dos semireacciones fundamentales, una reacción catódica



y una reacción anódica



donde la especie metálica M^{m+} puede ser un catión simple, un complejo o un anión (Lawson, 1985), y N es una especie en su estado metálico.

2) MECANISMO DE REACCION

El mecanismo de reacción entre un sólido y una solución comprende cinco etapas fundamentales, las cuales ocurren en serie (Finkelstein, 1972; Strickland y Lawson, 1970 y 1973; Lawson, 1970).

- 1.- Difusión de los iones del metal depositante (M^{m+}) hacia la interfase depósito-solución desde el seno de la solución.

- 2.- Transferencia de electrones del metal (N) al ión M^{m+} difundiendo a través del depósito.
- 3.-Incorporación de los átomos del metal (M) en una red cristalina
- 4.- Transferencia de N^{n+} iones a la vecindad de la interfase depósito- solución a través de la capa depositada.
- 5.- Difusión de N^{n+} iones hacia el seno de la solución .

En la Figura 1 se muestra en forma esquemática el proceso de cementación.

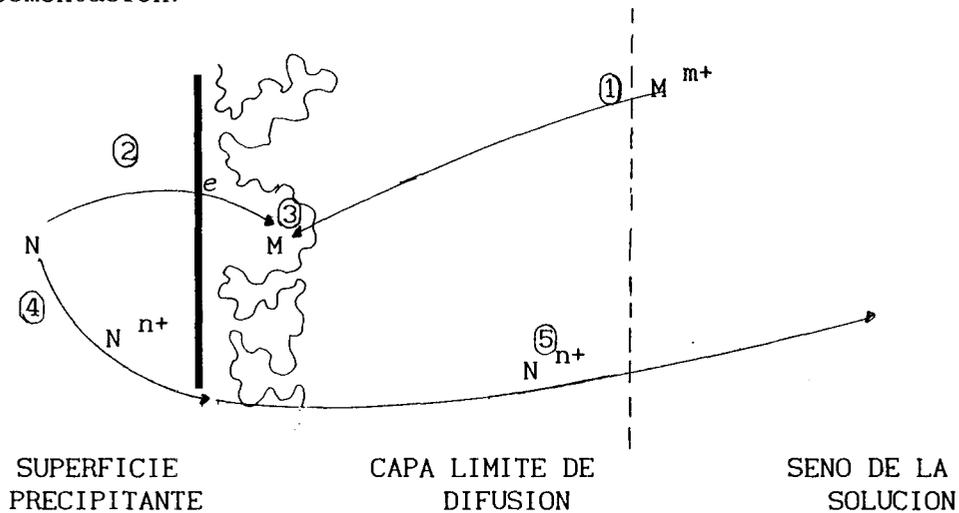


FIGURA 1: Diagrama del proceso de cementación

Se considera que existe un control por difusión de masa cuando la etapa controlante es la etapa 1 ó 5; y un control químico, cuando el paso determinante es una reacción redox en la interfase que puede ser la etapa 2, 3, ó 4 (Strickland y Lawson, 1973). Puede ocurrir que las tasas absolutas de transferencia de masa y reacción química sean similares, lo cual conduciría a un

control mixto (Lawson, 1985; Lee y Lawson, 1973). La mayoría de los estudios reportados, sobre cementación, coinciden en señalar un control por transferencia de masa.

Es importante hacer notar que dependiendo del enfoque, químico o electroquímico, existen denominaciones diferentes para un mismo fenómeno. Por ejemplo el término control por difusión, tiene su equivalente electroquímico en el control por transferencia de masa; asimismo el término control por reacción es equivalente a control por transferencia de carga.

En un apartado posterior, se describirá la metodología para establecer el paso limitante de la reacción de cementación. La determinación de la etapa controlante se complica con la presencia de un depósito adherente que modifica la velocidad de reacción por el aumento de la resistencia a la difusión de iones. Asimismo, la presencia de impurezas consumidoras de reactivo alteran la estequiometría aparente de la reacción (Strickland y Lawson, 1973).

Los estudios realizados coinciden en señalar que la tasa de reacción se incrementa una vez que se ha formado cierto espesor de depósito, pero sin significar esto un cambio en el paso controlante (Strickland y Lawson, 1971; Lee et al, 1975 I y II; Lawson, 1985; Lee y Lawson, 1978; Lawson, 1985; Morrison et al, 1987). Este incremento en la tasa de reacción es atribuido a una separación de los planos de concentración cero y velocidad cero desde la superficie metálica precipitante produciendo pequeñas turbulencias en la capa límite provocadas por las protuberancias del depósito (Strickland y Lawson, 1971; Lawson, 1985). Esta situación se puede observar en la Figura 2.

En este caso el plano $C=0$ corresponde al punto donde la concentración de la $Ag(I)$ es nula, mientras que el plano $v=0$ corresponde al punto en donde la velocidad de movimiento del líquido es nula. Estos dos factores tiene una relación importante

con la velocidad a la cual ocurre la cementación.

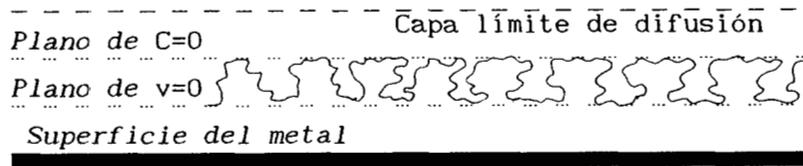


FIGURA 2: Separación de los planos de concentración cero y velocidad cero en una reacción de cementación.

La estructura del depósito se puede modificar cuando existe una alta concentración de iones a cementar lo cual produce un depósito menos poroso, llegando incluso a pasivar la superficie, deteniendo la reacción.

Los efectos debidos a la formación del depósito en la superficie del cementante, se pueden minimizar por remoción física, por concentraciones iniciales bajas del ión a cementar, con tiempos de contacto cortos o por la disposición de una gran área superficial en el cementante empleado (Strickland y Lawson, 1973).

3) ESTUDIOS DE CEMENTACION

Las geometrías usadas para estudios de cementación incluyen (Strickland y Lawson, 1973):

I.- Sistemas de convección natural

Tiras de metal en una solución no-agitada

II.- Sistemas de convección forzada

-Agitación inducida por flujo de la solución.

Lecho empacacado de partículas cementantes.

- Reactor por lote con agitador externo

Placas suspendidas o pelets de cementante.

POLVO METALICO CEMENTANTE.

- Reactor por lote con cementante montado sobre el agitador
- Tiras de cementante adheridas a las hojas del impulsor
- Cilindro rotante
- Disco rotante

Se considera como requisito esencial para un estudio cinético que la superficie sea accesible uniformemente, lo cual es cumplido solamente por el disco rotante y los polvos metálicos en suspensión. El disco rotante permite realizar estudios cinéticos reproducibles, debido a que presenta un área constante, sin embargo no corresponde a una geometría utilizable en un proceso industrial. Los polvos metálicos proporcionan un área superficial muy grande, con lo cual el espesor del depósito es menor y se puede minimizar el efecto de éste sobre la velocidad de difusión de los iones, obteniéndose cinéticas de precipitación muy rápidas (Strickland y Lawson, 1971 y 1973; Lee et al 1975; Jha, 1985).

La cementación de metales usando el cementante en forma de polvo metálico cumple los requisitos necesarios para ser considerado como un medio para realizar estudios cinéticos. Las mediciones de la tasa de reacción deben hacerse a suspensión total de las partículas, donde se considera ya independiente de cambios en la agitación (Lawson, 1985).

4) CINETICA DE LA CEMENTACION

El estudio de la cinética de cementación, se puede realizar considerando un proceso de primer orden, entonces se espera un comportamiento de la forma (Finkelstein, 1972):

$$R = k C_B, \quad (4)$$

donde R es la Velocidad de reacción, k la constante cinética y C_B es la concentración de la especie a precipitar.

Este proceso se puede redefinir en base al flujo de masa aparente J^* , el cual incluye al mismo tiempo: la difusión por gradiente de concentración, el transporte convectivo y la migración de iones en un campo eléctrico integrado sobre el área superficial de la partícula (Sareyed-Dim y Lawson, 1976).

$$J^* = k_T C_B, \quad (5)$$

donde J^* es el flujo de masa aparente basado en el área superficial inicial (A) de la partícula, y k_T es el coeficiente de transferencia de masa.

En el balance de materia para un reactor por lote, el flujo de masa aparente está relacionado con la variación de materia en el tiempo (t), por lo cual se puede plantear la relación

$$J^* = \frac{dm}{dt} = k_T C_B, \quad (6)$$

donde m es la masa de depósito al tiempo t por unidad de área del cementante (A).

Si se considera, que el seguimiento de la cinética se efectúa extrayendo un volumen de muestra (lo que provoca un dV), a intervalos determinados de tiempo, para determinar la composición de la solución, entonces el flujo queda definido por la relación

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{1}{A} \left[\frac{d(V C_B)}{dt} - C_B \frac{dV}{dt} \right], \quad (7)$$

donde V es el volumen de la solución al tiempo t . Simplificando se

llega a

$$\frac{V}{A} \frac{dC_B}{dt} = -k_T C_B, \quad (8)$$

separando términos e integrando para el caso de un coeficiente de transferencia de masa aparente, el cual se considera constante, se obtiene

$$\ln \left[\frac{C_B}{C_{B0}} \right] = -k_T A \int_0^t \frac{dt}{V}, \quad (9)$$

donde C_{B0} es la concentración de la especie precipitante en el seno de la solución a $t=0$.

El empleo de la corrección de volumen implica un tiempo corregido de la forma

$$t^* = \int_0^t \left[\frac{V_0}{V} \right] dt, \quad (10)$$

donde V_0 es el volumen de la solución a $t=0$, integrando esta expresión

$$\ln \frac{C_B}{C_{B0}} = -k_T \frac{A}{V_0} t^*, \quad (11)$$

a partir de esta ecuación podemos calcular una constante cinética global (K) de la siguiente forma:

$$\ln \frac{C_B}{C_{B0}} = -\frac{A}{V_0} k_T t^* = K t^*, \quad (12)$$

donde $K = Ak_T t^* / V_0$, la cual se puede obtener de la pendiente de una

gráfica de $\ln (C_B/C_{B_0})$ vs. t^* . Esta ecuación puede ser considerada válida, para un sistema de partículas, cuando el espesor del depósito es reducido y se puede considerar que el área superficial permanece constante.

Es un hecho experimental que la mayoría de las constantes de reacciones en fase acuosa, varían con la temperatura en una manera común: el $\ln k$ es lineal con $1/T$, Arrhenius lo reconoció y propuso expresar las constantes de velocidad en la siguiente forma

$$K = A e^{-E_A/RT}, \quad (13)$$

siendo E_A la Energía de activación, A el factor de frecuencia, R la constante de los gases, T la Temperatura. Esta ecuación, en su forma logarítmica, corresponde a la ecuación de una línea recta.

$$\ln K = \ln A - (E_A/R) (1/T), \quad (14)$$

La gráfica de $\ln K$ vs T^{-1} permite calcular la energía de activación (E_A), a partir de la pendiente de la recta obtenida.

5) ENFOQUE ELECTROQUIMICO DE LA CEMENTACION.

El proceso de cementación, desde el punto de vista electroquímico, se puede considerar como una reacción de pila galvánica, en el cual la reacción de reducción conduce a la formación de un depósito del metal cementado, sobre ciertos sitios catódicos, y al mismo tiempo el metal cementante se disuelve en los sitios anódicos.

A pesar de que la reacción de cementación puede dividirse en dos semireacciones electroquímicas, es importante hacer notar que esta reacción de cementación es una reacción redox, es decir, es una reacción química y por lo tanto no requiere de paso de corriente para llevarse a cabo; sin embargo, para estudiar la

cinética de cementación a través de métodos electroquímicos, es necesario estudiar la cinética de cada una de las reacciones involucradas en la reacción redox global.

La contribución que representan los diagramas de polarización en el análisis del mecanismo controlante del proceso es muy importante, debido a que un estudio de este tipo permite conocer el comportamiento del ión bajo potenciales más positivos (proceso de oxidación) y potenciales más negativos (proceso de reducción), que el potencial de corriente nula ($E_i=0$), que es aquél en el que se lleva a cabo la reacción global de cementación (Bard, 1980; Fouletier et al, 1980; Vetter, 1967).

5.1) Diagramas de Polarización

Un diagrama de polarización para una especie incluye la curva de oxidación (rama anódica) y la curva de reducción (rama catódica) como se muestra en la Figura 3.

En cualquier curva de polarización se pueden distinguir 3 zonas :

- 1) Zona de activación.- La zona en la cual el potencial no cambia a pesar de incrementar la corriente .
- 2) Zona de reacción.- La zona en la cual un cambio en la corriente implica un cambio en el potencial. La relación funcional entre la corriente y el potencial está representada por la ecuación de Butler- Volmer (Bard, 1980).
- 3) Zona de Difusión.- La zona donde la corriente permanece constante a pesar de que el potencial experimente grandes cambios, ya que en esta zona el control lo ejerce la difusión de los iones a la superficie .

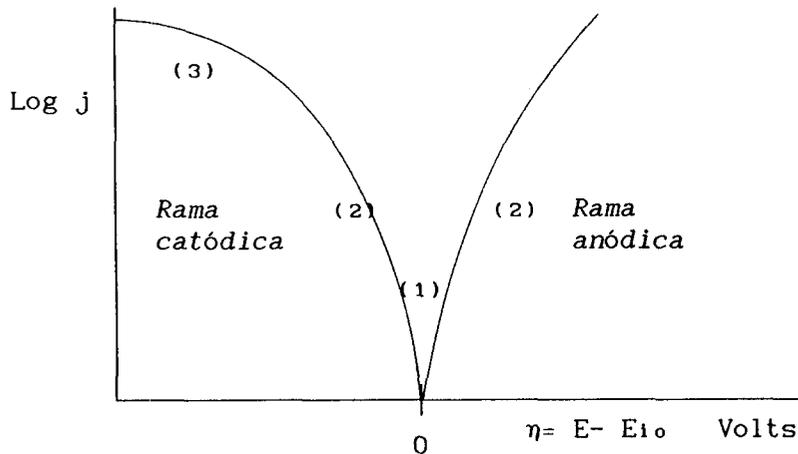


FIGURA 3 : Diagrama de Polarización de una especie química

Se debe tener en mente que cuando se van a precipitar iones libres, éstos muestran un mecanismo de reacción. Cuando el ión a precipitar es un complejo, los cambios en la esfera de solvatación del ión que difunde a la interfase se reflejan en una modificación del mecanismo de reacción. Esta diferencia se pone de manifiesto por el hecho de que los potenciales estándar de la reducción de complejos son menos nobles que los de los iones libres. Por ejemplo el oro en forma libre tiene un potencial de + 1.73 Volt y complejoado con el cianuro tiene un potencial de - 0.6 Volts. (Gal-Or, L. y Calmanovici, B., 1983)

5.2) Diagramas de Evans

Para el análisis de los procesos de cementación es suficiente el considerar la rama anódica del material cementante y la rama catódica del material a cementar (Diagramas de Evans). El tipo de mecanismo que controla el proceso de cementación, reacción o difusión, se define por la zona donde queda ubicada la intersección de las curvas (Bard et al 1980, Fouletier et al, 1980). Esta intersección corresponde al punto en donde no hay paso de corriente neta (la velocidad de reducción es igual a la velocidad

de oxidación), por lo que este punto describe la reacción química de cementación a partir de dos procesos electrocinéticos que se manifiestan al variar el potencial. En la Figura 4 se ejemplifica el diagrama de Evans para dos tipos de mecanismos de control del proceso de cementación.

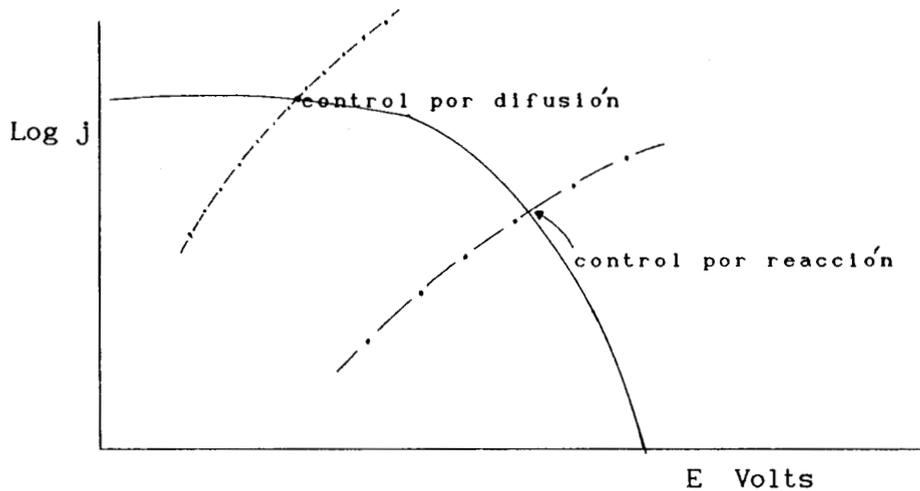


FIGURA 4: Diagrama de Evans. (—) rama catódica del metal a cementar, (-.-) rama anódica del metal cementante

En esta figura se observa que prácticamente las condiciones del metal a cementar (rama catódica) son las que determinan el tipo de mecanismo que controla la cementación, ya que raramente se observa una limitación por difusión en el proceso de oxidación del metal cementante (rama anódica).

El control del proceso se define donde la rama anódica interseca la rama catódica. El proceso está controlado por reacción cuando el cruce ocurre en la parte exponencial (zona 2), y hay un control por difusión cuando la intersección ocurre en la región donde la corriente permanece constante (zona 3) para la rama catódica.

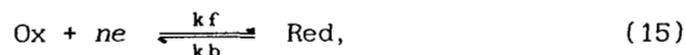
Es importante hacer notar que mientras, las curvas de polarización estudian el proceso de oxidación y reducción del mismo sistema electroquímico (analizando los datos en base a

sobrepotencial $\eta = E - E_i = 0$). En los diagramas de Evans se analiza un sistema mixto, donde el proceso de oxidación corresponde a un sistema y el de reducción corresponde a otro. En este caso, es necesario reportar los resultados en función del potencial de cada uno de los sistemas. Entonces es posible determinar el potencial de cementación de la misma manera que en corrosión se determina el potencial de corrosión.

6) ELECTROKINETICA DE LA CEMENTACION

Con la finalidad de calcular los parámetros electrocinéticos es necesario discutir la relación funcional entre la corriente y el sobrepotencial.

Si consideramos una reacción de electrodo como



siendo Ox la especie oxidada, n el número de electrones (e) involucrados en el proceso, k_f y k_b las constantes de velocidad directa e inversa, Red la especie reducida.

La reacción hacia adelante procede a una velocidad v_f , proporcional a la concentración superficial, la cual se expresa en función de la distancia al electrodo y el tiempo $C_{\text{Ox}}(x,t)$, de la siguiente manera

$$v_f = k_f C_{\text{Ox}}(0,t) = \frac{i_c}{nFA}, \quad (16)$$

de la misma manera para la reacción inversa se plantea

$$v_b = k_b C_{\text{Red}}(0,t) = \frac{i_a}{nFA}, \quad (17)$$

siendo $i_{c,a}$ la corriente catódica, anódica involucrada en la

reacción, F la constante de Faraday, A el área del electrodo. La velocidad de reacción neta v corresponde a la diferencia catódica y anódica, es decir

$$v = v_f - v_b = k_f C_{ox}(0, t) - k_b C_{red}(0, t) = \frac{i_c - i_a}{nFA} = \frac{i}{nFA}, \quad (18)$$

dato que la diferencia $i_c - i_a = i$, la corriente total de la reacción, entonces

$$i = nFA [k_f C_{ox}(0, t) - k_b C_{red}(0, t)]. \quad (19)$$

Considerando que todo fenómeno electroquímico involucra dos tipo de contribuciones: eléctricas y químicas; así como el que los cambios de potencial cambian la energía libre del electrón residente sobre el electrodo en una cantidad $-nFE$, el cambio total de la energía libre (ΔG_t) tendrá dos contribuciones una anódica (ΔG_a) y una catódica (ΔG_c) lo cual se expresa como

$$\Delta G_t = \Delta G_a + \Delta G_c, \quad (20)$$

considerando que la energía libre total cambia en la cantidad nFE , entonces el desplazamiento de la rama catódica en una cantidad α , provocará que la rama anódica se desplace en sentido opuesto en una cantidad $(1-\alpha)$ respecto a las condiciones de equilibrio

$$\Delta G_c = \Delta G_{oc} + \alpha nFE \quad (21)$$

$$\Delta G_a = \Delta G_{oa} - (1-\alpha)nFE \quad (22)$$

asimismo si consideramos una expresión tipo Arrhenius para las constantes de velocidad directa e inversa

$$k_f = A_f e^{(-\Delta G_{oc}/RT - \alpha nFE/RT)} \quad (23)$$

$$k_b = A_b e^{(-\Delta G_{oa}/RT + (1-\alpha)nFE/RT)} \quad (24)$$

a condiciones de equilibrio entre la interfase y la solución, $k_f = k_b$, y además en condiciones estándar $C_{ox} = C_{red} = 1M$, entonces $E = E^{\circ}$; y la primera parte del exponencial se puede generalizar a una constante de velocidad estándar (k°), que corresponde a la velocidad de la reacción electroquímica, en el estado estándar y en equilibrio

$$k_f^{\circ} e^{-\alpha n f E^{\circ'}} = k_b^{\circ} e^{(1-\alpha) n f E^{\circ'}} = k^{\circ}, \quad (25)$$

siendo $f = F/RT$. Las constantes de velocidad quedan expresadas como:

$$k_f = k^{\circ} e^{-\alpha n f (E - E^{\circ'})} \quad (26)$$

$$k_b = k^{\circ} e^{(1-\alpha) n f (E - E^{\circ'})} \quad (27)$$

la sustitución de estas expresiones en la ecuación (20) producen la *relación característica de corriente-potencial*

$$i = nFA k^{\circ} [C_{ox}(0, t) e^{-\alpha n f (E - E^{\circ'})} - C_{red}(0, t) e^{(1-\alpha) n f (E - E^{\circ'})}] \quad (28)$$

Cuando existe un equilibrio y la corriente neta es cero, la actividad faradaica puede ser expresada en términos de la corriente de intercambio (i_0), que es igual en magnitud a cada componente de corriente (i_c, i_a) esto es

$$i_0 = nFA k^{\circ} C_{ox}^* e^{-\alpha n f (E_{eq} - E^{\circ'})}. \quad (29)$$

A partir de la Ecuación (28), y en condiciones de equilibrio, se puede demostrar la ecuación de Nernst, la cual permite relacionar el potencial del electrodo (E) con las

concentraciones del seno de la solución (C_{Ox}^* , C_{Red}^*), mediante la expresión

$$E = E^{o'} + \frac{1}{nf} \ln \frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*}, \quad (30)$$

donde $E^{o'}$ es el potencial formal. Esta ecuación, expresada en su forma logarítmica, corresponde a

$$e^{nf(E_{eq} - E^{o'})} = \frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \quad (31)$$

sustituyendo esta última ecuación, en el lado derecho de la ecuación (29) obtenemos

$$i_o = nFA k^o C_{Ox}^{*(1-\alpha)} C_{Red}^{*\alpha} \quad (32)$$

En el caso particular de $C_{Ox}^* = C_{Red}^* = C$, se obtiene la expresión para la corriente de intercambio (i_o)

$$i_o = nFAk^o C \quad (33)$$

expresión que se puede normalizar a densidad de corriente $j_o = i_o/A$. Empleando i_o se puede trabajar con sobrepotencial (η) en lugar del potencial formal, al dividir la ecuación (28) por la (32) obtenemos

$$\frac{i}{i_o} = \left[\frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Ox}^*} e^{-\alpha n f \eta} - \frac{C_{Red}(0, t)}{C_{Red}^*} e^{(1-\alpha) n f \eta} \right] \quad (34)$$

el sobrepotencial η se refiere a la diferencia entre el potencial impuesto al electrodo (E) y el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$).

Cuando la cantidad transformada de especie oxidada o reducida en la interfase es muy pequeña, con lo cual se evita el tener gradientes importantes de potencial químico entre la interfase y la disolución ($C_y(0,t) = C_y^*$), el potencial asociado con cualquier corriente dada sirve solamente como energía de activación. Bajo estas condiciones, la Ecuación (34) pasa a ser

$$i = i_0 [e^{-\alpha n f \eta} - e^{-(1-\alpha) n f \eta}] \quad (35)$$

expresión conocida como la Ecuación de Butler-Volmer.

Transformando la corriente a densidad de corriente, la ecuación (35) se transforma a

$$\log j = \log j_0 + \frac{\eta}{2.3} [(1-\alpha) n f - \alpha n f] \quad (36)$$

cuando se trabaja en la zona anódica ($\eta > 0$), las contribuciones catódicas vienen a ser despreciables obteniéndose la ecuación

$$\log j = \log j_0 + \frac{(1-\alpha) n f}{2.3} \eta = \log j_0 + m_a \eta \quad (37)$$

entonces $m_a = (1-\alpha) n f / 2.3$, asimismo en la zona catódica ($\eta < 0$) las contribuciones anódicas son despreciables resultando la ecuación

$$\log j = \log j_0 + \frac{-\alpha n f}{2.3} \eta = \log j_0 + m_c \eta \quad (38)$$

quedando definida $m_c = -\alpha n f / 2.3$. Las ecuaciones 37 y 38 son conocidas como Ecuaciones de Tafel, válidas sólo en el caso de que la especie a oxidarse o reducirse en la interfase del electrodo y la solución son prácticamente iguales. Es decir, el gradiente es tal que no existe una desaparición importante, en la interfase del electrodo, de especie electroquímica (así el gradiente de concentración es nulo)

A partir del estudio experimental de la variación de $\log j$ vs η , para las ramas anódica y catódica, de reacciones que contengan el oxidante y el reductor del mismo par electroquímico, es posible calcular la j_0 correspondiente a la velocidad de oxidación y reducción en el punto de corriente neta igual a cero; es decir, en el equilibrio termodinámico. En este caso no existe ninguna transformación neta del sistema.

Sin embargo, en el estudio cinético correspondiente a la rama anódica de una especie redox y a la rama catódica de otra especie diferente al par correspondiente de la primera (Diagramas de Evans), es necesario llevar a cabo un estudio experimental de la variación de la corriente con el potencial impuesto como lo expresa la Ecuación (28). En este caso, el punto de intersección de ambas ramas corresponde a velocidades iguales de transformación de cada una de las especies estudiadas. Esta velocidad corresponde al punto en donde la corriente neta es cero; pero en este caso si existe una transformación química en función del tiempo, de la cual se puede calcular la velocidad mediante la ecuación (18).

7) CEMENTACION DE METALES PRECIOSOS.

La hidrometalurgia de metales como el oro y la plata puede dividirse en dos grandes etapas: a) el proceso de solubilización de los iones metálicos correspondientes (lixiviación), b) el proceso de recuperación de los metales deseados (cementación, electrólisis, entre otros).

En general, los metales preciosos como oro y plata se encuentran juntos en un mineral; asimismo presentan características químicas similares, por lo que un sólo proceso de lixiviación permite la solubilización de ambos, como tradicionalmente se ha hecho en el proceso de cianuración.

Dependiendo de la solución lixivante utilizada (básica o

ácida), será la selección del proceso posterior para recuperación de los metales de interés.

En el caso de la recuperación de plata se han reportado estudios de cementación utilizando discos rotantes de zinc y aleaciones ferrosas (Mathes y Lawson, 1985). El análisis de los efectos de la temperatura, velocidad rotacional del disco y concentración inicial de plata indican un fuerte control por transferencia de masa. En las soluciones diluidas se obtuvo mayor rapidez de cementación respecto a las soluciones concentradas, especialmente una vez que el depósito ya está formado.

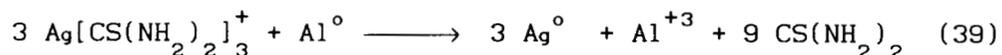
Para la cementación sobre partículas hay referencia del uso de zinc para recuperar oro y plata, a partir de soluciones cianúricas manifestando fuerte sensibilidad a variaciones de pH, concentración de cianuros y a la presencia de iones de azufre, arsénico y antimonio, ya que estos iones forman enlaces fuertes con el cianuro (Finkelstein, 1972; Nicol, et al 1979).

La necesidad de tener medios lixiviantes no contaminantes ha apoyado el uso de varias sustancias, entre ellas la tiourea la cual, en conjunción con el ácido sulfúrico, ha demostrado ser un medio adecuado de lixiviación. En este caso el zinc no puede ser usado como agente cementante, porque propicia la evolución de hidrógeno y posiblemente la formación de arseniuro (Deschenes, 1987). Surge entonces la necesidad de tener un cementante adecuado para los metales lixiviados por la tiourea, encontrándose una buena opción en el aluminio.

En la literatura revisada se encontró que hay coincidencia general en reportar buenas cementaciones de oro y plata, en un tiempo razonable (30-40 minutos), empleando 0.2-0.6 g l^{-1} de polvo de aluminio. Además, la velocidad de cementación mejora proporcionalmente al aumentar la cantidad de éste. Sin embargo, se ha prestado poca atención a explicar la necesidad de

emplear grandes excesos de aluminio, así como el hecho de tener una cinética muy lenta respecto a aquella observada en la cementación de plata con zinc a partir de soluciones de cianuro.

García y Agudelo (1988) reportaron la siguiente reacción para la cementación de plata con aluminio, a partir de soluciones de tiourea:



con $E_0 = 1.705 \text{ Volts(**)}$ y $\Delta G_0 = 493 \text{ KJ/mol}$

** En la referencia citada no se menciona contra que electrodo de referencia está reportado este potencial.

Estos autores, hicieron determinaciones cinéticas de la cementación de oro y plata, encontrando que el oro es precipitado más rápidamente que la plata. Además, investigaron los efectos de temperatura, velocidad de agitación y diámetro de partícula sobre la velocidad de precipitación. Desafortunadamente, este estudio fue efectuado en presencia de aire, el cual en ciertas condiciones (temperatura alta y agitación a alta velocidad) promueve la redisolución del depósito. Las mismas tendencias fueron observadas por Raudssep (1987) en estudios de cementación de oro, sin embargo, contrariamente a García y Agudelo, este autor observó un período inicial de inducción para la cementación, el cual fué atribuido a la existencia de una capa de óxido de aluminio.

Entre los resultados interesantes reportados por García y Agudelo, se encuentra el hecho de obtener energías de activación de 55 KJ-mol^{-1} para la cementación tanto de oro como de plata, indicando con esto que el proceso está controlado por una etapa similar en ambos metales. Por otra parte, observan que la reducción del diámetro de partícula no incrementa la velocidad de cementación como ocurre cuando se aumenta la cantidad de aluminio. Se observa

que para áreas pequeñas de partículas, la velocidad aumenta proporcionalmente al área, llegando a un punto máximo a partir del cual se invierte. Este comportamiento anómalo lo atribuyen a la redisolución de plata.

Como se puede observar, hay muchos fenómenos inexplicables en el proceso de cementación de plata con aluminio. Para esclarecer su cinética, es necesario eliminar la presencia de oxígeno del sistema, entre otras cosas.

8) PROPOSITO DEL TRABAJO

El objetivo de este trabajo es establecer las condiciones cinéticas para la optimización del proceso de cementación de plata a partir de soluciones de tiourea, utilizando aluminio como material cementante. Asimismo para esclarecer el proceso limitante de la reacción, se propone realizar un estudio electroquímico, construyendo los diagramas de Evans.

METODO EXPERIMENTAL

METODO EXPERIMENTAL

1) COMPORTAMIENTO QUIMICO

1.1) Material y equipo

El sistema experimental se muestra en la Figura 5, el cual consta de un reactor de vidrio pyrex de 1 lt de capacidad, inmerso en un baño de temperatura controlada. La tapa del reactor tiene 4 perforaciones de las cuales la central (3) permite instalar el agitador (varilla de vidrio con aspas de teflón), el cual es impulsado mediante un agitador marca Caframo modelo RZR1; en uno de los orificios del contorno se instalala línea de muestreo y la de nitrógeno (1 y 2); los dos orificios restantes (4 y 5) se emplean para introducir el termómetro y el electrodo de pH, o en el caso de mediciones de potencial se introducen los electrodos de referencia y de trabajo.

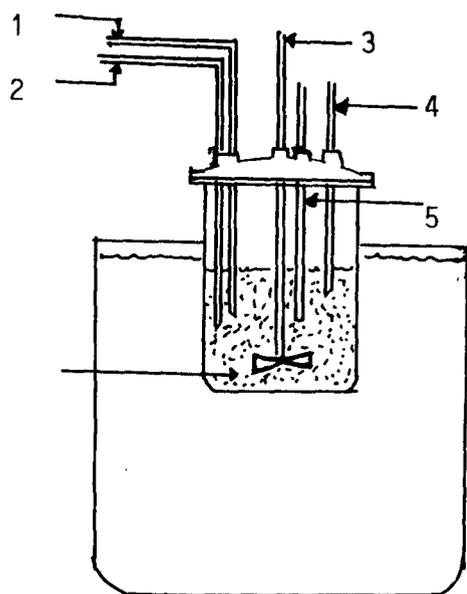


FIGURA 5 Sistema experimental para las pruebas de cementación, siendo: 1= línea de muestreo, 2= línea de nitrógeno, 3= agitador, 4 = electrodo de trabajo, 5= electrodo auxiliar, 6= partículas de aluminio.

El registro de temperatura se hizo con un termómetro de bulbo y el registro de pH en un medidor Chemcadet modelo 5652-00.

En los experimentos donde se registró el potencial, las mediciones se hicieron utilizando un electrodo de plata como electrodo de trabajo, y un electrodo comercial de sulfato mercurioso (SME), como electrodo de referencia; y como equipo registrador, un multímetro Hewlett Packard modelo 3478A2.

El análisis de plata y aluminio en solución se hizo por la técnica de absorción atómica utilizando un SpectrAA20 de Varian, con las condiciones para cada ión, especificadas en el apéndice II.

En el caso de experimentos a temperatura diferente de la ambiente, el control del baño se hizo con un recirculador Cole-Parmer modelo 1268-00.

1.2) Procedimiento experimental

En los experimentos se utilizó aluminio grado reactivo con 99.99% de pureza. Para lograr un buen acotamiento de tamaño de partícula el aluminio fué tamizado en húmedo previamente. Las soluciones modelo fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico y agua tridestilada, con una concentración de plata de 0.1 g l^{-1} , a partir de sulfato de plata; el ajuste de pH se hizo utilizando ácido sulfúrico.

La cementación fué investigada para las condiciones siguientes, y los valores marcados entre corchetes se consideraron como base, cuando cualquiera de los parámetros restantes fué variado.

PARAMETRO	VALORES EMPLEADOS
Tiourea [g l ⁻¹]	[10], 20, 30
Aluminio [g l ⁻¹]	0.1, 0.2, [0.4]
Activador: Aluminio	0:100; 2.5:100; 5:100
pH inicial	1.0, [1.5], 1.62
Velocidad de agitación [RPM]	[400], 700, 900
Temperatura [°C]	4, [21], 36
Diámetro medio de Partícula [µm]	[47], 62
Oxidantes [moles l ⁻¹]	0.0033 de Fe ₂ (SO ₄) ₃ 0.001 de H ₂ O ₂

Después de colocar la solución en el reactor se adiciona la tiourea y se inicia el burbujeo de nitrógeno así como la agitación, (aproximadamente 20 min) a fin de garantizar la deaeración de la solución y su uniformidad.

Al agregar el aluminio y el activador se empieza a contar el tiempo de la experimentación. El muestreo de 5 ml de solución se realiza cada 5 minutos durante los primeros 20 minutos, y posteriormente cada 10 minutos hasta concluir el tiempo fijado de experimentación (120 minutos). Inmediatamente después de tomar las muestras estas son microfiltradas para inhibir el avance de la reacción.

Posteriormente al experimento, se hacen diluciones en proporción de 2/25 para el análisis de plata y de 2/5 para el análisis de aluminio, utilizando en ambos casos las correcciones de fondo descritas en el apéndice II.

En algunos experimentos, paralelamente a la toma de muestras, se hizo un seguimiento de la cinética registrando el potencial de la solución a intervalos regulares de tiempo, observándose que los perfiles obtenidos al graficar potencial

contra logaritmo de concentración, son muy similares a los obtenidos con los análisis por absorción atómica, como se puede observar en las Figuras II-3 Y II-4. en el apéndice II.

Con base en estos resultados se propone el registro de la variación de potencial a intervalos regulares de tiempo, para el seguimiento cinético . A fin de relacionar la escala de potencial con la concentración, para los datos cinéticos, sería necesario contar con la curva estándar de la variación de potencial con la concentración de plata en el medio considerado para la experimentación. De esta manera, se pueden llevar a un mínimo los factores de error debidos al muestreo y posible alteración de la atmósfera inerte del sistema, y ahorrar el tiempo empleado para minimizar las interferencias en la determinación de concentraciones por el método de absorción atómica.

2) COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO

2.1 Material y equipo

Para la construcción de los diagramas de polarización se requiere tener un electrodo del material a estudiar (electrodo de trabajo) y una solución (electrolito), a las condiciones en las cuales se realiza el proceso; ya que un cambio en la reacción puede ser provocado, entre otros factores, por una complejación, cambios en la concentración y pH. Dichos cambios provocan variaciones del potencial de oxidación y/o reducción (Bockris et al, 1964). La reacción electródica ocurrirá en la interfase electrodo-solución implicando dos tipos de conductividad: *electrónica* (hacia el electrodo) e *iónica* (hacia el electrolito) lo que implica la existencia de una especie adicional: el *electrón* cuya concentración se controla a través de la variación del potencial eléctrico en la interfase electrodo- electrolito.

a) Electroodos

El electrodo de trabajo debe estar construido de tal forma que sea sensible a la mínima variación de corriente (idealmente polarizable). La medición de la variación en los potenciales internos entre el metal y el electrolito (potencial de electrodo) requiere la presencia de un electrodo de referencia, el cual debe tener una composición y potencial constante para cualquier corriente que pase por él (idealmente no polarizable); de tal manera que modificaciones de la diferencia de potencial del sistema, se puedan asimilar directamente a cambios de potencial en el electrodo de trabajo (Sawyer, 1974).

El control electrónico de la diferencia de potencial a la interfase electrodo-electrolito requiere la presencia de un electrodo auxiliar o contraelectrodo, el cual tiene la característica de evitar el paso de corriente a través del

electrodo de referencia, asimismo debe tener un área dimensionalmente mucho mayor a la del electrodo de trabajo, para que éste sea el que limite el paso de corriente.

Un arreglo de celda con tres electrodos se muestra en la Figura 5

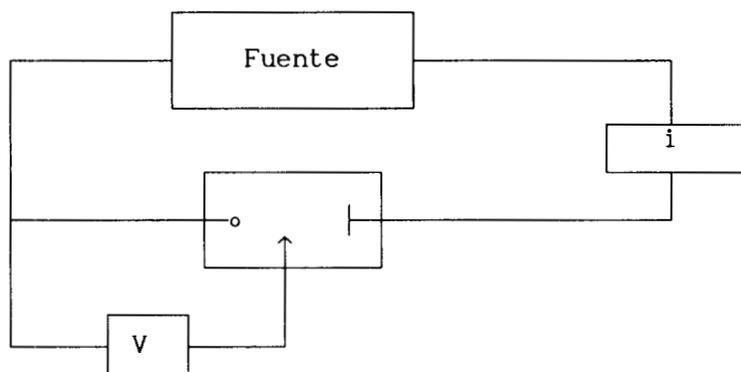


FIGURA 6: Arreglo de celda de 3 electrodos (-o) electrodo de trabajo, (^) electrodo de referencia, (|) contraelectrodo, V= voltímetro, i= amperímetro

La corriente impuesta entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo es registrada en el amperímetro. El potencial del electrodo de trabajo es monitoreado con respecto al electrodo de referencia, utilizando un voltímetro, que es un equipo de alta impedancia en la entrada, ya que requiere el paso de una corriente infinitesimal a través del electrodo de referencia, llevando a cabo, de esta manera, la medición.

La información sobre la construcción y características de los electrodos que se utilizaron en la experimentación, se encuentra referida en el Apéndice I.

b) Soluciones

Las soluciones empleadas en estos estudios fueron

preparadas con reactivos grado analítico , utilizando 10 g-l^{-1} de tiourea, pH de 1.5 ajustado con ácido sulfúrico y agua tridestilada.

En el caso de los estudios de reducción de plata la solución se preparó a la concentración requerida, utilizando la sal de sulfato de plata.

Para los estudios de oxidación de aluminio se hicieron empleando el electrodo de pastilla, construido como se refiere en el apéndice I.

c) Celdas de trabajo

La celda utilizada para los estudios galvanostáticos y cronopotenciométricos de plata está constituida por una celda de trabajo de 100 ml marca pyrex, con una tapa de teflón con cuatro perforaciones de diferente diámetro para colocar el electrodo de trabajo de alambre de plata, un electrodo de referencia de sulfato mercuroso [$\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat}) = (\text{SME})$], un contraelectrodo de barra de carbón vítreo, y en el orificio restante el burbujeador de nitrógeno; la agitación de la solución se efectúa mediante una barra magnética. El esquema de la celda se muestra en la Figura 6.

Para los estudios voltamperométricos de aluminio el electrodo de trabajo es un electrodo de pastilla de aluminio, el contraelectrodo es una malla de platino conservándose el mismo electrodo de referencia (SME). El arreglo de la celda se muestra en la Figura 7.

Para ambos arreglos de celda se utilizó como equipo auxiliar un potencióstato PAR 273, un generador de señales PAR 175, un osciloscopio Nicolet 2090 III, un graficador Hewlett Packard 7090 A y una parrilla Thermolyne tipo 1000 con placa de agitación .

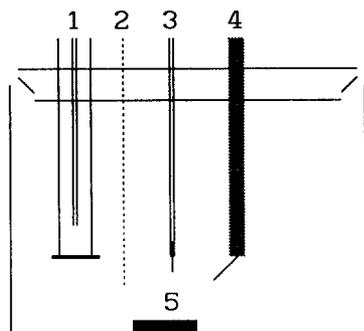


FIGURA 7: Celda de 3 electrodos para los experimentos de plata siendo: 1= electrodo de carbón vítreo, 2= burbujeador de nitrógeno, 3= electrodo de plata, 4= electrodo $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$, 5= agitador

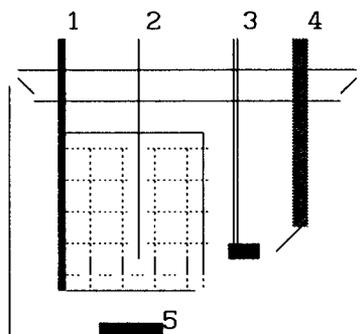


FIGURA 8 : Celda de 3 electrodos para los experimentos de aluminio siendo: 1= malla de platino, 2= burbujeador de nitrógeno, 3=electrodo de aluminio , 4= electrodo de $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$, 5= agitador

2.2) Procedimiento experimental

a) Método Galvanostático

Se instala un sistema como el mostrado en la Figura 9, utilizando un galvanostato como fuente de corriente constante (de pocos miliamperes), la cual es aplicada entre el electrodo de plata y el electrodo de carbón vítreo, el voltímetro sirve para el registro del potencial existente entre el electrodo de plata y el electrodo de sulfato mercurioso.

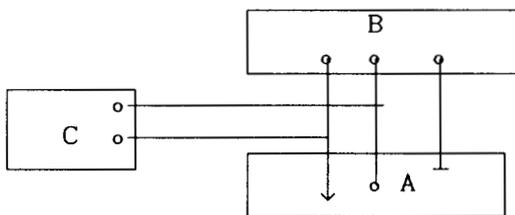


FIGURA 9: Circuito Galvanostático, con A= celda, B= galvanostato, C= voltímetro.

Se establece la densidad de corriente y se fija un tiempo base, que es el tiempo necesario para que la variación del potencial con el tiempo sea menor de 0.1 mV seg^{-1} .

PROCEDIMIENTO:

1.- Pretratamiento de electrodos:

- a) Electrodo de plata.- Se sumerge unos minutos en una solución de peróxido de hidrógeno y amoníaco, se enjuaga cuidadosamente con agua desionizada.
- b) Electrodo de carbón vítreo.- Se pule con papel metalográfico.

- 2.- Preparación de la solución base utilizando ácido sulfúrico, tiourea y plata.
- 3.- Se coloca la solución en la celda de trabajo, burbujeando nitrógeno durante 20 min aplicando, simultáneamente, agitación.
- 4.- Se pasa el burbujeo de la solución arriba de la solución.
- 5.- Se conectan los electrodos a las terminales respectivas. Se cierra el circuito y se registra el potencial de corriente nula.
- 6.- La agitación suministrada por la barra magnética es mantenida a una velocidad constante e ininterrumpidamente, todo el tiempo de experimento, con el fin de que las contribuciones a la difusión sean las mismas en todas las lecturas.
- 7.- Se aplica un pulso de corriente catódica y se registra el potencial de estado estacionario en el tiempo establecido. Inmediatamente se aplica un pulso de corriente anódica y se registra el potencial de estado estacionario alcanzado.
- 8.- Abrir el circuito verificando que el sistema haya retornado al potencial de corriente nula.
- 9.- Programar un nuevo pulso.
- 10- Cerrar el circuito.
- 11.- Repetir desde 7.

b) Método Cronoamperométrico

El método empleado es el de voltametría de muestreo de corriente. El sistema se instala como se muestra en la Figura 10, el potencióstato controlará el voltaje que existe entre el electrodo de plata y el de electrodo de carbón vítreo, ajustando el voltaje tal que la diferencia de potencial entre el electrodo de plata y el de sulfato mercuroso se mantenga igual al potencial marcado por el generador de señales. La relación funcional existente entre la corriente y el potencial permite obtener respuestas únicas de corriente en función del tiempo para cada potencial aplicado.

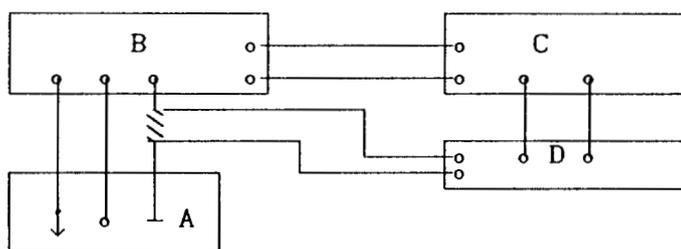


FIGURA 10: Circuito Potenciostático en el cual A= celda, B= Potenciostato, C= Generador de funciones, D= Osciloscopio.

El potenciostato se programa para que a partir del potencial de corriente nula (E_1), se llegue a un potencial (E_2) donde la cinética de reducción sea más rápida, retornando después al potencial de corriente nula (E_1). La respuesta de corriente se registra en el osciloscopio. La Figura 11 muestra una respuesta modelo de esta técnica.

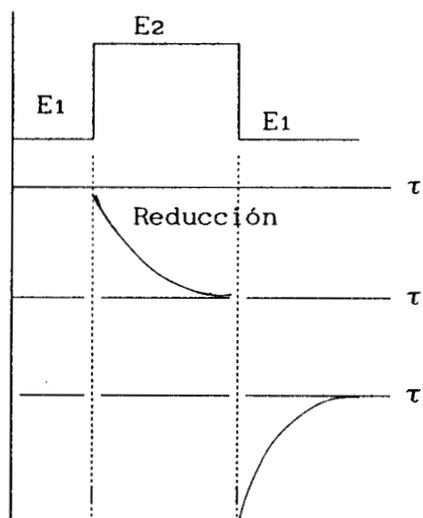


FIGURA 11: Cronoamperometría de barrido de doble paso.

Posteriormente, partiendo de E_2 se aplican pulsos de potencial cada vez más reductores (E_3 , E_4 , etc.), hasta que se llega a un potencial donde la velocidad de reducción sea muy rápida, y por lo tanto, la concentración de la especie reaccionante en la interfase sea cero, con lo cual se ha llegado a un control difusivo en el proceso.

A cada pulso impuesto corresponde una curva $i-\tau$, muestreando a un mismo tiempo las curvas de corriente se puede construir un voltamperograma representando $i = f(E)$, como se muestra en la Figura 12.

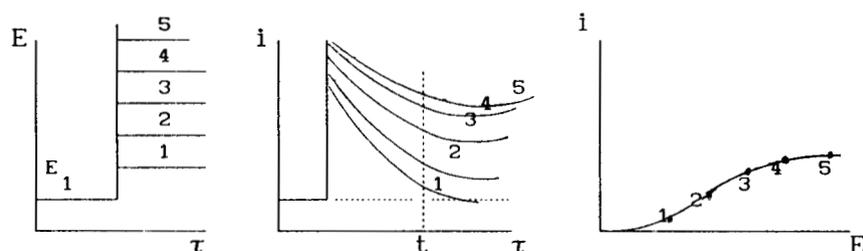


FIGURA 12: Construcción de voltamperogramas de muestreo de corriente

PROCEDIMIENTO:

- Se siguen los pasos 1-3 del procedimiento galvanostático.
- 4.- Se pasa el burbujeo de nitrógeno arriba de la solución y se para la agitación.
 - 5.- Se conectan los electrodos a las terminales del potencióstato, se registra el potencial de corriente nula y se programa el generador de señales para imponer el potencial deseado, así como el osciloscopio para tener el tiempo de registro adecuado. Cerrar el circuito.
 - 6.- Efectuar la medición registrando la respuesta de corriente.
 - 7.- Abrir el circuito y agitar la solución.

- 8.- Variar el valor del pulso.
 - 9.- Cerrar el circuito y suspender la agitación.
- Repetir desde 6.

c) Método Voltamperométrico

El método voltamétrico empleado es el de barrido de potencial con el tiempo, obteniéndose de esta forma la curva $i = f(E)$ directamente. El sistema empleado se muestra en la Figura 13.

Las mediciones se hacen variando el potencial linealmente con el tiempo (rampa de voltaje), la corriente se registra como una función del potencial en un graficador del tipo XY.

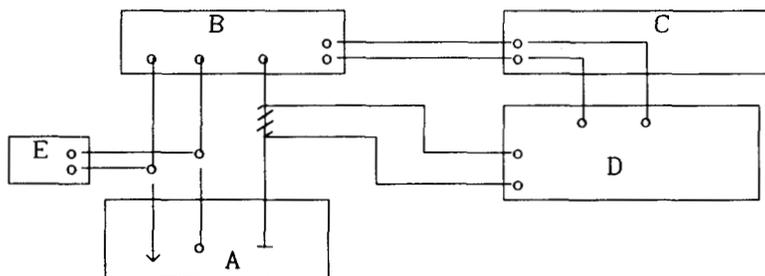


FIGURA 13: Circuito Potencioestático para voltametría de barrido siendo A= celda, B= Potencioestato, C= Generador de señales, D= Registrador XY, E= Voltímetro.

El barrido de tipo triangular genera una rampa de potencial entre el potencial de corriente nula y el potencial a imponer, retornando en la misma forma al potencial de corriente nula, el procedimiento se ilustra en la Figura 14.

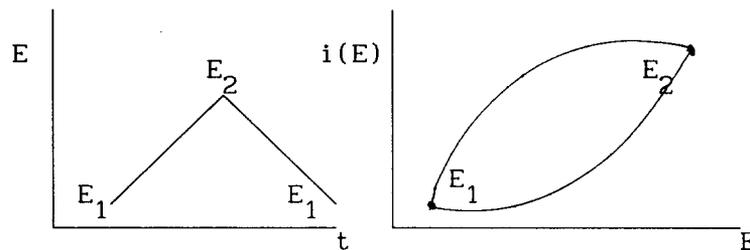


FIGURA 14: Voltamperograma obtenido por barrido triangular.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Pretratamiento de electrodos:
 - a) Electrodo de Aluminio.- Se pulió con papel metalográfico a uniformidad y brillantez.
 - b) Electrodo de Platino.- Se sumerge durante unos minutos en una mezcla $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ en proporción 3:1:4.
- 2.- Preparación de una solución base conteniendo ácido sulfúrico y tiourea.
- 3.- Se coloca la solución en la celda, se le burbujea nitrógeno durante 10 min y se inicia la agitación.
- 4.- Se pasa el nitrógeno a la parte superior de la solución.
- 5.- Se conectan los electrodos y se registra el potencial de corriente nula.
- 6.- Se hace la programación del generador de señales a un potencial más positivo como punto final del barrido.
- 7.- Se hace un barrido de prueba para ajustar las escalas X e Y.
- 8.- Se realiza el barrido graficándolo en el registrador.
- 9.- Abrir el circuito.
- 10.- Se obtienen otros voltamperogramas a las mismas condiciones para verificar que el proceso es repetitivo.

RESULTADOS Y DISCUSION

RESULTADOS Y DISCUSION

1) COMPORTAMIENTO QUIMICO

Con el fin de establecer las características de la cinética de cementación, se lleva a cabo un estudio de la variación de la concentración de plata en función del tiempo a diferentes condiciones de aluminio (concentración, diámetro de partícula), temperatura, velocidad de agitación, pH, concentración de tiourea, activante y oxidantes. Las diferentes condiciones en las que se llevó a cabo el estudio, así como el método de cuantificación de Ag(I) y Al(III) en solución, se describen en la parte experimental.

1.1) Activante.

La Figura 15 muestra la variación de la cantidad de Ag(I) que se encuentra en la disolución en función del tiempo en que ésta se encuentra en contacto con el polvo de aluminio (tamizado en húmedo), pudiéndose observar que la cinética del proceso es más lenta, respecto a la reportada por García y Agudelo (1988). En este sistema se presenta un tiempo de inducción para que la reacción de cementación se lleve a cabo, este comportamiento se atribuye al hecho de haber tamizado en húmedo el aluminio, con lo cual se incrementó el óxido superficial. Para remover la capa de óxido se seleccionó un activador de superficie, utilizándolo en dos cantidades, sin que hubiera una variación muy grande en la cinética, aunque es más rápida respecto a la que no tiene activante.

Contrariamente a lo observado en la cementación de plata, los valores obtenidos para la disolución del aluminio muestran que existe una dependencia directa con la cantidad de activante, como se puede observar en la Figura 16. Asimismo, en todos los experimentos se observó que el aluminio en solución es un valor

mucho mayor al estequiométricamente necesario para cementar la plata. Además, el aluminio sigue disolviéndose, aún cuando más del 90% de la plata ya está precipitada, lo cual puede ser indicativo de que existe oxidación al interior de las partículas de aluminio metálico, y por acción del activante se extrae al seno de la solución.

1.2) Velocidad de agitación.

Como se mencionó anteriormente, García y Agudelo (1988) al experimentar en atmósferas de aire, reportaban un máximo en la cinética con respecto a la velocidad de agitación, atribuyendo la disminución de la cinética a una redisolución de plata. Considerando este antecedente, se optó por realizar los experimentos en atmósfera de nitrógeno, observándose que la cinética del proceso resulta independiente de la velocidad de agitación, una vez lograda la suspensión total de las partículas, como se puede observar en la Figura 17. Al aumentar la velocidad de agitación se incrementa el transporte de masa de Ag(I) y Al(III) , sin embargo, no cambia la velocidad de cementación, indicando con esto que el proceso no está controlado por transferencia de masa externa a/o desde la partícula.

1.3) Tiourea.

Las soluciones lixiviantes de tiourea generalmente están constituidas de 10 g l^{-1} de tiourea y el pH ajustado a 1.5 con ácido sulfúrico. Por esta razón, en este trabajo, el análisis de la influencia de tiourea en el sistema se realizó tomando como base el valor reportado y considerando concentraciones superiores a éste. La Figura 18 muestra que la cinética del proceso de cementación, aparentemente, no es afectada por el exceso de tiourea presente.

1.4) pH.

En los experimentos variando el pH, el rango considerado fué muy pequeño, debido a que el pH de la solución preparada (1.94) resultó ser muy próximo al pH que se esperaría de la alimentación, proveniente de la etapa de lixiviación (1.0-1.5). A pesar de esta limitación se hicieron experimentos a valores menores, pudiéndose observar, que no hay variaciones significativas en la cinética del proceso, como se muestra en la Figura 19.

1.5) Temperatura.

En cualquier estudio cinético, un indicador importante del fenómeno controlante es el valor de la energía de activación, obtenida a partir de experimentos efectuados a diferentes temperaturas. En este estudio, el rango de temperaturas estuvo limitado a valores inferiores a 40 °C, debido a que a esta temperatura la tiourea empieza a descomponerse (Hiskey, 1981). La cinética de cementación de plata a tres diferentes temperaturas se muestra en la Figura 20. En esta figura se observa que conforme la temperatura disminuye el tiempo de inducción aumenta, asimismo se observa que a temperaturas bajas la velocidad de cementación disminuye de forma que no es posible cementar toda la plata disuelta.

La Figura 21 muestra la variación del logaritmo de la concentración de Ag(I) con el tiempo a las diferentes temperaturas Ecuación (12). Existe una tendencia lineal en los datos para la parte inicial del proceso y de este intervalo se puede calcular el valor de la constante global (K) para el proceso de cementación a cada temperatura. Es importante hacer notar que, de acuerdo a la ecuación (12), sólo es posible calcular K de la variación lineal de $\ln C$ con el tiempo (donde el proceso de cementación presentaría una cinética de primer orden), lo cual se cumple en la zona inmediata al proceso de inducción. En la etapa final de la cementación, no

se cumple la linealidad, por esta razón solamente se considera la zona media de cada línea cinética.

En la Figura 22 se muestra la variación de $\ln K$ vs $1/T$ en una gráfica tipo Arrhenius. De la pendiente de la línea se calculó la energía de activación E_A , que en este caso tiene un valor de 55 KJ mol^{-1} . Dicho valor coincide con el reportado por García y Agudelo (1988) para la cementación de plata con aluminio.

Considerando que en la ecuación (12) se plantea una proporcionalidad directa entre el área superficial disponible y la concentración en solución del ión a cementar, una variable obvia a analizar sería la variación del área superficial, la cual se puede incrementar en dos formas: 1) Aumentando la cantidad de aluminio y 2) disminuyendo el diámetro de partícula.

1.6) Cantidad de Aluminio

Las variaciones en la cinética de plata, al aumentar la cantidad de aluminio, manteniendo constante la proporción activante:aluminio, se muestra en la Figura 23; como se puede observar, la velocidad de cementación se incrementa al aumentar la cantidad de aluminio, confirmando así la proporcionalidad directa entre la concentración de plata en solución y el área disponible en el aluminio.

1.7) Diámetro de partícula.

Sin embargo, el aumento en el área por disminución del diámetro de partícula causa un efecto opuesto al observado con la variación en la cantidad de aluminio, como se muestra en la Figura 24. Contrario a lo predicho por la Ecuación (12), la velocidad de cementación fué ligeramente más rápida para las partículas de mayor tamaño. Un comportamiento similar fué observado por García y Agudelo, quienes lo atribuyeron a una redisolución de

plata por el oxígeno presente. Sin embargo, en el presente trabajo, debido a la atmósfera de nitrógeno, se puede considerar que la redisolución de plata está altamente restringida. Entonces, es probable que el comportamiento similar, observado para dos áreas diferentes, sea resultado de la distribución de activante sobre la superficie. El área descubierta, por remoción del óxido de aluminio, será ligeramente más alta para aquél aluminio de menor área superficial, debido a que la cantidad de activante por unidad de superficie es mayor.

Del conjunto de resultados obtenido en el estudio químico, de la cementación de plata con aluminio, se establece que este proceso no está limitado por difusión (como la mayoría de este tipo de procesos). Asimismo, se ha puesto en evidencia la importancia que tiene el óxido de aluminio en el comportamiento global de la cementación, ya que provoca comportamientos poco comunes en este tipo de procesos, como es el caso de la disminución de la velocidad con el aumento del área superficial.

A pesar de esta información, no es posible explicar adecuadamente por ejemplo la acción del activante en la superficie del aluminio, así como el hecho sorprendente, de tener la misma energía de activación que para el proceso de cementación de oro, en presencia de aire. Por otro lado, con los datos aquí obtenidos no es posible determinar cual es la etapa limitante en el proceso de cementación. Esto último presenta la necesidad de estudiar más específicamente el proceso de cementación, para lo cual se lleva a cabo el estudio electroquímico.

1.8) Oxidantes.

Por último, se hizo la consideración de tener soluciones lixiviantes con residuos de oxidantes fuertes como sulfato férrico o peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 25. En la gráfica se puede observar que el sulfato férrico

limita el avance de la cementación. Además, en las muestras a analizar se observó la formación de un precipitado ámbar a los pocos minutos de estar en contacto con el aire. Este fenómeno excluiría el uso de sulfato férrico como oxidante en la lixiviación, y limitaría la aplicación inmediata de la cementación con aluminio, en presencia de activante, a un mineral con una matriz que no contenga fierro altamente oxidado.

Contrariamente, el proceso en presencia de peróxido mostró un aumento en el tiempo de inducción, aunque posteriormente se comprobó que las recuperaciones son mayores a 98% en tan sólo 70 minutos, lo que permite afirmar que el proceso óptimo sería lixiviar con peróxido y posteriormente cementar usando aluminio en presencia de activante.

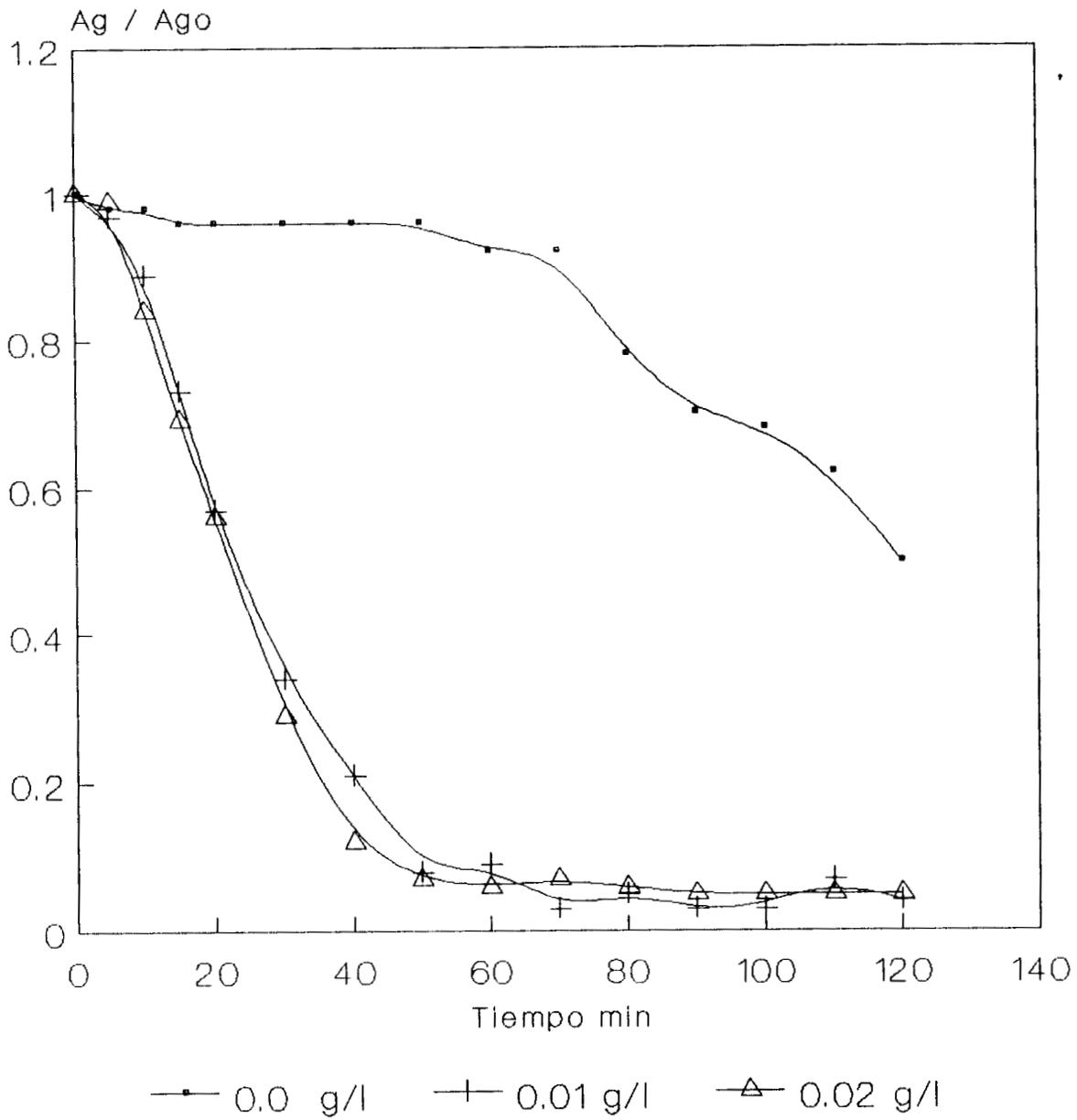


FIGURA 15: Efecto de Activante en la cementación de Ag, Tiourea=10 g/l, Al=400 ppm, Rp= 23.5 μ , pH= 1.5

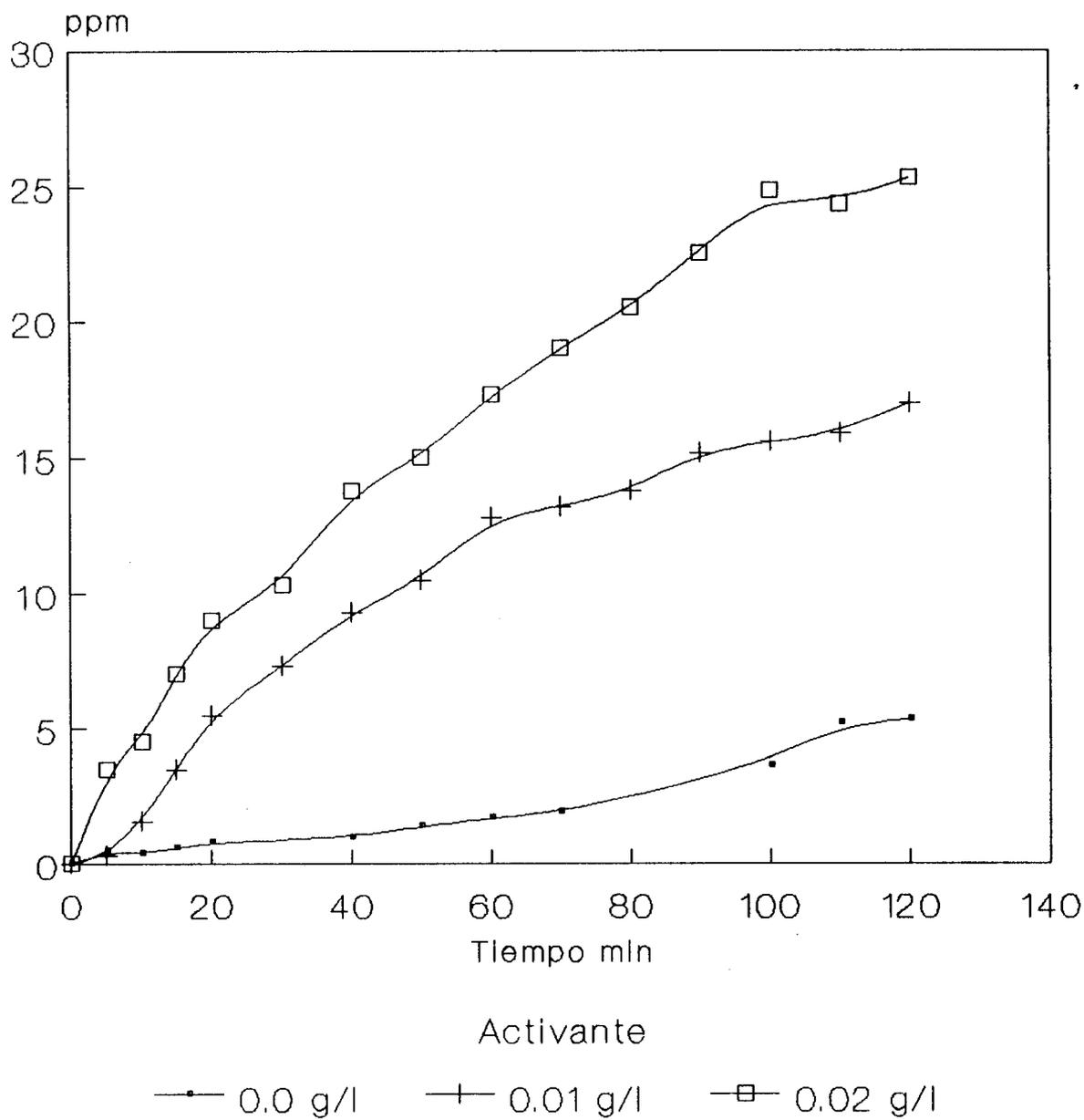


FIGURA 16: Efecto de activante en la disolución del aluminio, en la cementación de Ag, mismas condiciones Figura 15

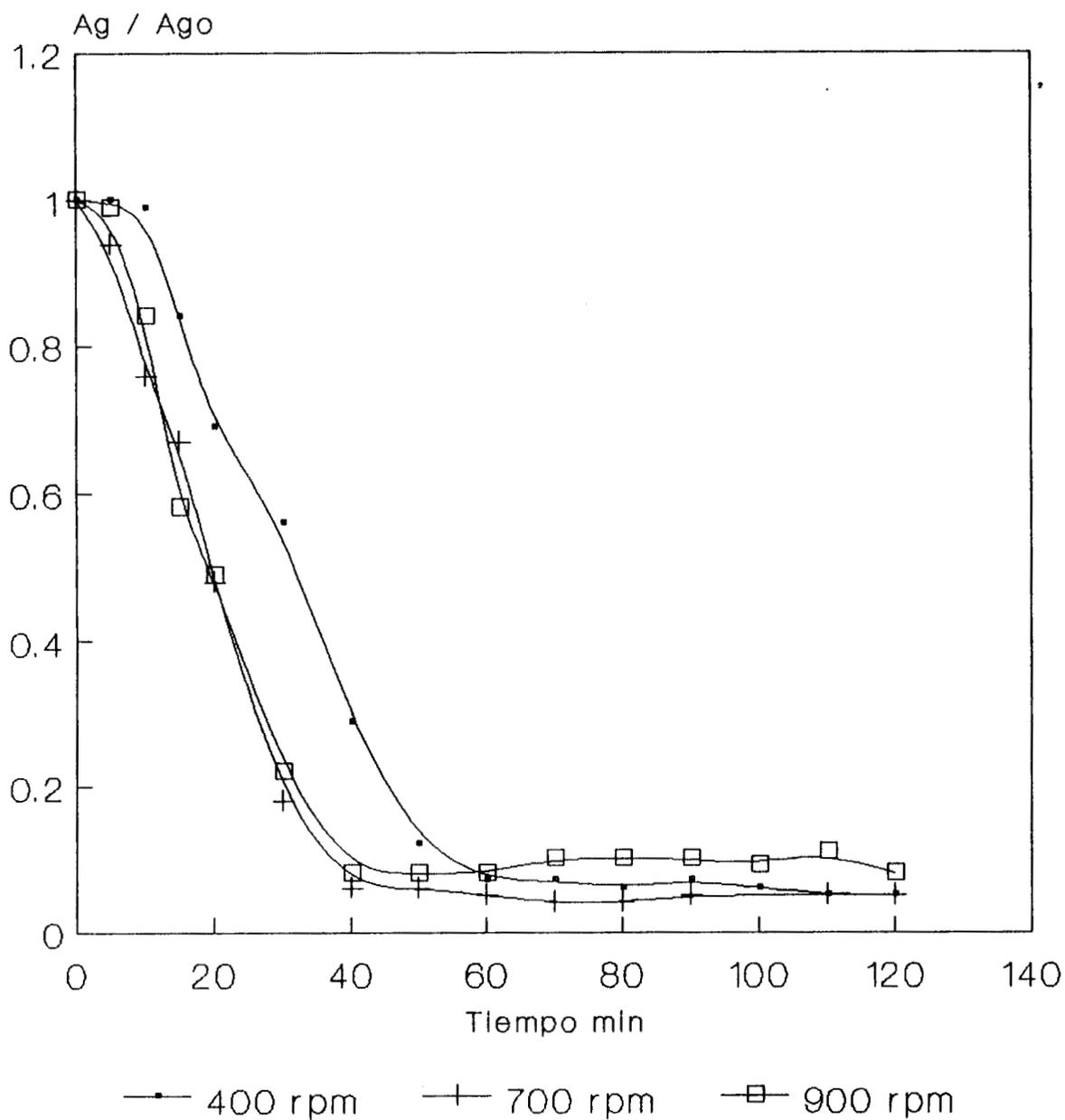


FIGURA 17: Efecto de agitación en la cinética de cementación de Ag, Tiourea = 10 g/l, Al= 400 ppm, Rp= 31 μ , pH=1.5

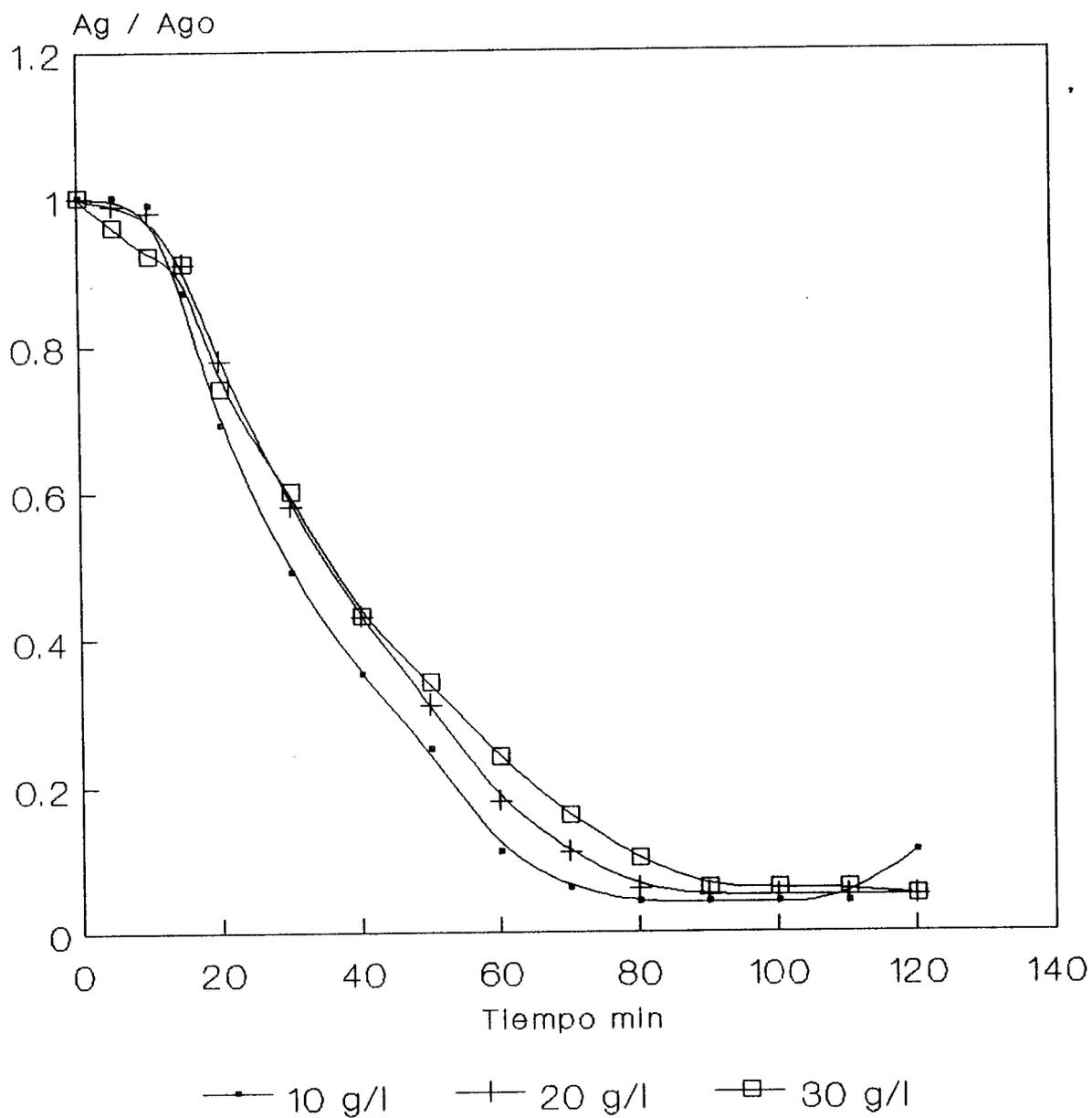


FIGURA 18: Efecto de Tiourea en la cinética de cementación de Ag, Al= 400 ppm, Rp=23.5 μ , pH= 1.5, Act= 0.01 g/l

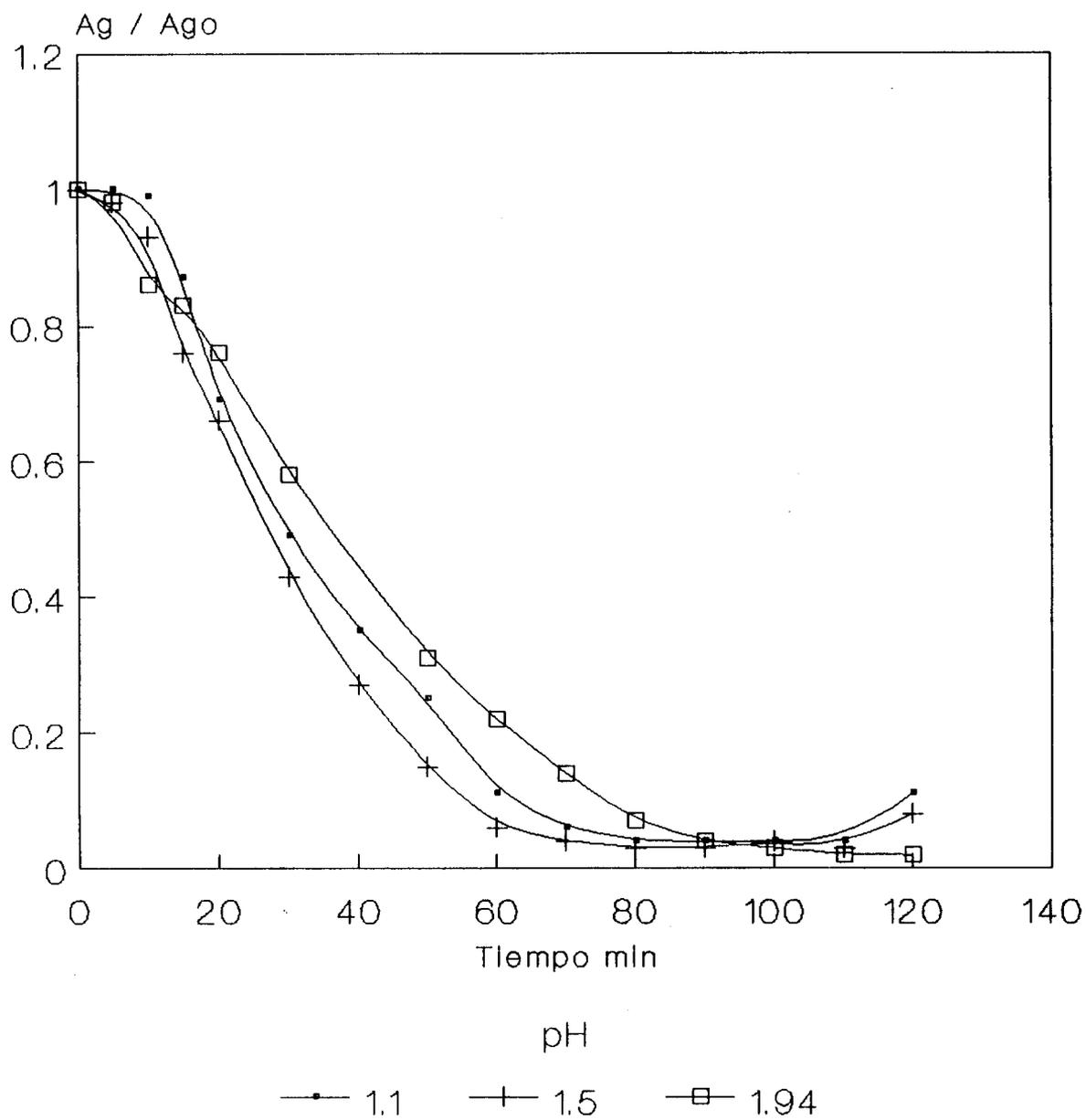


FIGURA 19: Efecto de pH en la cinética de cementación de Ag. Tlourea= 10 g/l, Al=400 ppm, Rp=23.5 μ , Act=0.01 g/l

111529

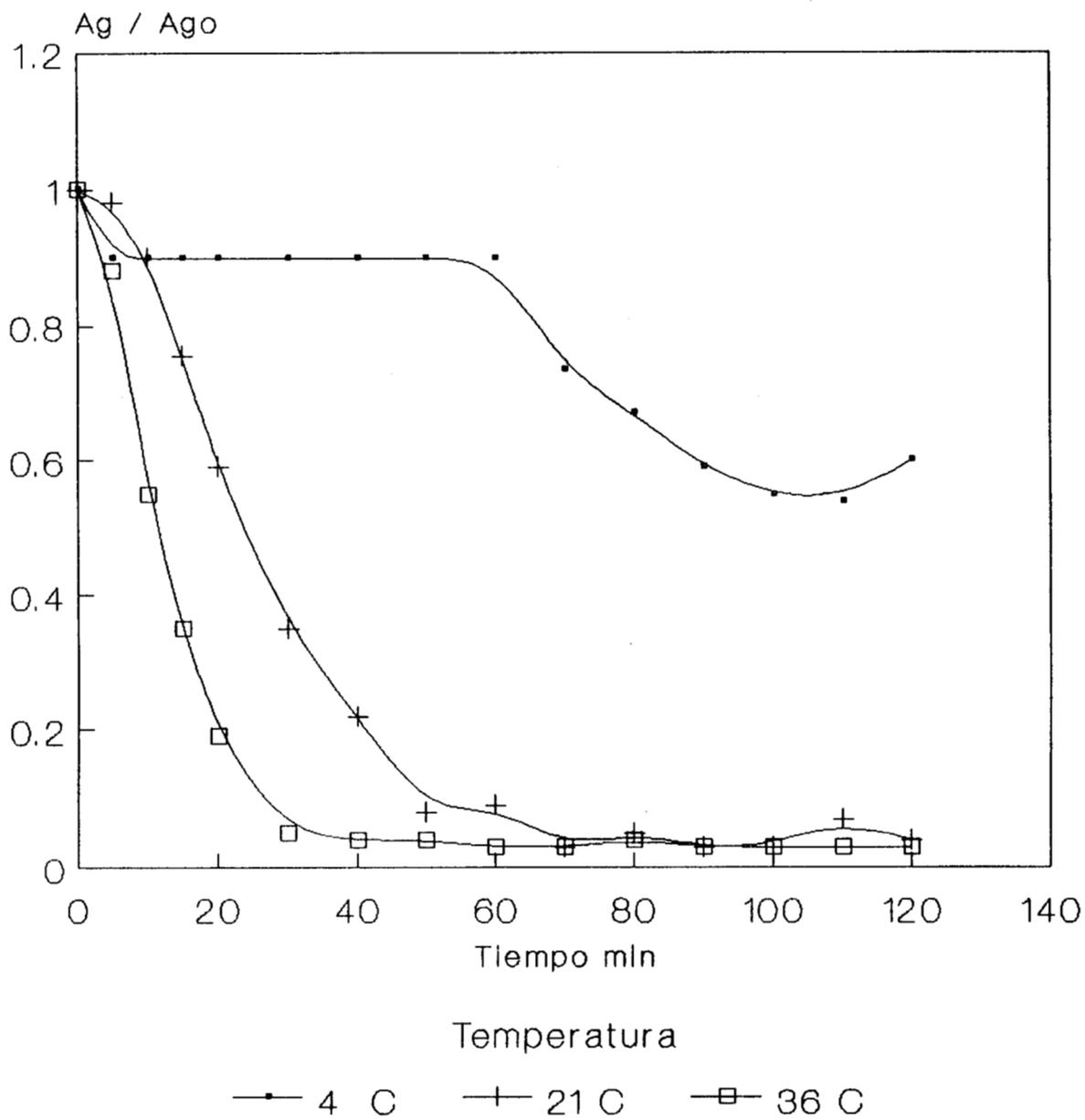


FIGURA 20: Efecto de temperatura en la cinética de cementación de Ag. Tiourea =10 g/l, Al=400 ppm, Rp=23.5 μ , pH=1.5

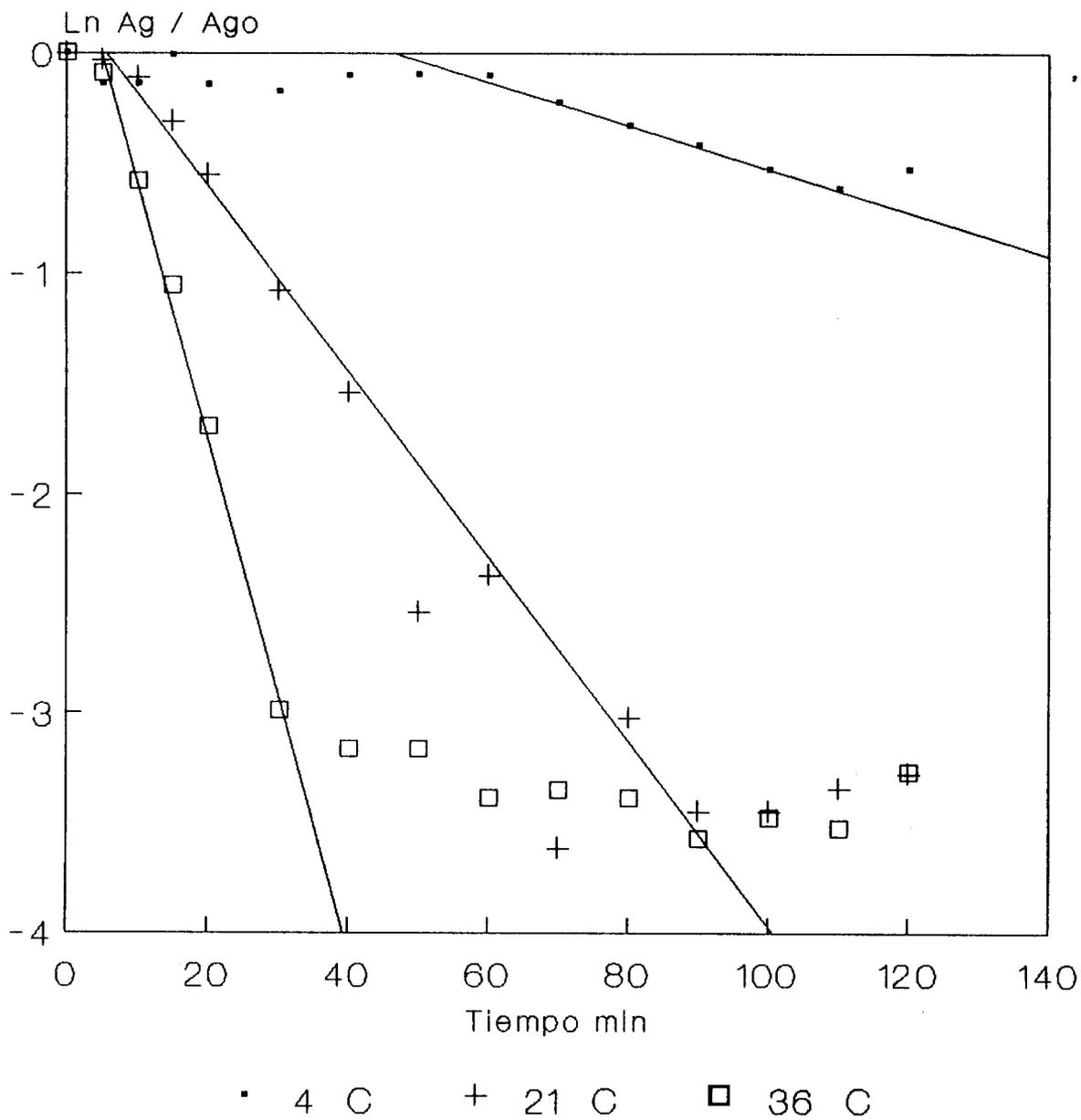


FIGURA 21: Análisis de los datos de Temperatura para calcular la constante cinética global (K).

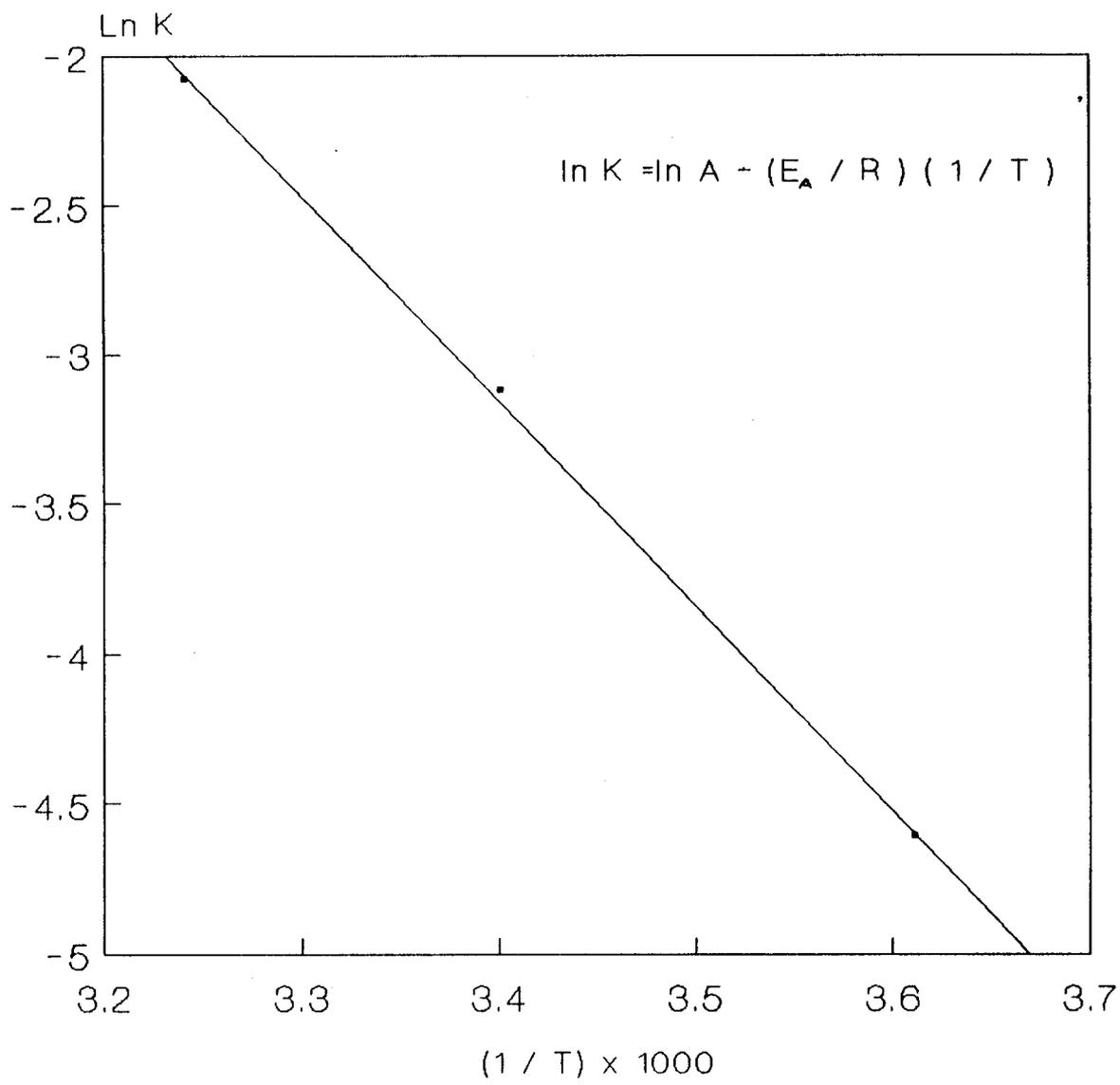


FIGURA 22: Análisis de los datos de K aplicando la ecuación de Arrhenius para obtener la Energía de Activación

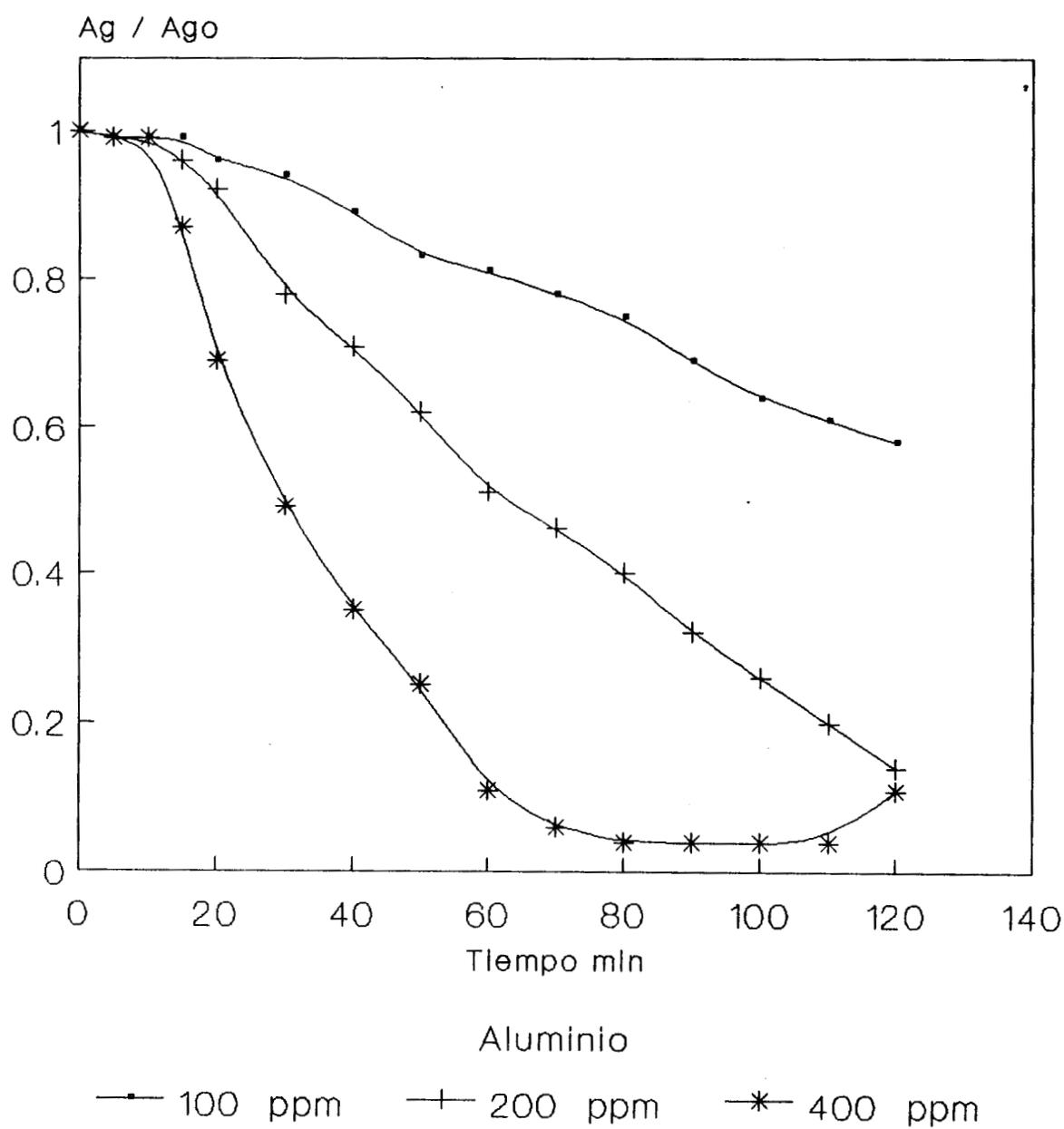
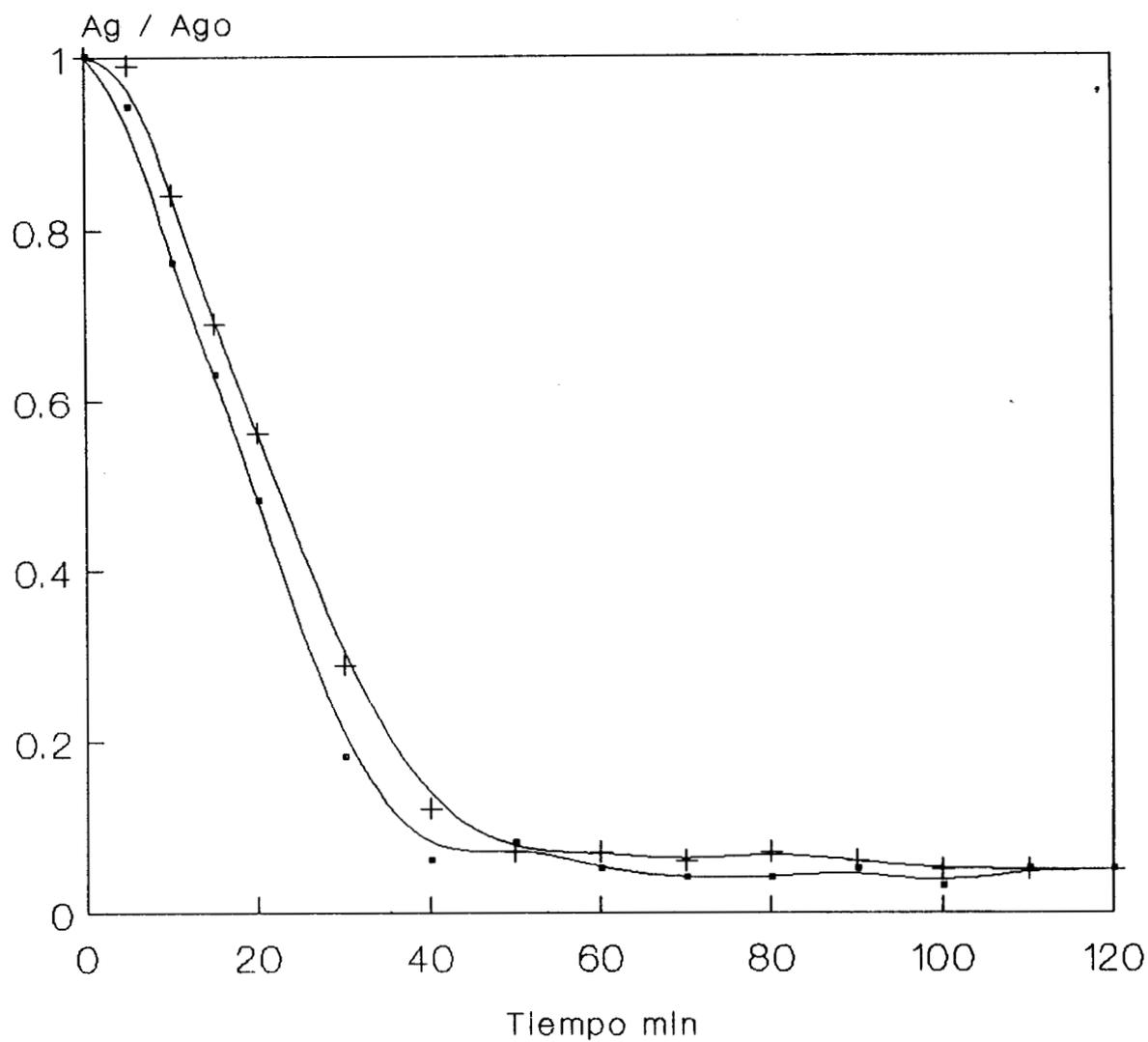


FIGURA 23: Efecto del aluminio en la cinética de cementación de Ag. Tiourea= 10 g/l, Al=400 ppm, Rp=23.5μ, pH= 1.5



Radio de Partícula

—●— 31 micras —+— 23.5 micras

FIGURA 24: Efecto del radio de partícula en la cinética de cementación de Ag.
 Tiourea=10 g/l, Al=400 ppm, Act=0.01 g/l

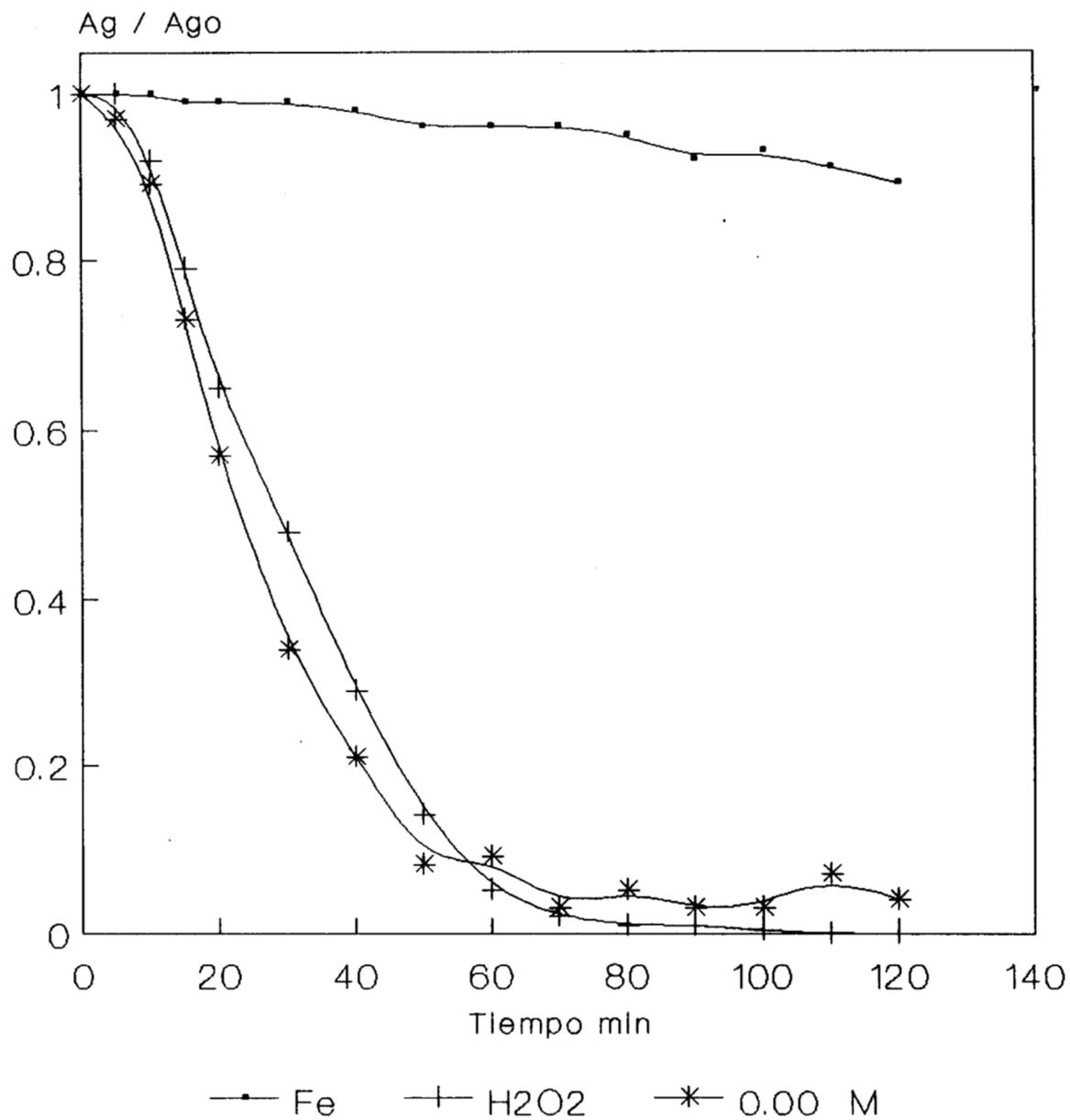


FIGURA 25: Efecto de oxidantes en la cinética de cementación de Ag, Tiourea= 10 g/l, Al=400 ppm, Rp=23.5 μ , pH= 1.5

2) COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO

2.1) Plata.

Para hallar el paso limitante en el proceso de cementación, se estudió la reducción de plata por el método galvanostático y cronoamperométrico.

En este estudio se consideraron concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 ppm de plata. En la Figura 26 se muestran 2 voltamperogramas de oxidación y reducción de plata, obtenidos por el método galvanostático, para dos concentraciones diferentes de Ag(I). El proceso anódico, en todos los casos estudiados, es típico de la oxidación de un sólido, ya que no se observa que el proceso, en algún momento, esté limitado por la difusión. Para el proceso de reducción, se observa en todas las concentraciones una modificación de la tendencia de la curva $\log j - \eta$, alrededor de -50 mV, con lo cual la determinación de los parámetros de Tafel se complica. Por otra parte, a sobrepotenciales superiores a -150 mV se observa que el proceso de reducción está limitado por difusión, para el caso de concentraciones pequeñas de plata (inferiores a 30 ppm). Desafortunadamente, los sobrepotenciales considerados para concentraciones más altas de plata fueron sólo hasta -200 mV, lo que impide determinar con exactitud la corriente limitante de difusión, ya que al parecer la aparición de este fenómeno se desplaza a sobrepotenciales más negativos conforme la concentración de plata aumenta.

Unicamente con esta técnica, no es posible asignar el proceso que ocurre alrededor de -50 mV de sobrepotencial, por lo que sería poco preciso discutir el tipo de fenómenos involucrados con la transferencia de electrones; sobretodo en el proceso de reducción de Ag^+ , que es el más importante para el estudio de cementación. Por esta razón, se decidió llevar a cabo un estudio

cronoamperométrico, el cual permite estudiar el proceso electroquímico en una gama de tiempos de reacción mucho más amplia, así como tener un mejor control de la capa de difusión.

A partir de las curvas cronoamperométricas, se construyen las curvas $\log j$ vs η correspondientes a diferentes tiempos de muestreo de corriente.

El estudio se separó en dos intervalos de potencial impuesto al electrodo 1) de -640 mV a -710 mV (que corresponde a sobrepotenciales de 0 a -150 mV) y 2) de -640 a -1200 mV, siendo un intervalo de potencial mucho más reductor, con el fin de observar la mayoría de los procesos involucrados en la reducción de Ag(I). En estos estudios el registro se hizo directamente del osciloscopio a un disco, por esta razón la Figura 27 sólo muestra un ejemplo del tipo de curvas obtenidas. Posteriormente se hicieron las lecturas de cada curva registrada, a intervalos fijos de tiempo, pudiéndose construir los voltamperogramas de muestreo de corriente para los dos rangos, mostrándose asimismo un ejemplo de cada intervalo en las Figuras 28 y 29.

Analizando los voltamperogramas obtenidos para todas las concentraciones consideradas, se llegó a la conclusión de que el comportamiento era muy similar para todas las concentraciones.

De las comparaciones de voltamperogramas se observa que en realidad la concentración de plata no ejerce ninguna influencia en el sistema, ya que a tiempos de muestreo iguales la respuesta obtenida es la misma para concentraciones diferentes, Figura 30 para el intervalo de -640 a -710 mV y un tiempo base de 1.5 ms; y Figura 31 para el intervalo de -640 a -1200 mV y un tiempo base de 7 ms. Con base en esta comparación se puede decir que EL PROCESO DE REDUCCION NO ESTA CONTROLADO POR LA DIFUSION DE LOS IONES Ag(I) (Bard, 1980; Mac Donald, 1977).

Surge entonces la duda, respecto a la probable influencia de la tiourea en el proceso, por lo cual se hizo un estudio cronoamperométrico para la tiourea en ausencia de plata, para el intervalo de potencial comprendido entre -640 a -1200 mV; la Figura 32 muestra un ejemplo de los resultados obtenidos en este caso.

En esta Figura se observa un pico pronunciado alrededor de un sobrepotencial de -200 mV, así como otros picos menores alrededor de -600 y -800 mV. Este comportamiento voltamperométrico indica que la tiourea tiene un papel importante en el proceso de reducción en estos intervalos de potencial. De acuerdo a los estudios realizados con Espectroscopía Raman *in Situ* (Tian y col., 1990) estos picos corresponden a cambios de orientación de la molécula de tiourea, la cual está fuertemente adsorbida en la superficie del electrodo.

En la Figura 33 se comparan las curvas voltamperométricas obtenidas a un mismo tiempo de muestreo (7 ms), para la Ag(I) en presencia de tiourea y para la tiourea sola, observándose que los picos presentes en la curva para tiourea, se repiten en su mayoría, en la curva de tiourea en presencia de plata, excepto el pico a -200 mV, el cual desaparece en presencia de plata.

De acuerdo a los estudios realizados por Macomber y Furtak (1982) y el reporte de Fleischmann y col. (1986), puede proponerse que la desaparición del pico a -200 mV, corresponde a un fenómeno de competencia al llegar al electrodo, entre la tiourea adsorbida y la tiourea que está complejada con Ag(I), este fenómeno ya no permite observar el reacomodo de la tiourea adsorbida.

En estudios de reducción de Ag(I) sobre un electrodo de plata a partir de soluciones de tiourea y a pH < 2 (Tian y col., 1990; Macomber y Furtak, 1982; Fleischmann y col., 1986), se ha observado que el proceso está controlado por un paso químico que

corresponde a la destrucción del complejo $\text{Ag(I)-CS(NH}_2)_2^+$, lo cual justifica el que las curvas voltamperométricas sean iguales a diferentes concentraciones de Ag(I) , lo cual es causado por la lentitud del proceso químico, respecto al proceso difusivo.

A partir de esta discusión se puede explicar más claramente la forma de las curvas de la Figura 29, en donde además del pico observado a -200 mV de sobrepotencial se observa otro a -600 mV de sobrepotencial, que corresponden a la reducción de los complejos de Ag(I) y a la reducción electrolítica de protones (H^+) en este medio, el cual es otro de los efectos importantes, debidos a la adsorción tan fuerte de la tiourea en la superficie de la plata metálica.

Es probable que la adsorción de tiourea observada en la cementación de plata, sea también el paso limitante en la reducción del Au(I) . Este hecho explicaría claramente la observación de la misma energía de activación, para la cementación de oro y de plata, utilizando aluminio como material cementante, reportado por García y Agudelo (1988).

El empleo de un activante superficial para el aluminio, químicamente, demostró ser eficaz en incrementar más del 50 % la velocidad de reacción de cementación (vide supra). Después de analizar el comportamiento de la tiourea surgió la duda de cuánto afectaría el activante la respuesta de plata. Por esta razón se hizo el estudio para una concentración de 80 ppm de plata con y sin activante, existiendo un ligero desplazamiento de una curva respecto a otra, pero siguiendo el mismo patrón de comportamiento, como se puede observar en la Figura 34. De lo que se concluye que el activante no afecta el proceso catódico.

2.2) Aluminio

En el caso del aluminio, los voltamperogramas se construyeron directamente; en la Figura 35 se muestra un ejemplo de

los voltamperogramas obtenidos para aluminio, con y sin activante. Se observa que en presencia del activante, la curva se desplaza a potenciales más reductores respecto a la curva trazada sin activante, como se muestra en la Figura 36. La presencia del activante provoca un cambio muy significativo en la pendiente de los voltamperogramas, lo que implica que el proceso de oxidación del aluminio se ve considerablemente modificado por la presencia de éste. Este comportamiento se puede explicar por la reacción del activante con el óxido de aluminio que cubre la superficie inicial de la partícula de aluminio metálico.

La utilización de este activante para aumentar en más del 50% la rapidez de la cementación es una aportación tecnológica muy importante para estos procesos, por lo que está en trámites de patente; este hecho impide por el momento describirlo con exactitud.

2.3) Parámetros de Tafel

En la Figura 37 se muestra la ubicación de los parámetros de Tafel, en una curva típica $\log j$ vs η para el sistema $\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$, las curvas consideradas para los cálculos corresponden a los voltamperogramas galvanostáticos de los cuales la Figura 26 es un ejemplo. De acuerdo a las ecuaciones (37) y (38), la pendiente de las rectas asintóticas a la parte exponencial de las curvas, corresponde a la pendiente de Tafel; mientras que la intersección de la rama anódica y catódica corresponde a $\log j_0$. La Tabla I reporta los resultados obtenidos para diferentes concentraciones de plata. El valor de k^0 se obtiene a partir del valor experimental de j_0 de la Ag(I) en solución, mediante la ecuación (33).

En esta tabla se observa que sorprendentemente el α de oxidación (α_a) es muy próximo a 1.0 mientras que el α de reducción (α_c) es muy próximo a cero. Esto indicaría que el sistema de transferencia de electrones es totalmente asimétrico, hecho que es

contrario a lo reportado por Mamantov et al. (1965), para la reducción u oxidación de plata. Asimismo se observa que j_0 es prácticamente independiente de la concentración de plata agregada, las pendientes anódica y catódica muestran el mismo fenómeno.

Este conjunto de observaciones confirman cuantitativamente que el proceso de reducción de $\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$ en presencia de tiourea y ácido sulfúrico es un proceso que no está limitado por la presencia de Ag(I) y que además es un proceso complejo.

De la misma manera se calculan las pendientes de Tafel y el coeficiente de transferencia de electrones para las curvas voltamperométricas obtenidas para la oxidación de aluminio; los valores obtenidos son reportados en la Tabla II. En este caso no se calculó j_0 ni k^0 , ya que no es posible reducir Al(III) eficientemente para poder trazar la rama catódica de este sistema, debido a que la reducción de Al(III) se presenta a potenciales muy negativos que conllevan la reducción del agua al mismo tiempo.

Los resultados de las pendientes para la oxidación de aluminio se muestran en la Tabla II, pudiéndose observar que el aluminio tamizado en húmedo (electrodo 1), presenta una pendiente menor que el aluminio tamizado en seco (electrodo 2), esto indica que el proceso de oxidación está influenciado por la presencia de óxido de aluminio superficial, provocando que el proceso de la transferencia de electrones se haga más lento, conforme la cantidad de óxido de aluminio sea mayor. Asimismo, el comportamiento observado, al agregarles activante, muestra que el electrodo 1 presenta un cambio más importante en su pendiente que el electrodo 2, lo cual confirma que el activante actúa selectivamente sobre el óxido de aluminio, aumentando la superficie activada.

TABLA I

TAFEL GALVANOSTATICO PARA LA PLATA

conc. ppm	$\frac{mc}{Amp V^{-1}}$	$\alpha_c \times 10^3$	$\frac{j_o \times 10^3}{Amp cm^{-2}}$	$\frac{k^o}{cm s^{-1}}$	$\frac{ma}{Amp V^{-1}}$	α_a
20	0.0524	3.10	20.4	1.143	0.0587	0.9965
40	0.1000	5.90	16.98	0.474	0.1000	0.9940
60	0.0855	5.10	18.19	0.339	0.0946	0.9940
80	0.0920	5.40	14.12	0.197	0.1310	0.9920
100	0.0665	3.90	17.37	0.194	0.0906	0.9946

TABLA II

TAFEL PARA ALUMINIO

electrodo	$\frac{ma}{Amp V^{-1}}$	α
1	0.0175	0.9989
1+act	0.1220	0.9927
2	0.0218	0.9987
2+act	0.03740	0.9978

Electrodo 1 = tamizado en húmedo
 Electrodo 2 = tamizado en seco

Por otra parte se observa que la transferencia de electrones para este sistema es totalmente asimétrica, como lo muestran los valores de α_a aproximadamente de 0.99, este valor indicaría, en este caso, que la oxidación del aluminio se lleva a cabo a través de un proceso electroquímico complejo (multietapas, fenómenos de adsorción y formación y desaparición de nuevas fases), (Vetter, 1967).

2.4) Diagramas de Evans

Los diagramas de Evans mostrados en las Figuras 38, 39,

40 y se construyen a partir de los datos voltamperométricos para la reducción de Ag(I) y la oxidación de Aluminio. Es importante recordar que en este caso es necesario reportar los valores de potencial de cada uno de los electrodos en lugar del sobrepotencial, como es el caso de los diagramas de polarización.

En todas estas figuras, se observa que el proceso catódico es prácticamente similar para todas las concentraciones de Ag(I) utilizadas; este comportamiento es una consecuencia de lo discutido sobre el proceso catódico, a causa de que este proceso no está limitado por los iones Ag^+ .

El punto de intersección de las curvas corresponde a la condición donde la velocidad de reducción de plata es igual a la velocidad de oxidación del aluminio, es decir, corresponde al punto particular de la reacción química redox característica del proceso de cementación.

Es importante hacer notar que, las intersecciones de la curva anódica y catódica, ocurren en la zona creciente de las curvas $\log j$ vs E , para todos los casos; indicando con esto, que la cementación de plata con aluminio es un proceso controlado por la transferencia de electrones del proceso catódico; es decir, es un proceso controlado por reacción, resultado que es sorprendente, ya que en muchas ocasiones y a primera aproximación, se considera que el proceso está limitado por la transferencia de masa (Lawson, 1985).

A partir del valor de la densidad de corriente (j) en el punto de intersección se puede calcular la velocidad de la reacción de cementación utilizando la ecuación (18), los valores obtenidos se muestran en la Tabla III.

TABLA III

VELOCIDADES A PARTIR DE LOS DIAGRAMAS DE EVANS

Electrodo	-640 → -1200 v x10 ⁸ mol cm ⁻² seg ⁻¹			
	tiourea	20 ppm	80 ppm	80 ppm + act
1	5.4	4.4	6.3	
1+Act				9.5
2	2.7	2.1	3.8	
2+Act				7.5

De la tabla III se puede observar que, dentro del error experimental, la velocidad de cementación calculada a partir de los diagramas de Evans, no varía al cambiar la concentración de plata en solución y prácticamente es igual cuando en el proceso de reducción no está presente la plata (columna de tiourea). Esto indicaría de una manera contundente que la cementación de plata con aluminio es un proceso limitado por reacción y que el paso determinante involucra la tiourea en solución.

Se observa que la velocidad de la reacción es también una función de la cantidad de óxido de aluminio ya que conforme este sea más importante, la reacción es más rápida. Por otra parte se observa que la presencia del activante aumenta más del 50% la velocidad de la reacción de para ambos electrodos. Con esto queda explicado claramente la acción del activante en el proceso de cementación.

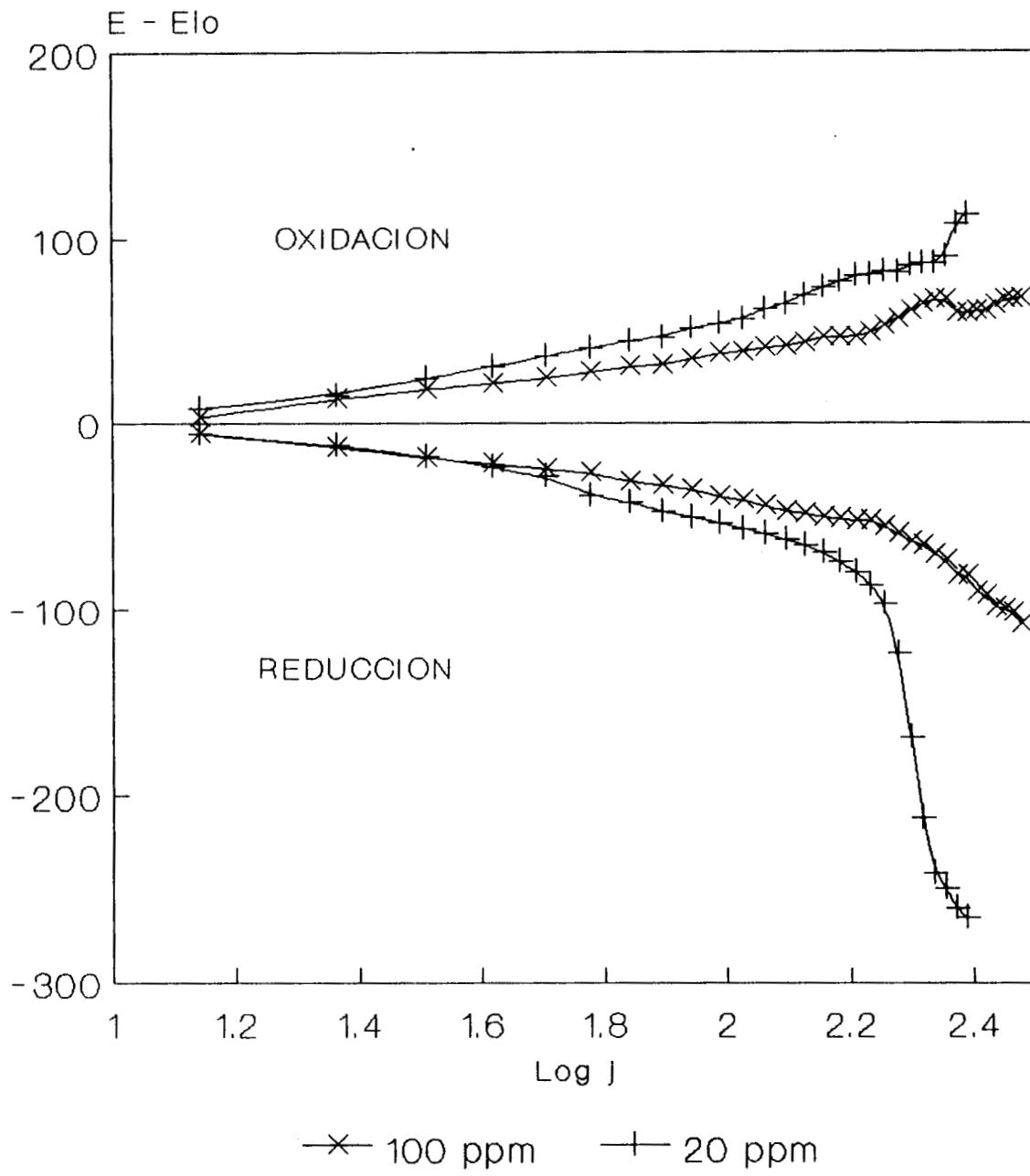


FIGURA 26: Voltamperogramas galvanostáticos para la reducción de Ag(I) , en soluciones de tiourea=10 g/l, pH=1.5

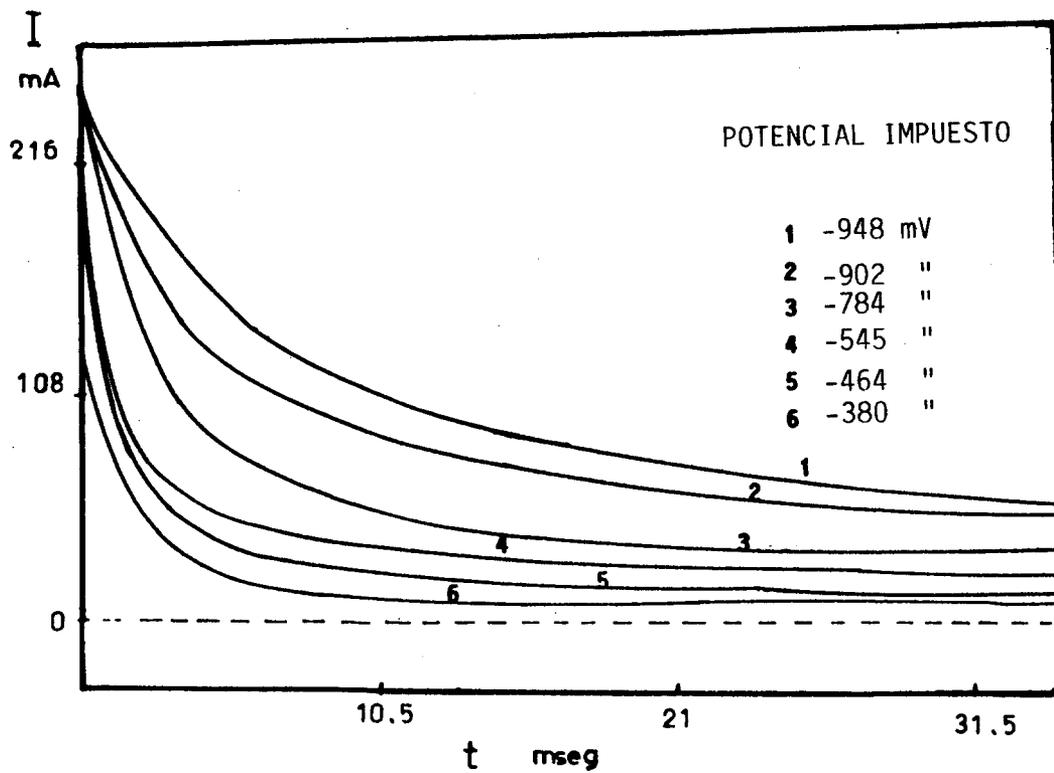


FIGURA 27 : Ejemplo de cronoamperogramas de reducción de $\text{Ag(I)}/ \text{Ag}^{\circ}$, sobre un electrodo de plata. Tiourea= 10 g/l, pH = 1.5.

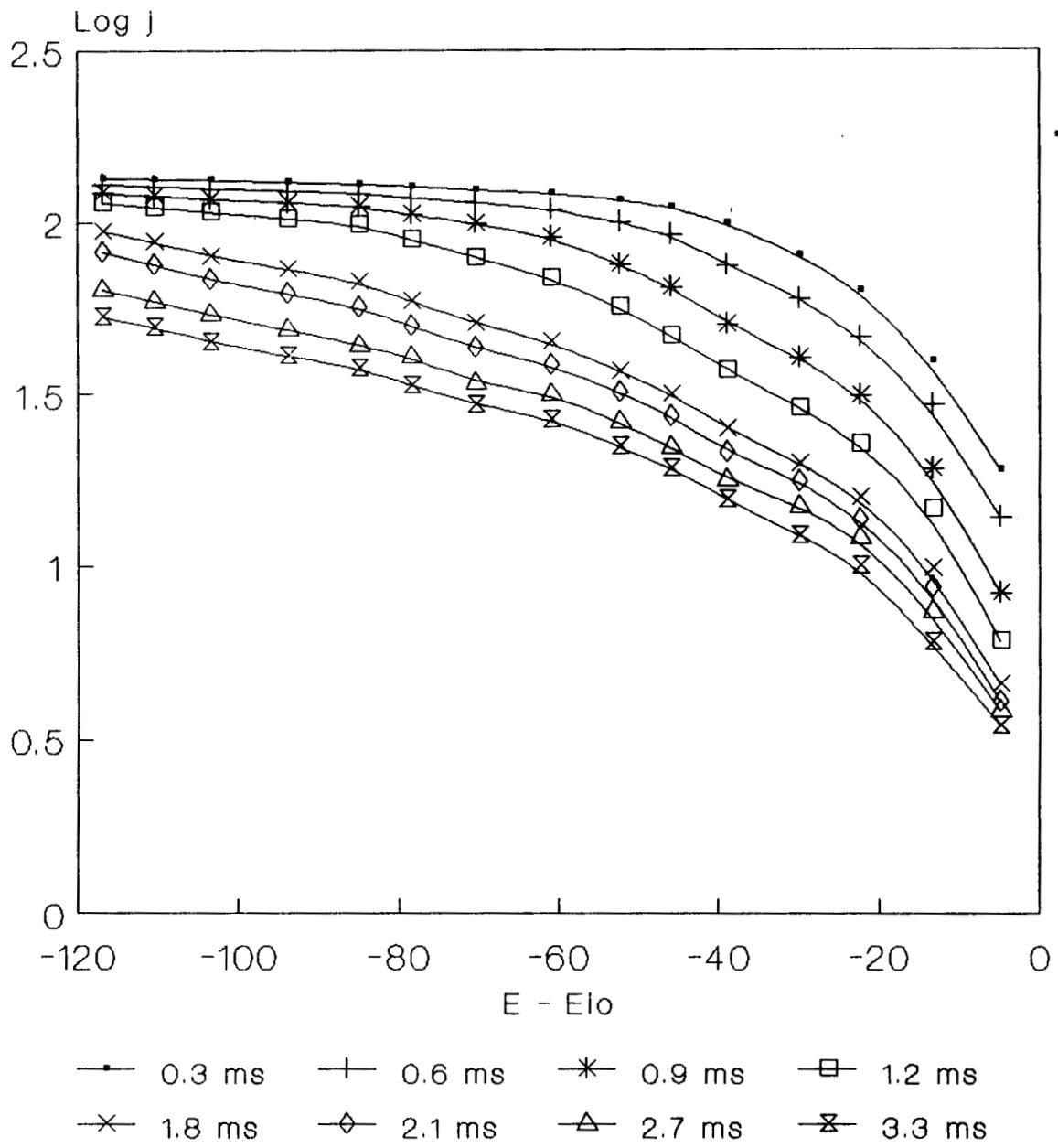


FIGURA 28: Voltamperograma para reducción de Ag(I), Intervalo de -640 a -710 mV
 soluciones de Tiourea=10 g/l, pH= 1.5

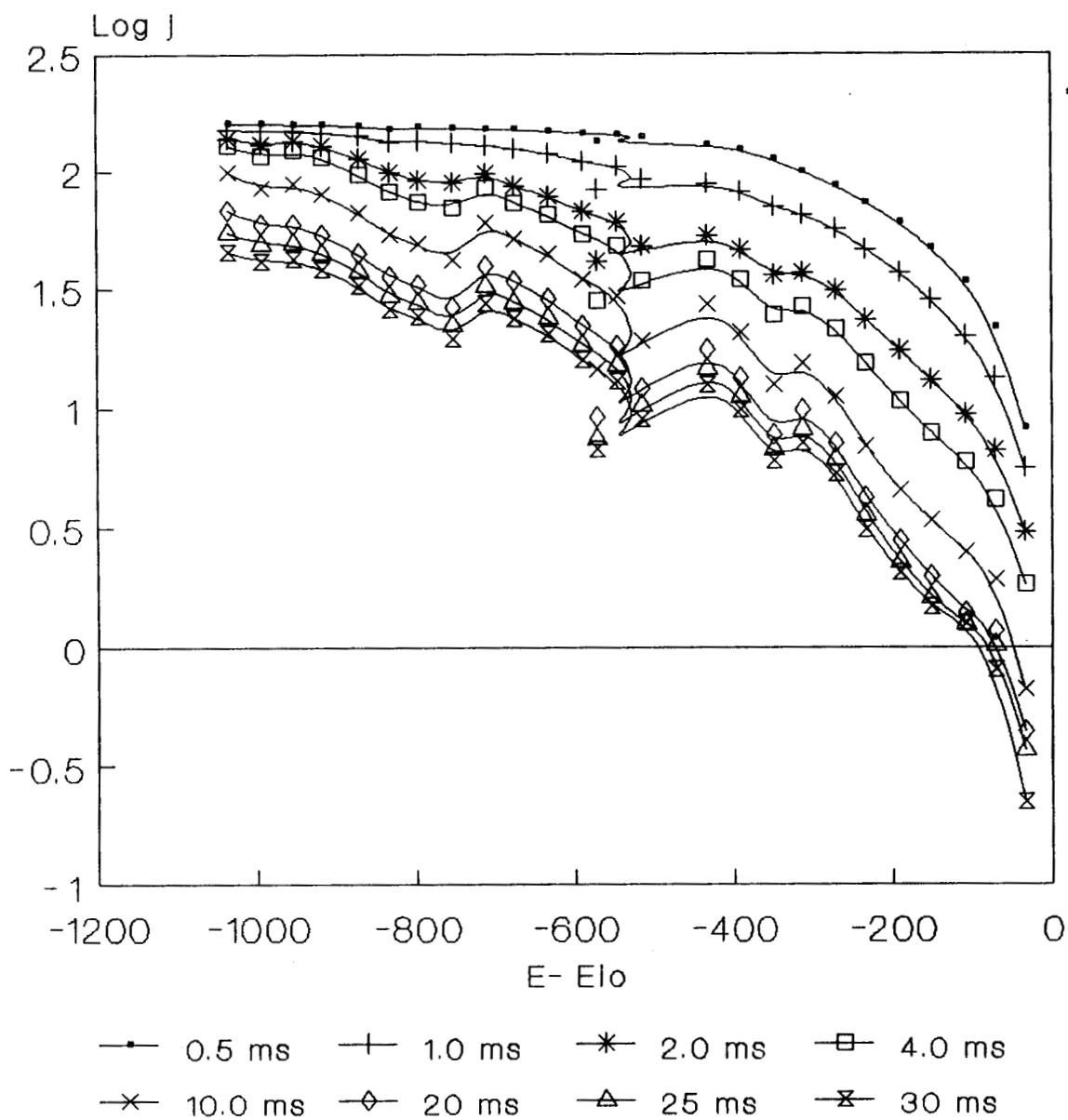


FIGURA 29: Voltamperograma para reducción de Ag(I), intervalo -640 a -1200 mV
soluciones de Tiourea= 10 g/l, pH= 1.5

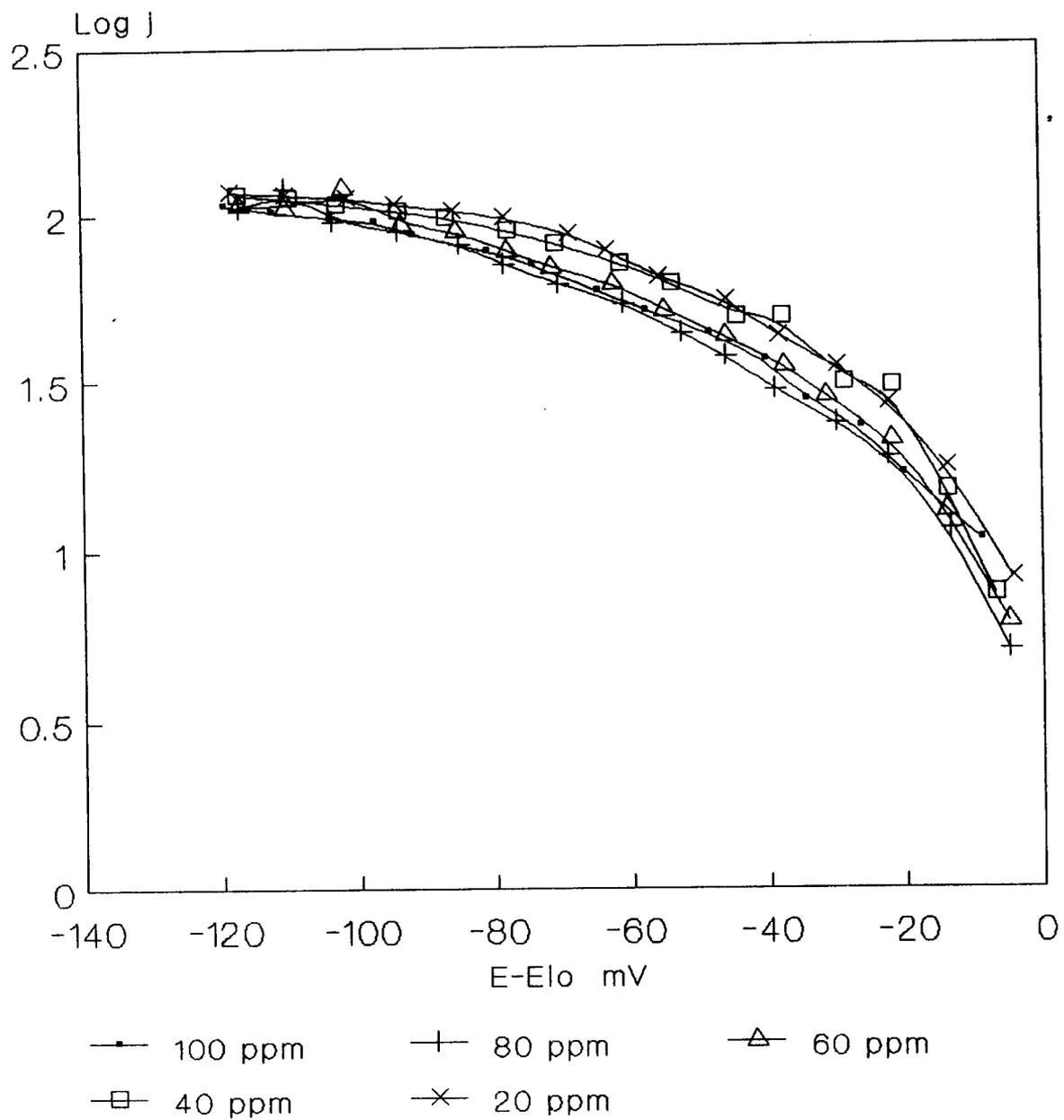
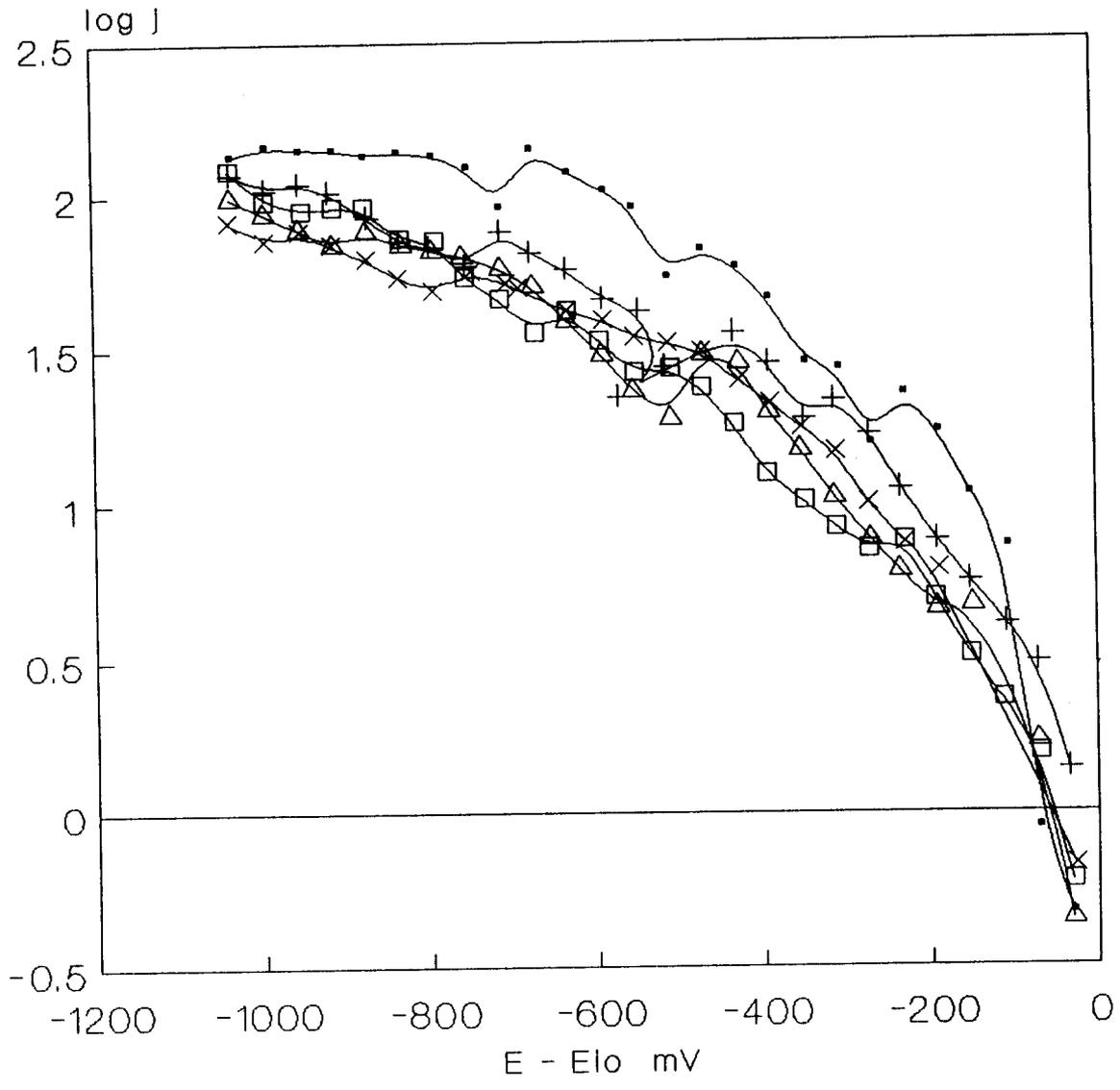


FIGURA 30: Comparación de Voltamperogramas de reducción de Ag(I) , Intervalo de -640 a -710 mV, $t = 1,5$ ms.



—●— 100 ppm —+— 80 ppm — Δ — 60 ppm
 — \square — 40 ppm —x— 20 ppm

FIGURA 31: Comparacion de Voltamperogramas de reduccion de $Ag(I)$, intervalo -640 a -1200 mV, $t = 7$ ms

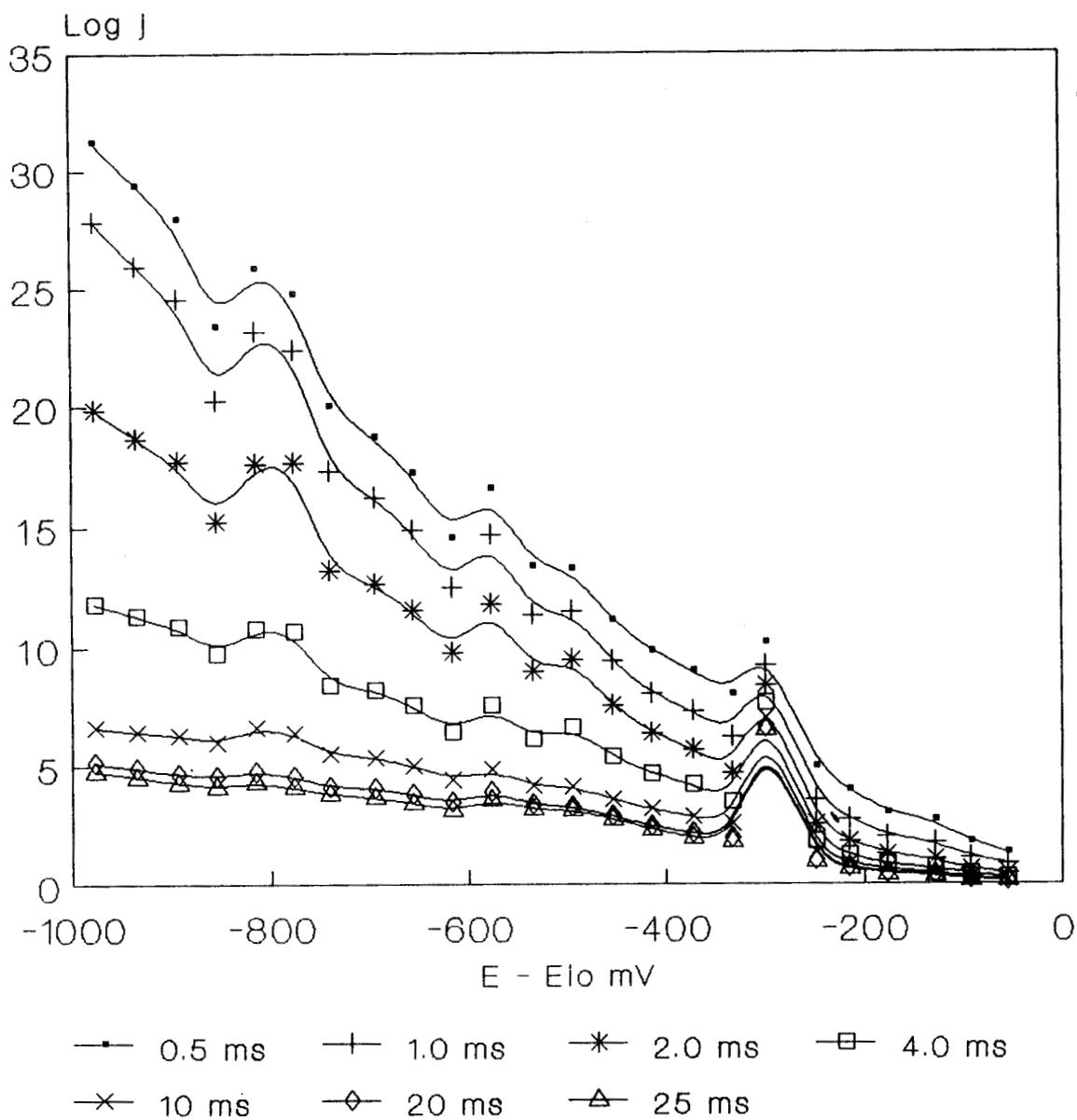


FIGURA 32: Voltamperograma de Reducción de Tiourea, Intervalo -640 a -1200 mV, Tiourea= 10 g/l, pH= 1.5

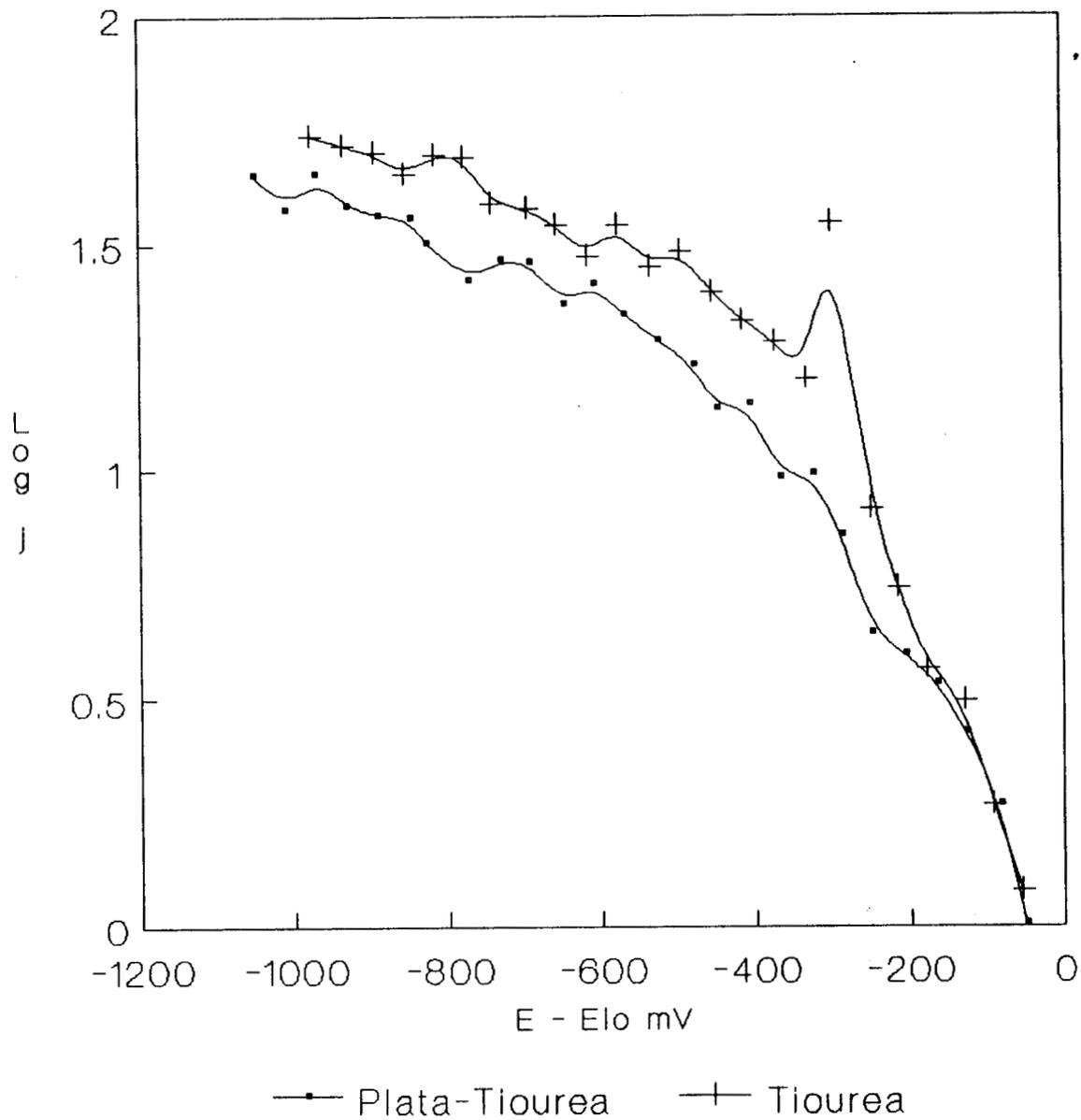


FIGURA 33: Comparación de voltamperogramas de reducción de Ag(I) y Tiourea, intervalo -640 a -1200 mv, $t = 7$ ms

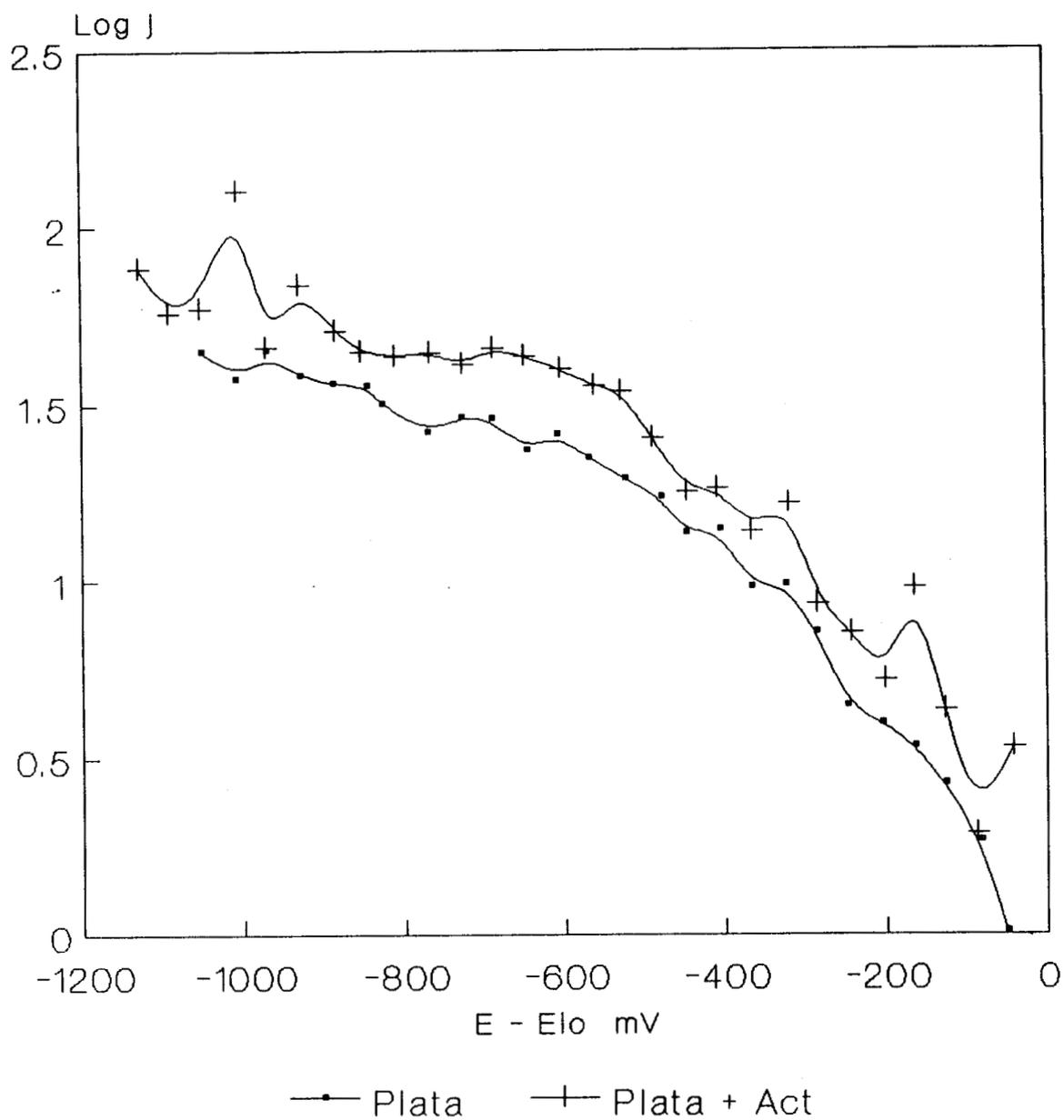


FIGURA 34: Comparación de Voltamperogramas de reducción de Ag(I) con y sin activante, intervalo -640 a -1200 mV, $t=7ms$

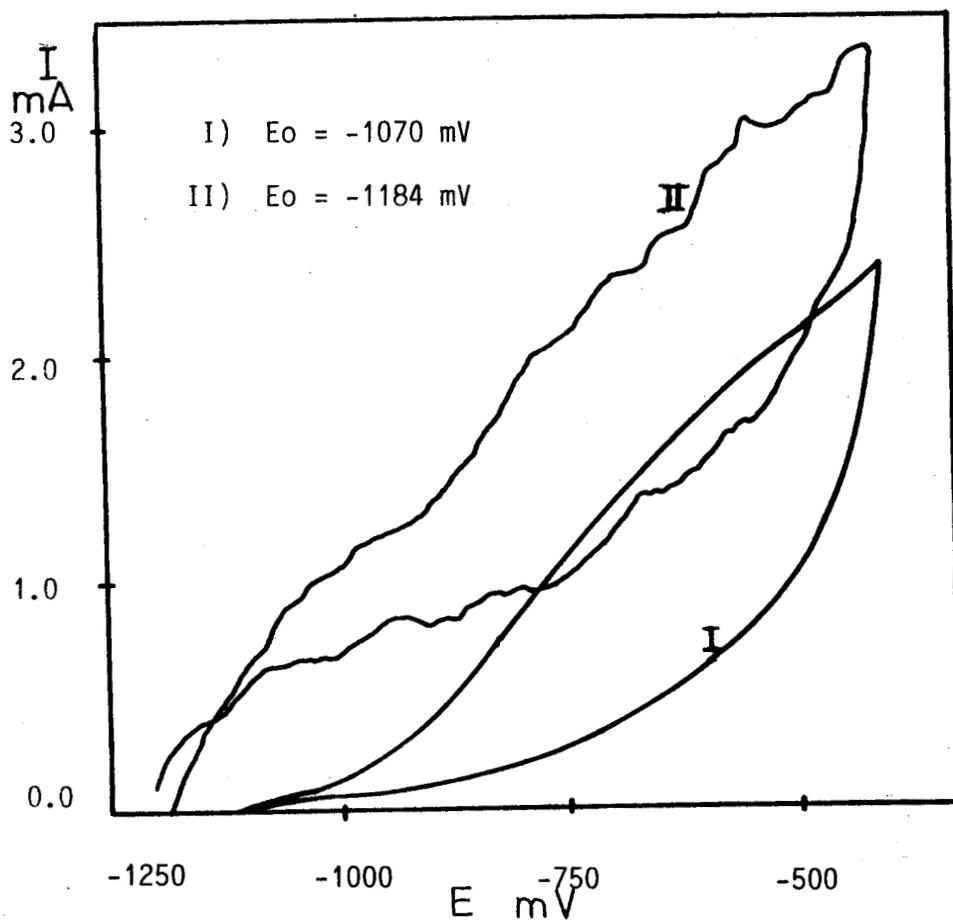


FIGURA 35: Voltamperogramas de oxidación de aluminio. I) Aluminio sin activante, II) Aluminio con activante. Ambos en Tiourea 10 g/l, pH 1.5 (ajustado con ácido sulfúrico)

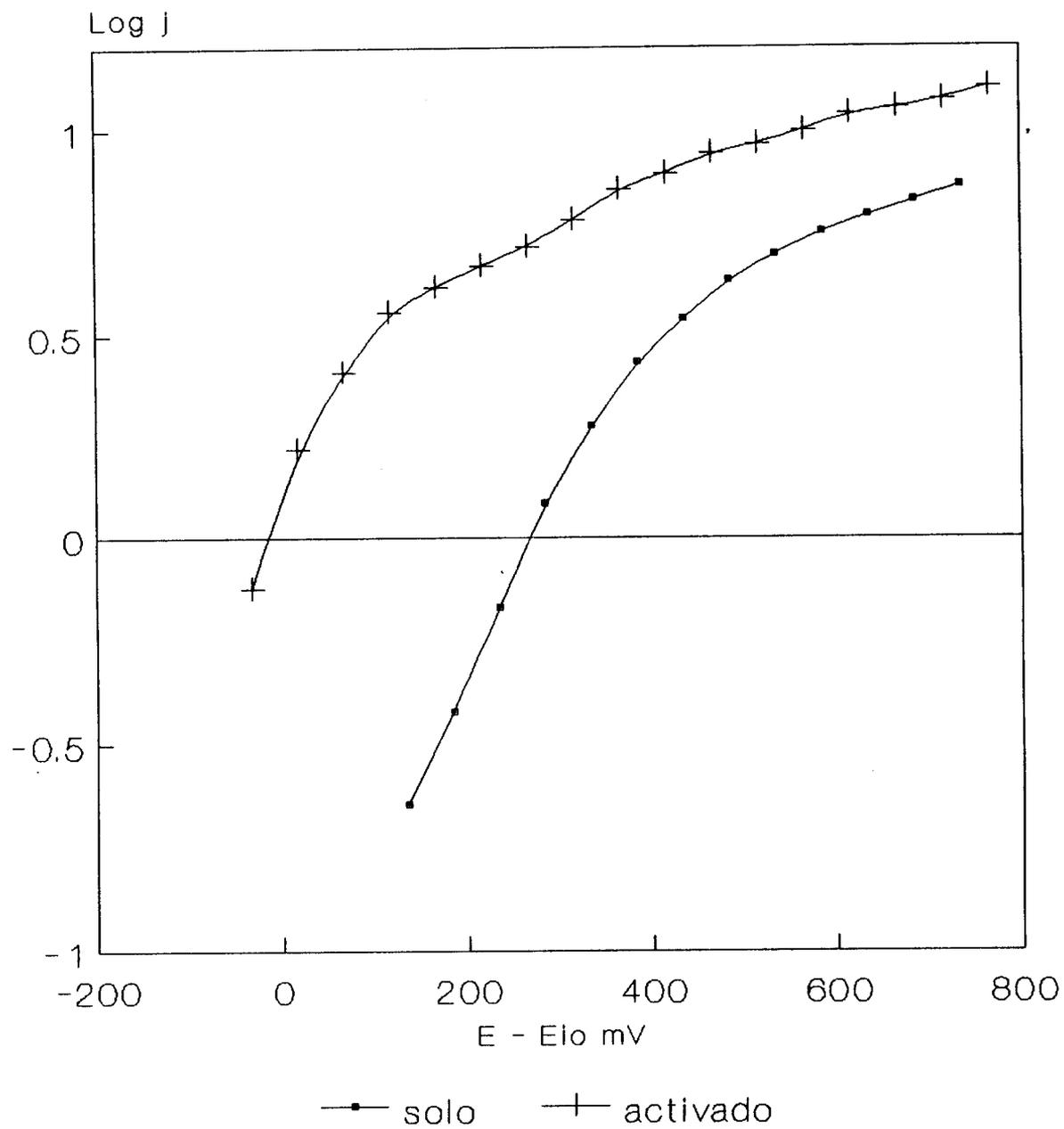


FIGURA 36: Voltamperograma de oxidación de Aluminio, soluciones de Tiourea= 10 g/l, pH= 1.5, Intervalo -1200 a -400 mV

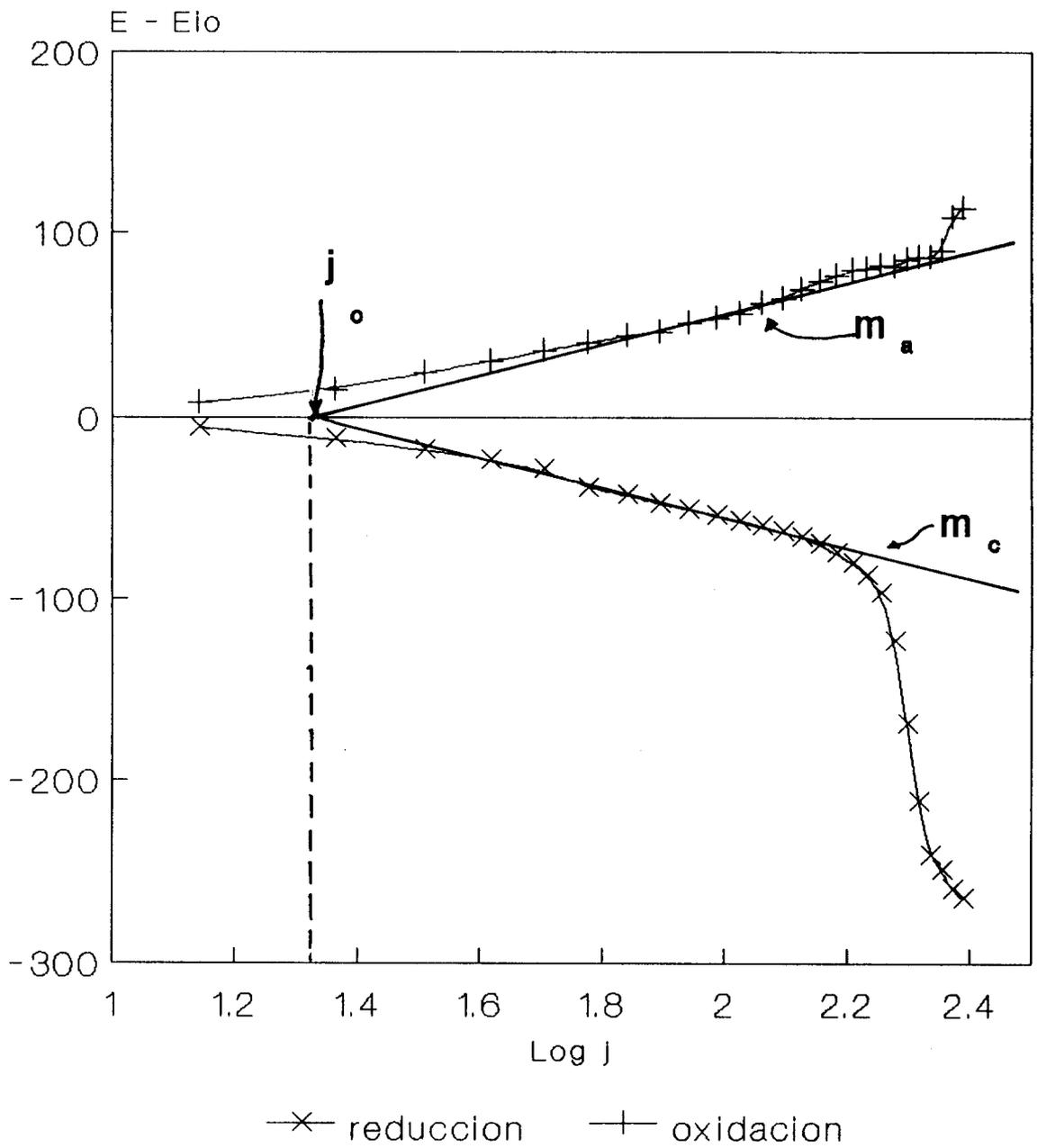


FIGURA 37: Ubicacion de los parametros de Tafel, sistema Ag(I)/Ag, soluciones de Tiourea=10 g/l, pH= 1.5

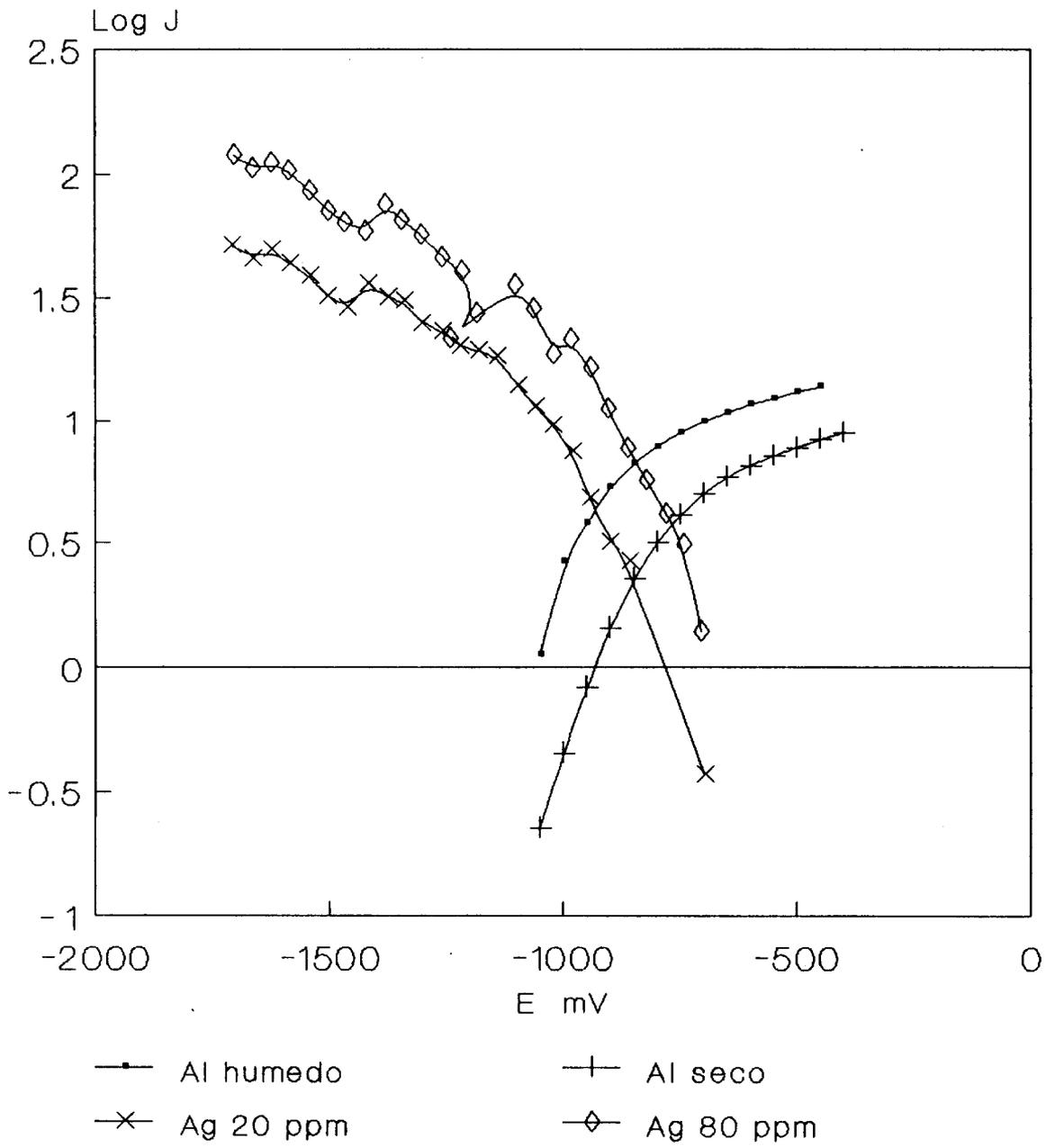


FIGURA 38: Diagrama de Evans para el sistema mixto Ag-Al sin activante, intervalo -640 a -1200 mV, t= 7 ms

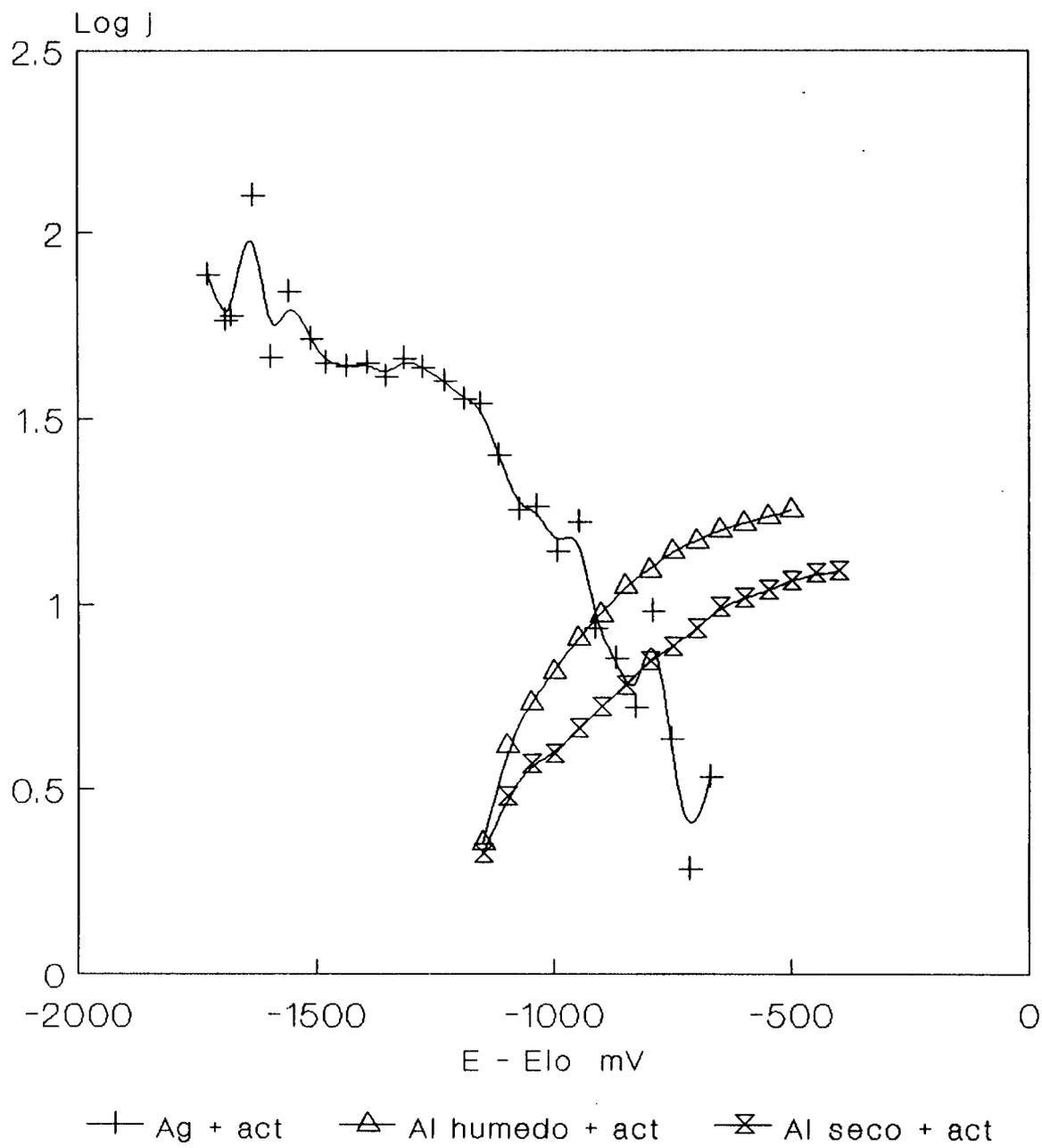


FIGURA 39: Diagrama de Evans para el sistema mixto Ag-Al con activante intervalo -640 a -1200 mV, $t = 7$ ms

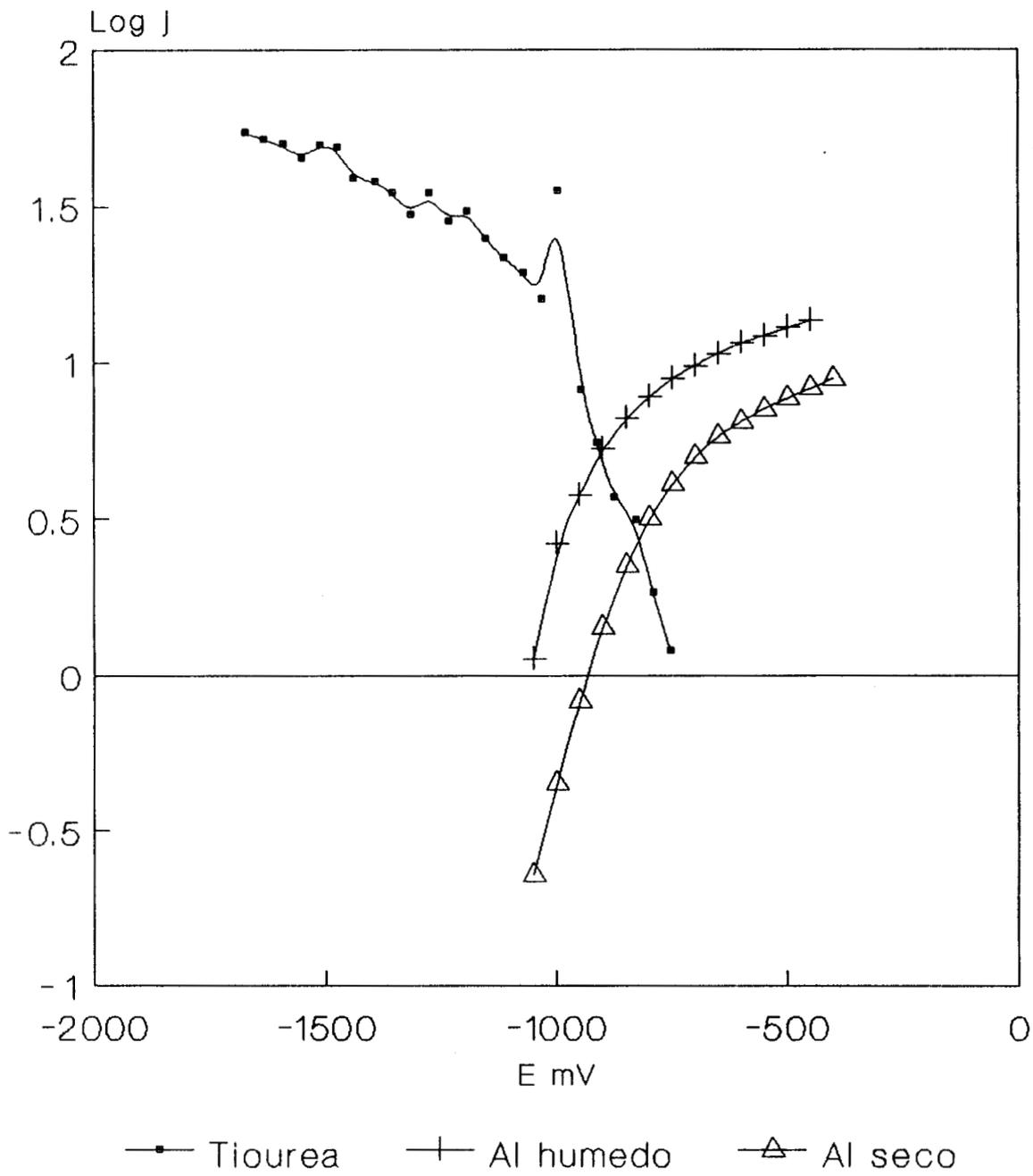


FIGURA 40: Diagrama de Evans para el sistema mixto Tiourea -Al, Intervalo -640 a -1200 mV, $t = 7$ ms

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que el proceso de cementación de plata, desde soluciones de tiourea, utilizando aluminio como material cementante es un proceso controlado por la reacción de transferencia de carga.

La afirmación anterior se basa en los valores obtenidos de : a) el valor de energía de activación (55 KJ/mol), calculado a partir de los datos cinéticos de plata a diferentes temperaturas; b) El hecho de que la intersección de las curvas voltamperométricas en los diagramas de Evans, ocurre en la zona creciente de la curva de reducción de plata, fenómeno típico en un proceso controlado por reacción.

Apoya la afirmación anterior el análisis de los resultados voltamperométricos para la reducción de plata, donde se puede observar que la respuesta es la misma para diferentes concentraciones, y que el fenómeno de limitación por difusión no se presenta.

Asimismo el control de la reacción no es función de la concentración de plata , sino que es la suma de las contribuciones de la disolución del óxido de aluminio y de la adsorción de tiourea.

La afirmación del control de la reacción por el óxido de aluminio, se fundamenta en los resultados obtenidos para las velocidades cinéticas, a partir de los diagramas de Evans, y en el comportamiento químico al variar el área superficial.

En ambos estudios, químico y electroquímico, quedó de manifiesto que el activante empleado actúa selectivamente sobre el óxido de aluminio. Se observa asimismo, que el aluminio disuelto es proporcional a la cantidad de activante por unidad de área superficial, obteniéndose mejores cinéticas en aquellos casos en

que el activante tiene mayor distribución por unidad de superficie.

En el caso de la tiourea, a partir de la comparación de voltamperogramas de tiourea y de tiourea en presencia de plata, se concluye que existe un proceso de adsorción, confirmado por los valores obtenidos de α (coeficiente de transferencia de electrones) los cuales son indicativos de un proceso asimétrico de transferencia de electrones, lo cual no sería el caso si la plata controlara el proceso. En el comportamiento químico, este fenómeno no se pudo constatar, debido a que la tiourea está en un gran exceso respecto a la plata.

Considerando la cementación como un proceso posterior a la lixiviación, se hizo el análisis de la influencia de probables oxidantes presentes en las soluciones, observándose que el proceso resulta ser favorecido por la presencia de peróxido de hidrógeno. Por el contrario el ión férrico inhibe la cementación. Entonces se puede sugerir el empleo de la cementación con aluminio en el caso de soluciones donde no esté presente el ión férrico.

NOMENCLATURA

- A = área superficial del cementante
= área del electrodo Ec. (19)
- A = factor de frecuencia
- B = especie iónica a precipitar
- C = concentración, Ox especie oxidada, Red especie reducida,
* en el seno de la solución.
- \mathcal{D} = coeficiente de difusión
- d = diámetro de partícula
- e = electrón
- E = potencial, i_0 de corriente nula, E^0 formal
- E_A = Energía de activación
- F = constante de Faraday
- f = F/RT
- G = Energía libre de Gibbs, g^0 estándar, t total, c catódica,
 a anódica
- i = corriente, o de intercambio, c catódica, a anódica
- i = corriente de intercambio al equilibrio
- *
J = Flujo de masa aparente
- j = densidad de corriente, o de intercambio, amp/cm^2
- k_T = coeficiente de transferencia de masa
- k = constante cinética, f directa, b inversa
- k^0 = constante de velocidad estándar
- K = constante cinética global
- m = coeficiente estequiométrico Ec.(1), masa depositada Ec.(6)
- m_a = pendiente anódica
- m_c = pendiente catódica
- M = metal a cementar
- n = coeficiente estequiométrico Ec.(1), número de electrones en el
proceso Ec.(15)
- N = metal cementante
- Ox = especie oxidada
- R = velocidad de reacción
- R = constante de los gases

Red= especie reducida

t = tiempo

t* = tiempo corregido

T = temperatura

V = volumen, o inicial

v = velocidad de reacción neta, r catódica, b anódica, mol cm.⁻² seg⁻¹

Letras Griegas:

α = coeficiente de transferencia de electrones

Δ = incremento

η = sobrepotencial = E - E₁₀

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

Bard, A. J., Faulkner, L. R., 1980, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, John Willey and Sons, Inc. Chap. 3

Bockris, J. O'M., Dánjanovic, A., 1964, Modern Aspects of Electrochemistry, Butterworths, Vol. 2, Chap. 7.

Deschenes, G., 1987, "Investigation on the Potential Techniques to Recover Gold from Thiourea Solutions", Proceedings of the International Symposium on Gold Metallurgy, Eds. Salter, R. E., Wyslouzil, D. M. and Mc Donald, G. W., Pergamon Press, New York, pp. 359-377.

Finkelstein, N. P., 1972, "The Chemistry of the Extraction of Gold from its Ores". Gold Metallurgy in South Africa, Ed. Adamson, R. J., Johannesburg, Chamber of Mines of South Africa, Chap. X.

Fleischmann, M., Sunholm, G., Tian Z. Q., 1986, " An SERS study of Silver Electrodeposition from Thiourea an Cyanide containing solutions". Electrochimica Acta, Vol. 31, No. 8, pp 907-916.

Fouletier, M., Mathieu, J. B., Noval, P., 1980, Les Applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie. Éditions Pluralis, Chap. IX.

Gal-Or, L., y Calmanovici, B., y Herbel, H., 1983, "Gold Recovery from Cyanide Solutions. Part I: Electrochemical Deposition ", Center for Noble Metals, Technion-Israel Institute of Technology. Metal Finishing, June, pp. 15-21.

Gal-Or, L., Calmanovici, B., y Herbel, H., 1983, "Gold Recovery from Cyanide Solutions. Part II: Chemical Deposition", Center for Noble Metals, Technion-Israel Institute of Technology. Metal Finishing, July, pp. 33-38.

García, J. O. y Agudelo, P. L., 1988, "Recuperación de Metales Preciosos a partir de una Solución Tioúrica, vía Cementación con Aluminio", Memorias del 1er Congreso, Asociación Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Brasil, pp. 327 -343.

Gileadi, E., Kirowa-Eisner, E., Penciner, J., 1975. "Interfacial Electrochemistry. An Experimental Approach", Addison- Wesley, Publishing Company, Inc. Chap. 2- 7.

Hiskey, J. B., 1981, " Thiourea as Lixiviant for Gold and Silver", Gold and Silver : Leaching, Recovery and Economics, Eds. Schlitt, W. J., Larson, W. C. and Hiskey, J. B., Society of Mining Engineers, Littleton, pp. 83-91.

Jha, M. C., 1985, " Recovery of Gold and Silver from Cyanide solutions. A comparative study of various processes". First International Symposium of Precious Metals Recovery. June 10-14, Nevada, U. S. A.

Lawson, F., 1985, "Cementation Kinetics", Thermodynamics and Kinetics of Metallurgical Processes. (ICMS-81), Eds. Mohan, M., Rao, K. P., Abraham, G. N., Yengar, K. I., and Mallya, R. M., pp. 207-225.

Lee, E. C., Lawson, F., Han, K. N., 1975, "Precipitation of Cadmium with Zinc from Dilute Aqueous Solution: 1 Under an inert atmosphere". Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Vol 84 , pp. C87-C92.

Lee, E. C., Lawson, F., Han, K. N., 1975, "Precipitation of Cadmium with Zinc from Dilute Aqueous Solutions: 2 Under oxygen-containing atmospheres". Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Vol 84, pp. C149-C153.

Lee, E. C., Lawson, F., Han, K. N., 1978, "Codeposition of Copper and Cadmium on to Zinc", Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Vol 87, pp. C170-C179.

Lee, E. C. Lawson, F., Han, K. N., 1978, "Effect of Precipitant Surface Roughness on Cementation Kinetics", Hydrometallurgy, Vol. 3, pp. 7-21

Mac Donald, D. D., 1977. Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, New York and London. Chap. 3, 4, 6.

Macomber, S. H., Furtak, T. E., 1982, "The Short Range Component of Surface-Enhanced Raman Scattering: Thiourea Adsorbed on a Silver Electrode". Chemical Physics Letters, Vol. 90, No. 1, pp 59-63.

Mamantov, G., Manning, D. L., Dale, J. M., 1965, Journal Electroanalytical Chemistry, 9, 253-259.

Mathes, J. A. P., Lawson, F., Canterford, D. R., 1985, "The cementation of Uncomplexed Silver ions on to Zinc and on to Ferrous Alloys", Hydrometallurgy, Vol. 14, pp. 1-21.

Morrison, R. M. Mackinnon, D. J., Brannen, J. M., 1987, "Silver Cementation from Chloride Solution using Rotating Disks of Copper and Lead", Hydrometallurgy Vol. 18, pp. 207-223

Nicol, M. J. Schalch, E., Balestra, P., Hegedus, H., 1979, "A Modern Study of the Kinetics and Mechanism of the Cementation of Gold". Journal of the South African, Institute of Mining and Metallurgy, February, pp. 191-198.

Power, G. P. and Ritchie, I. M., 1976. "A Contribution to the Theory of Cementation (Metal Displacements) Reactions".

Australasian Journal of Chemistry, Vol 29, pp. 699-709.

Raudsepp, R., 1987, "Cementation of Gold onto Atomized Aluminum from Acid Thiourea Solutions", International Symposium on Crystallization and Precipitation, ISCAP '87, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Saskatoon, Saskatchewan October 4-7.

Sandberg, R. G., Huiatt, J. L., 1986, "Ferric Chloride, Thiourea and Brine Leach Recovery of Ag, Au and Pb from Complex Sulfides", Journal of Metals, Vol. 38, No.6, pp. 18-22.

Sareyed-Dim, N. A., Lawson, F., 1976, "Cementation on to Particulates", Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Vol. 85, pp. C1-C6.

Sawyer, D. T., Roberts, J. L., 1974, Experimental Electrochemistry for Chemists. John Wiley and Sons, Inc.

Simpson, W. W., Peterson, L., Sandberg, R.G., 1984, "Gold and Silver Recovery from Thiourea Leach Solutions" , Pacific Northwest Metals and Minerals Conference, April 29- May 2, Portland Oregon.

Strickland, P. H., Lawson, F., 1970, "Cementation of Copper with Zinc from Dilute Aqueous Solution", Process Australasian Mineral Metallurgy, No. 236, pp. 25-34

Strickland, P. H., Lawson, F., 1971, " The Cementation of Metals from dilute Aqueous Solution". Process Australasian Mineral Metallurgy, No. 237, pp. 71-79.

Strickland, P. H., Lawson, F., 1973, "The measurement and Interpretation of Cementation Rate Data". International Symposium on Hydrometallurgy, Eds. Evans, D. J. I. and Shoemaker, R. S., New York: AIME, pp. 293-330.

Tian, Z. Q., Lian, V. Z., Fleischmann, M., 1990, " *In-Situ* Raman Spectroscopic Studies on Coadsorption of Thiourea with Anions at Silver Electrodes". *Electrochimica Acta*, Vol. 35, No. 5, pp 879-883.

Vetter, K. J., 1967, Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York, Chap. II.

APENDICES

APENDICE I

CONSTRUCCION DE ELECTRODOS

1) Electrodo de plata.

Material necesario:

alambre de plata 99.99

alambre de cobre del #14

soldadura de plata

resina poliéster

tubo de vidrio de 8 mm de diámetro.

El alambre de plata se suelda al alambre de cobre, después este último se introduce al tubo de vidrio, el cual servirá de soporte del electrodo y se sella con la resina.

Se espera el tiempo necesario para que la resina seque y entonces, a la terminal de plata se le aplica un pulido con lija de grano extrafino para eliminar posibles residuos de resina.

Se verifica que haya un buen contacto de las partes (resistencia 0.0000Ω) y se mide el área geométrica del electrodo la cual dió un valor de 0.272 cm^2 .

CARACTERIZACION DEL ELECTRODO

Se preparó una solución modelo con ácido sulfúrico y

tiourea a las condiciones de la experimentación química.

Utilizando una solución patrón de 1000 ppm se hace el cálculo de adiciones para hacer una curva patrón de 5-100 ppm observando una variación lineal entre el potencial y el logaritmo de la concentración con una pendiente de 56 mv/ 1, lo cual coincide con la respuesta esperada al aplicar la ley de Nernst, a la variación de un orden de magnitud del logaritmo de la concentración de plata.

2) Electrodo de Aluminio.

Material necesario:

Aluminio 99.99

Alambre de cobre del # 14

Soldadura de estaño

Resina poliéster

Tubo de vidrio de 8 mm de diámetro.

Se eligió la alternativa de construir pastillas de polvo de aluminio (tamizado en seco y en húmedo) con el fin de poder comparar el efecto que provoca el humedecimiento en el grado de oxidación del aluminio.

Las pastillas se construyeron empleando una prensa hidráulica modelo C de Carver, con capacidad de 5 toneladas/cm². Al molde para la pastilla se le colocó el polvo de aluminio y adicionalmente una placa fina de cobre, la cual sirvió para hacer la soldadura con el alambre de cobre.

Después de soldar el alambre de cobre a la pastilla, se inserta el alambre en el tubo de vidrio y la parte correspondiente a la pastilla se encapsula en resina poliéster con lo cual se limita el área activa a un disco.

Una vez que la resina está seca, se aplica un pulido con papel metalográfico hasta que el disco muestra tersura y brillantez. Se verifica que haya buen contacto entre las partes y se mide el área del electrodo la cual dió un valor de 1.327 cm^2 .

3) Electrodo de sulfato mercurioso

Es un electrodo comercial, aunque se tuvo que garantizar la renovación periódica de la solución empleando una solución saturada de sulfato de potasio. Para evitar la contaminación del electrodo de $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}/\text{K}_2\text{SO}_4$ (sat) y disminuir la caída ohmica, se utiliza el electrodo de sulfato mercurioso dentro de un capilar de Luggin.

4) Electrodo de carbón vítreo.

Material necesario:

Una varilla de carbón vítreo

Una varilla de teflón

Cable de cobre del # 20

Mercurio

Tubo de vidrio de 8 mm de diámetro.

Resina poliéster.

Una varilla de carbón vítreo es soportada en una varilla de teflón, fijada al tubo de vidrio, el contacto entre el alambre de cobre y el carbón se realiza mediante una pequeña cantidad de mercurio, sellando ambos extremos del tubo con resina.

5) Electrodo de malla de platino

Es un electrodo comercial al cual sólo se le hace un pretratamiento ácido antes de cada experimento.

APENDICE II

TECNICAS ANALITICAS

A) Absorción atómica

Para la lectura de plata y aluminio se tienen las siguientes especificaciones:

		Rango ppm	
Elemento	Parámetro	1-5	3-12
Ag	λ nm	328.1	338.1
	BP nm	0.5	0.5
	Combustible	Acetileno	Acetileno
	Soporte	Aire	Aire
		40-200	
Al	λ nm	309.3	
	BP nm	0.5	
	Combustible	Acetileno	
	Soporte	NO ₂	

Al efectuar el análisis en el rango de 1-5 para plata y de 40-200 para aluminio se encontraron los siguientes problemas:

- 1) El valor mínimo del rango de aluminio en mucho rebasaba el máximo esperado en la reacción.
- 2) Se requería un supresor de ionización para el aluminio.
- 3) Existía interferencia mutua de plata y aluminio en las respectivas lecturas.

Para lograr que las alteraciones que la presencia de

aluminio causaba en las lecturas de plata se llevarán a un mínimo se hizo un monitoreo de plata en los dos rangos con diferentes concentraciones de aluminio (preparado a partir de su nitrato), hasta hallar un valor óptimo en el cual su interferencia fuera despreciable. Este valor corresponde a 400 ppm de aluminio, para el rango de 3-12 de plata.

El análisis de los datos se muestra en la Figura I-1.

Para lograr que la presencia de plata no afectara la cuantificación real del aluminio, el monitoreo se hizo en el rango de 40-200, ya considerando la adición de 2000 ppm de potasio (preparado a partir de su sulfato) para suprimir la ionización, el valor óptimo corresponde a 200 ppm de plata. Los resultados se muestran en la Figura I-2.

Asimismo para llevar a un mínimo el error en la desviación media de lectura para aluminio se procedió a calibrar el aparato utilizando 3 estandares de concentración inferior al valor mínimo. La precisión de esta medida se corroboró mediante el método de adiciones en el rango completo (40 - 200). Esta medida permitió reducir el porcentaje de desviación en las lecturas al usar una calibración más próxima a los valores reales y una zona de lectura completamente recta.

Una vez que se estandarizó el método para suprimir las interferencias se hizo la adecuación de las diluciones para ajustar las muestras al rango de lectura.

La dilución utilizada para plata fué de 2/25, con lo cual se cubría el rango de 37.5 - 150 ppm, la verificación de lectura para valores menores al mínimo se verificó empleando una dilución de 2/10, mejorando las lecturas en sólo 2 %.

Para el aluminio la dilución mínima resultó ser de 2/5, debido a las correcciones de fondo, a pesar de que los valores esperados eran indicativos de una lectura directa.

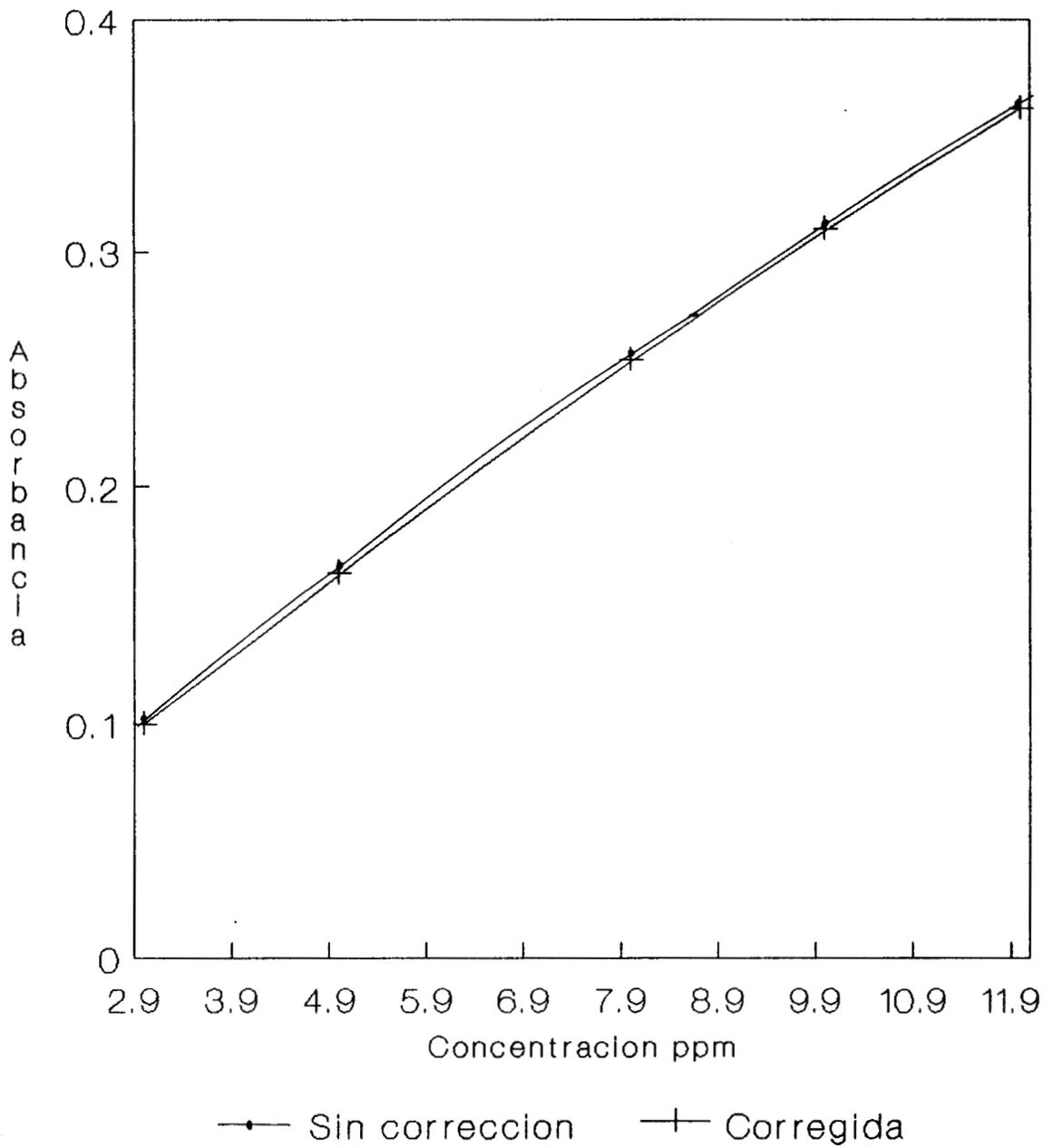


FIGURA II-1: Comparación de respuestas de plata, al adicionar fondo de corrección de aluminio.

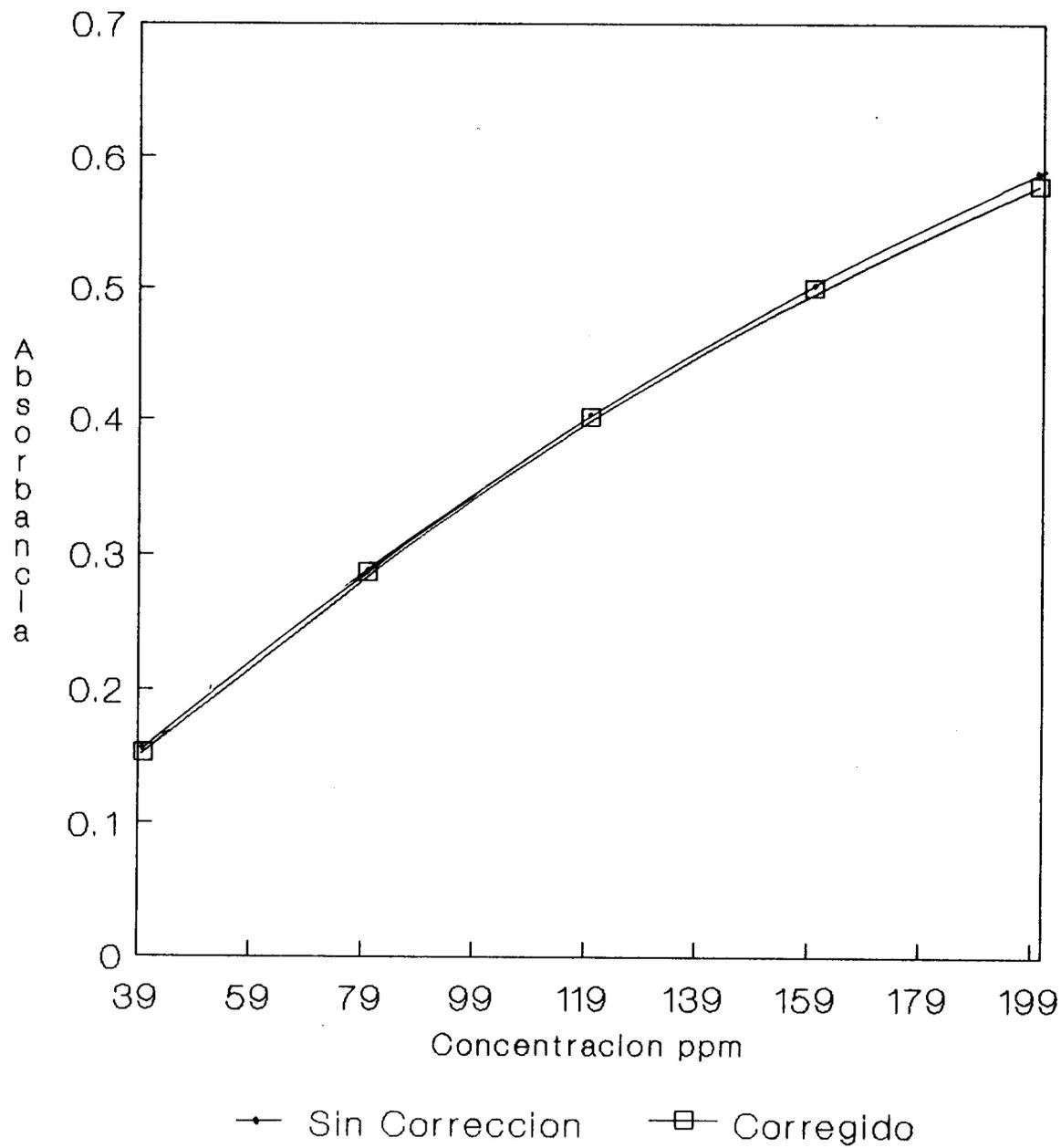


FIGURA II-2: Comparación de respuestas de aluminio, al adicionar la corrección para suprimir la Interferencia de plata

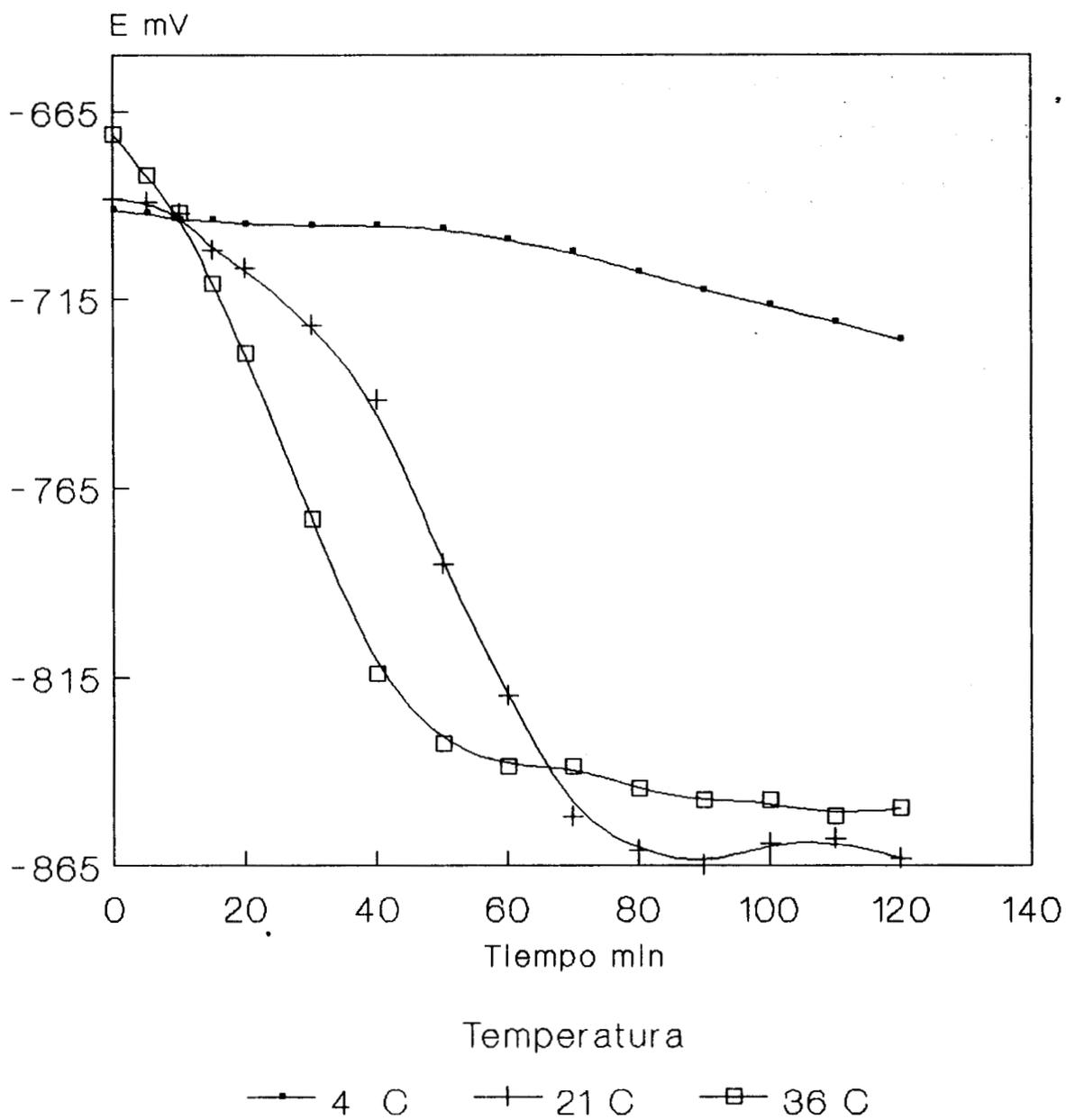
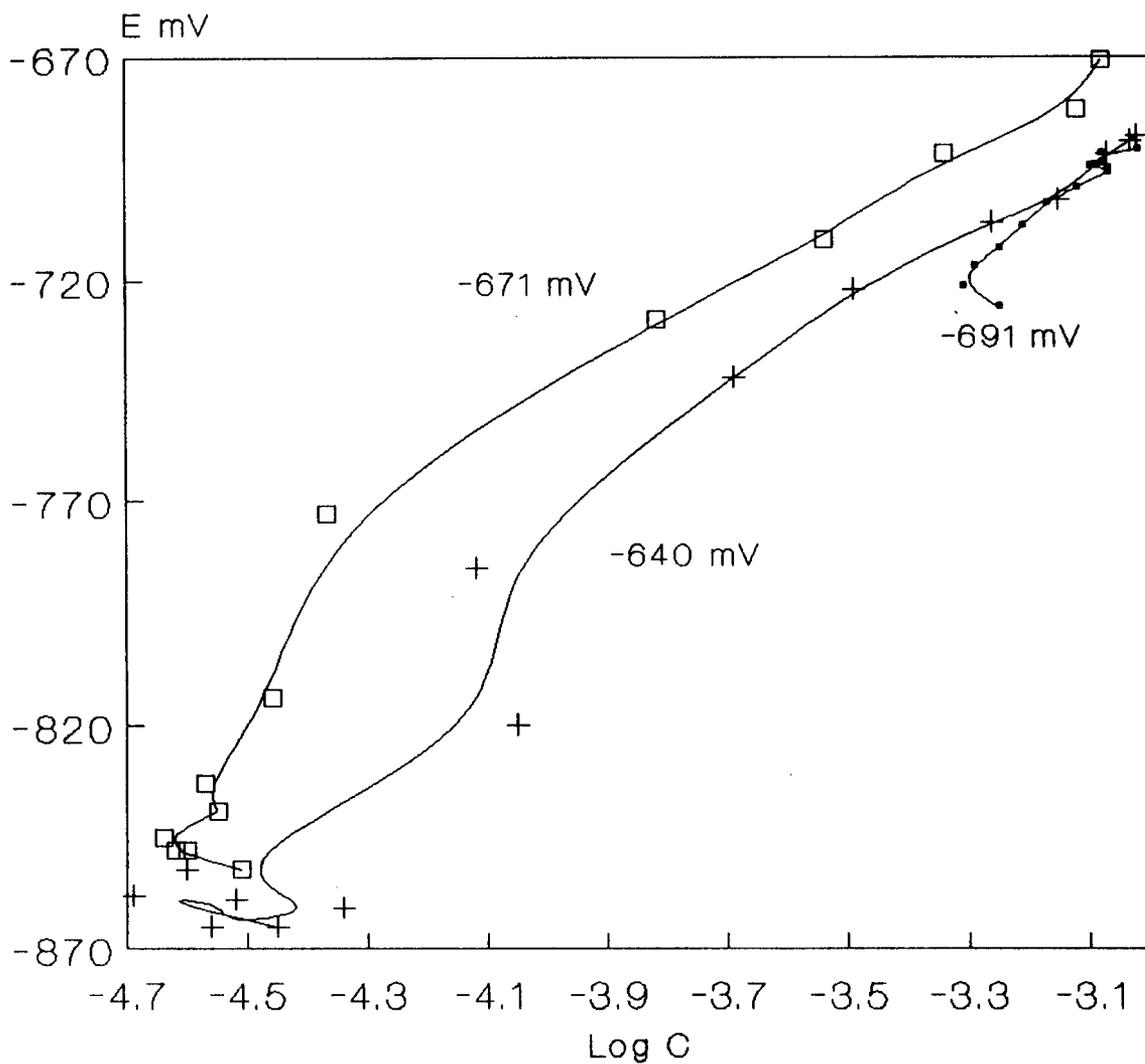


FIGURA II-3: Ejemplo de la medición de potencial en la cinética de cementación de plata de soluciones de tiourea.



Temperatura

—●— 4 C —+— 21 C —□— 36 C

FIGURA II-4: Análisis de los datos de cementación de Ag a diferentes temperaturas con mediciones de potencial.

APENDICE III

RESULTADOS COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO

**Datos de reduccion de Ag(I)/Ag
Metodo Galvanostático**

Log I	20 ppm		E - E _o	mV	100 ppm	
	Reduccion	Oxidación			Reduccion	Oxidación
1.14	-6	8		-6	3	
1.362	-12	15		-13	13	
1.508	-18	24		-19	18	
1.617	-24	30		-22	21	
1.704	-29	36		-25	24	
1.776	-39	40		-27	27	
1.839	-43	44		-32	30	
1.893	-48	46		-34	31	
1.941	-51	51		-36	34	
1.985	-54	53		-40	37	
2.024	-57	56		-42	38	
2.06	-60	61		-45	40	
2.094	-63	64		-48	41	
2.125	-66	69		-49	43	
2.154	-70	73		-51	46	
2.181	-75	76		-52	46	
2.207	-80	79		-53	46	
2.231	-87	80		-53	48	
2.254	-97	82		-56	52	
2.275	-124	81		-60	56	
2.296	-170	85		-64	60	
2.316	-212	86		-66	64	
2.335	-241	86		-71	66	
2.353	-249	90		-74	66	
2.37	-260	108		-82	59	
2.387	-265	113		-82	59	
2.403				-91	60	
2.418				-93	60	
2.433				-99	63	
2.448				-100	66	
2.462				-102	66	
2.475				-108	67	

Datos de reducción de Ag(I)/Ag
Intervalo de -640 a -710 mV

E-E ₀ mV	Tiempo ms							
	0.3	0.6	0.9	1.2	1.8	2.1	2.7	3.3
-5	1.28	1.14	0.93	0.79	0.66	0.61	0.58	0.54
-13	1.60	1.47	1.28	1.16	0.99	0.94	0.87	0.79
-22	1.80	1.67	1.50	1.36	1.20	1.13	1.08	1.00
-30	1.90	1.78	1.60	1.46	1.30	1.25	1.17	1.08
-39	1.99	1.87	1.70	1.57	1.40	1.33	1.25	1.19
-46	2.04	1.96	1.81	1.67	1.50	1.43	1.34	1.28
-52	2.07	1.99	1.88	1.75	1.57	1.50	1.42	1.35
-61	2.09	2.04	1.96	1.84	1.65	1.55	1.50	1.43
-70	2.09	2.06	1.99	1.89	1.71	1.63	1.53	1.47
-79	2.10	2.07	2.02	1.95	1.77	1.70	1.61	1.53
-85	2.11	2.09	2.05	1.99	1.82	1.75	1.64	1.58
-94	2.12	2.09	2.06	2.01	1.86	1.79	1.68	1.61
-103	2.12	2.10	2.07	2.03	1.90	1.83	1.73	1.63
-111	2.13	2.10	2.08	2.04	1.94	1.88	1.77	1.67
-117	2.13	2.11	2.09	2.06	1.97	1.91	1.80	1.73

Datos de reducción de Ag(I)/Ag
Intervalo de -640 a -1200 mV

E-Eo mV	0.5	1.0	2.0	4.0	10.0	20.0	25.0	30.0
-1036	2.20	2.18	2.14	2.11	1.99	1.83	1.74	1.66
-994	2.20	2.17	2.11	2.06	1.93	1.77	1.69	1.63
-954	2.20	2.17	2.13	2.09	1.94	1.77	1.70	1.62
-918	2.20	2.16	2.11	2.06	1.90	1.72	1.65	1.58
-872	2.19	2.15	2.05	1.98	1.19	1.65	1.57	1.51
-834	2.18	2.12	1.99	1.91	1.73	1.55	1.47	1.41
-798	2.18	2.13	1.96	1.86	1.68	1.51	1.44	1.38
-754	2.18	2.12	1.95	1.84	1.62	1.42	1.35	1.28
-712	2.18	2.11	1.99	1.92	1.78	1.59	1.51	1.44
-676	2.17	2.09	1.94	1.86	1.71	1.53	1.44	1.37
-634	2.17	2.08	1.89	1.81	1.64	1.46	1.38	1.31
-590	2.16	2.04	1.83	1.73	1.54	1.34	1.26	1.20
-546	2.15	2.02	1.78	1.68	1.46	1.26	1.18	1.11
-516	2.14	1.97	1.68	1.53	1.28	1.08	1.01	0.95
-572	2.12	1.92	1.62	1.45	1.16	0.96	0.87	0.83
-434	2.11	1.94	1.72	1.62	1.43	1.24	1.61	1.10
-392	2.09	1.91	1.66	1.54	1.31	1.12	1.05	0.99
-350	2.05	1.85	1.55	1.38	1.10	0.89	0.83	0.78
-314	1.99	1.81	1.56	1.42	1.18	0.99	0.91	0.85
-272	1.93	1.75	1.49	1.33	1.05	0.85	0.79	0.72
-234	1.86	1.66	1.37	1.18	0.84	0.62	0.56	0.49
-192	1.78	1.56	1.24	1.03	0.65	0.45	0.36	0.31
-152	1.67	1.45	1.11	0.89	0.53	0.30	0.21	0.17
-110	1.52	1.30	0.97	0.77	0.40	0.15	0.10	0.10
-72	1.33	1.12	0.82	0.62	0.28	0.07	0.01	0.09
-34	0.91	0.75	0.48	0.27	-0.18	-0.36	-0.43	-0.66

Tiempo ms

Comparación de Reducción de Ag(I)/Ag
Intervalo de -640 a -1200 mV

100 ppm		80 ppm		60 ppm		40 ppm		20 ppm	
-n	Logj	-n	Logj	-n	Logj	-n	Logj	-n	Logj
9.0	1.03	5.0	0.71	5.0	0.79	7.0	0.87	4.5	0.92
20.5	1.22	13.5	1.06	14.0	1.11	14.0	1.17	14.0	1.24
26.5	1.36	22.5	1.27	22.0	1.32	22.0	1.48	22.5	1.43
34.5	1.44	30.0	1.37	31.5	1.45	29.0	1.49	30.0	1.54
40.5	1.56	39.0	1.47	37.5	1.54	38.0	1.69	38.5	1.63
48.6	1.64	46.0	1.57	46.0	1.63	44.5	1.69	46.0	1.74
58.0	1.71	52.5	1.64	55.0	1.71	54.0	1.79	56.0	1.81
65.0	1.77	61.0	1.73	62.5	1.79	61.5	1.85	63.5	1.89
74.5	1.85	70.5	1.79	71.5	1.84	71.0	1.91	69.0	1.94
81.0	1.89	78.5	1.85	78.0	1.89	78.0	1.95	78.5	1.99
92.0	1.94	85.0	1.91	85.5	1.95	87.0	1.99	86.0	2.01
97.5	1.98	94.0	1.95	93.5	1.97	94.0	2.01	94.5	2.03
104.0	1.99	103.5	1.98	102.0	2.08	103.0	2.03	101.5	2.05
112.5	2.01	110.5	2.08	110.5	2.02	110.0	2.05	110.5	2.06
119.5	2.03	117.0	2.02	117.0	2.03	117.5	2.06	118.5	2.07

**Comparacion de Reduccion de Ag(I)/Ag
Intervalo de -640 a -1200 mV**

100 ppm		80 ppm		60 ppm		40 ppm		20 ppm	
-n	Logj	-n	Logj	-n	Logj	-n	Logj	-n	Logj
32	-0.33	34	0.14	32	-0.35	32	-0.23	28	-0.179
72	-0.05	72	0.49	72	0.23	70	0.19		
108	0.86	110	0.62	150	0.67	114	0.39	190	0.79
152	1.03	152	0.75	192	0.66	152	0.51	230	0.87
190	1.23	192	0.88	236	0.78	194	0.69	274	0.99
230	1.35	234	1.05	270	0.88	230	0.88	312	1.16
270	1.19	272	1.22	314	1.02	274	0.85	352	1.24
308	1.43	314	1.33	354	1.17	312	0.92	390	1.32
348	1.45	350	1.27	392	1.29	350	1.00	428	1.39
392	1.66	392	1.45	428	1.45	394	1.09	472	1.49
430	1.76	434	1.55	470	1.48	434	1.25	512	1.51
472	1.92	572	1.34	510	1.27	472	1.70	552	1.54
512	1.73	516	1.44	554	1.36	510	1.43	590	1.59
554	1.96	546	1.62	592	1.48	552	1.42	634	1.62
588	2.01	590	1.66	634	1.59	594	1.52	672	1.69
632	2.02	634	1.75	674	1.70	634	1.62	706	1.71
676	2.15	676	1.81	712	1.76	672	1.55	748	1.75
714	1.96	712	1.88	758	1.80	714	1.66	794	1.69
752	2.09	754	1.77	794	1.82	756	1.73	836	1.73
794	2.13	798	1.83	832	1.84	792	1.85	874	1.79
836	2.14	834	1.85	874	1.88	834	1.86	916	1.84
876	2.13	872	1.93	914	1.84	876	1.96	954	1.88
914	2.15	918	2.01	954	1.89	914	1.96	996	1.85
954	2.15	954	2.04	996	1.94			1040	1.91
994	2.16	994	2.02	1036	1.99				

Datos de reducción de Tiourea
Intervalo de -640 a -1200 mV

E-E ₀ mV	Tiempo ms						
	0.5	1.0	2.0	4.0	10.0	20.0	25.0
-55	1.32	0.86	0.48	0.26	0.16	0.16	0.14
-93	1.76	1.12	0.62	0.40	0.26	0.22	0.18
-129	2.68	1.76	1.04	0.68	0.48	0.42	0.38
-177	3.0	2.0	1.24	0.80	0.6	0.46	0.42
-215	3.98	2.76	1.8	1.2	0.88	0.72	0.64
-249	4.96	3.60	2.54	1.78	1.28	1.00	0.94
-299	10.18	9.26	8.44	7.68	7.04	6.66	6.52
-333	8.02	6.26	4.72	3.46	2.52	1.94	1.80
-373	9.00	7.32	5.70	4.20	2.84	2.14	1.94
-415	9.88	8.06	6.42	4.68	3.16	2.44	2.30
-455	11.16	9.44	7.58	5.40	3.58	2.86	2.76
-495	13.28	11.54	9.50	6.64	4.14	3.28	3.12
-535	13.38	11.4	9.00	6.14	4.16	3.38	3.16
-577	16.60	14.72	11.86	7.56	4.86	3.92	3.58
-617	14.58	12.52	9.80	6.46	4.44	3.46	3.12
-657	17.22	14.88	11.58	7.58	5.02	3.80	3.44
-695	18.7	16.24	12.66	8.24	5.38	4.08	3.68
-741	20.0	17.32	13.22	8.44	5.52	4.14	3.82
-777	24.74	22.38	17.68	10.68	6.42	4.58	4.10
-815	25.82	23.14	17.62	10.82	6.64	4.78	4.32
-855	23.34	20.24	15.26	9.78	6.01	4.56	4.12
-893	27.90	24.54	17.70	10.90	6.32	4.66	4.28
-935	29.36	25.92	18.64	11.32	6.46	4.90	4.54
-977	31.22	27.80	19.86	11.86	6.64	5.14	4.78

Comparacion de reduccion de $Ag(I)/Ag-Ag+Act/Ag$
Intervalo de -640 a -1200 mV

Plata		Plata+ Activante	
-n	Logj	-n	Logj
51	0.005	43	0.532
83	0.265	87	0.286
127	0.426	127	0.636
165	0.532	165	0.981
205	0.597	201	0.719
249	0.645	243	0.856
287	0.856	285	0.937
325	0.989	321	1.221
367	0.981	367	1.143
407	1.145	409	1.262
449	1.134	447	1.254
479	1.235	489	1.404
525	1.290	529	1.541
569	1.347	563	1.555
609	1.415	605	1.604
647	1.370	649	1.640
691	1.462	689	1.663
729	1.466	727	1.617
771	1.423	767	1.652
827	1.504	811	1.641
847	1.557	853	1.653
889	1.563	885	1.653
929	1.584	931	1.714
971	1.656	971	1.840
1009	1.576	1007	1.666
1051	1.653	1053	1.776
		1093	1.763
		1129	1.886

Resultados oxidación de Al/ Al(III)
Electrodo 2 (aluminio tamizado en seco)

solo		activado	
n	Logj	n	Logj
134	-0.646	-34	-0.123
184	-0.424	16	0.219
234	-0.169	66	0.409
284	0.081	116	0.558
334	0.275	166	0.617
384	0.433	216	0.689
434	0.54	266	0.716
484	0.633	316	0.780
534	0.967	366	0.855
584	0.752	416	0.894
634	0.791	466	0.941
684	0.826	516	0.963
734	0.864	566	0.998
		616	1.038
		666	1.050
		716	1.070
		766	1.100

Oxidación de Al/ Al(III)
Datos usados en diagramas de Evans

E mV	Electrodo 1		Electrodo 2	
	solo Logj	activado Logj	solo Logj	activado Logj
-1150				0.324
-1100		0.354		0.479
-1050	0.053	0.617	-0.646	0.567
-1000	0.421	0.734	-0.345	0.593
-950	0.576	0.817	-0.082	0.662
-900	0.722	0.910	0.156	0.722
-850	0.822	0.974	0.354	0.780
-800	0.890	1.047	0.500	0.846
-750	0.949	1.092	0.609	0.886
-700	0.991	1.142	0.697	0.934
-650	1.029	1.171	0.764	0.991
-600	1.065	1.199	0.812	1.014
-550	1.089	1.219	0.850	1.035
-500	1.115	1.235	0.886	1.062
-450	1.137	1.254	0.918	1.081
-400			0.949	1.087

Reducción de Ag(I)/Ag
Datos de diagrama de Evans

20 ppm		80 ppm	
E mV	Logj	E mV	Logj
-698	-0.434	-704	0.146
-860	0.423	-742	0.490
-900	0.500	-780	0.615
-944	0.680	-822	0.753
-982	0.871	-862	0.884
-1022	0.981	-904	1.046
-1060	1.057	-942	1.217
-1098	1.146	-984	1.329
-1142	1.263	-1020	1.272
-1182	1.283	-1062	1.456
-1222	1.320	-1104	1.552
-1260	1.362	-1242	1.335
-1304	1.396	-1186	1.436
-1342	1.485	-1216	1.605
-1376	1.499	-1260	1.662
-1418	1.555	-1304	1.753
-1464	1.458	-1346	1.812
-1506	1.505	-1382	1.876
-1544	1.584	-1424	1.766
-1586	1.638	-1468	1.801
-1624	1.690	-1504	1.849
-1666	1.658	-1542	1.927
-1710	1.711	-1588	2.010
		-1624	2.044
		-1664	2.019
		-1706	2.074

Reducción de Tiourea
Datos empleados en diagrama de Evans

E mV	Logj
-754	0.078
-792	0.265
-828	0.496
-876	0.566
-914	0.742
-948	0.914
-998	1.549
-1032	1.202
-1072	1.286
-1114	1.333
-1154	1.396
-1194	1.485
-1234	1.451
-1276	1.542
-1316	1.473
-1356	1.543
-1394	1.579
-1440	1.589
-1476	1.692
-1514	1.697
-1554	1.653
-1592	1.701
-1634	1.717
-1676	1.737

Reducción de Ag(I)/Ag y de Ag(I)+Act/Ag
Datos de diagrama de Evans.

Plata		Plata Activada	
E mV	Logj	E mV	Logj
- 716	-0.005	- 670	0.532
- 748	0.265	- 714	0.286
- 792	0.426	- 754	0.636
- 830	0.532	- 792	0.981
- 870	0.597	- 828	0.719
- 914	0.645	- 870	0.856
- 952	0.856	- 912	0.937
- 990	0.989	- 948	1.221
-1032	0.981	- 994	1.143
-1072	1.145	-1036	1.262
-1114	1.134	-1074	1.254
-1144	1.235	-1116	1.484
-1190	1.290	-1156	1.541
-1234	1.347	-1190	1.555
-1274	1.415	-1232	1.604
-1312	1.370	-1276	1.640
-1356	1.462	-1316	1.663
-1394	1.466	-1354	1.617
-1436	1.423	-1394	1.652
-1492	1.504	-1438	1.641
-1512	1.557	-1480	1.653
-1554	1.563	-1512	1.714
-1594	1.584	-1558	1.840
-1636	1.656	-1598	1.660
-1674	1.576	-1634	2.102
-1716	1.653	-1680	1.776
		-1720	1.763
		-1756	1.886

APENDICE IV

RESULTADOS COMPORTAMIENTO QUIMICO

EXPERIMENTO NUMERO 1

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 100 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 62 μm ; Temperatura = 25 °C

activante superficial = 0.02 g/l; pH= 1.5

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm
0	100	0.0
5	100	0.0
10	99	1.2
15	89	1.5
20	76	2.5
30	71	3.5
40	43	4.5
50	40	4.8
60	38	5.4
70	33	6.2
80	27	6.4
90	29	6.6
100		
110		
120		

EXPERIMENTO NUMERO 2

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 91.8 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 62 μm ; Temperatura = 24 °C

activante superficial = 0.02 g/l; pH= 1.5

velocidad de agitación = 700 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm
0	91.8	0.0
5	85.9	0.0
10	69.9	0.7
15	57.6	2.3
20	44.0	4.1
30	16.3	6.7
40	5.4	8.8
50	5.4	11.0
60	4.8	13.5
70	4.1	13.1
80	4.0	15.3
90	4.4	16.0
100	-	-
110	4.9	19.0
120	4.6	20.0

EXPERIMENTO NUMERO 3

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 92.4 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 62 μm ; Temperatura = 24 °C

activante superficial = 0.02 g/l; pH= 1.5

velocidad de agitación = 900 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm
0	92.4	0.0
5	91.0	2.0
10	77.3	3.8
15	53.1	5.0
20	45.1	6.8
30	20.4	9.8
40	7.8	12.8
50	7.8	15.3
60	7.8	16.3
70	9.0	18.5
80	9.4	20.7
90	9.3	22.3
100	8.8	24.0
110	10.0	27.5
120	7.9	27.5

EXPERIMENTO NUMERO 4

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 110 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 22 °C

activante superficial = 0.01 g/l; pH= 1.5

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm
0	110.0	0.0
5	110.0	0.0
10	109.5	1.0
15	95.3	2.5
20	75.6	2.5
30	54.0	4.0
40	38.0	5.5
50	27.2	7.0
60	12.6	8.0
70	6.3	9.5
80	4.6	11.0
90	4.4	13.5
100	4.4	14.0
110	4.4	15.0
120	12.5	17.5

EXPERIMENTO NUMERO 5

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 97.3 ppm; aluminio = 200 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 22 °C

activante superficial = 0.005g/l; pH= 1.5

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm
0	97.3	0.0
5	96.1	1.0
10	96.1	1.0
15	93.9	1.0
20	89.4	2.0
30	75.6	3.5
40	69.0	3.5
50	60.0	4.5
60	49.2	5.5
70	44.2	6.5
80	38.8	6.8
90	31.0	7.0
100	25.5	8.5
110	19.6	9.5
120	13.4	10.5

EXPERIMENTO NUMERO 6

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 96.8 ppm; aluminio = 100 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 22 °C

activante superficial = 0.0025 g/l; pH= 1.5

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm
0	96.8	0.0
5	96.8	0.5
10	95.8	0.8
15	95.4	0.8
20	93.1	1.0
30	91.4	1.3
40	85.8	1.5
50	80.6	2.3
60	78.3	3.0
70	75.2	3.3
80	72.2	3.0
90	67.2	4.5
100	61.8	4.5
110	58.8	5.3
120	56.4	6.3

EXPERIMENTO NUMERO 7

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 98.1 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 20 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 24 °C

activante superficial = 0.01 g/l; pH= 1.5

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm
0	98.1	0.0
5	98.1	0.0
10	97.0	1.3
15	90.5	2.0
20	77.7	3.5
30	57.9	5.0
40	42.6	6.8
50	30.4	8.8
60	18.3	10.5
70	10.5	11.8
80	6.0	12.0
90	4.7	13.3
100	4.7	14.3
110	4.6	14.5
120	4.9	15.5

EXPERIMENTO NUMERO 8

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 100 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 30 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 23 $^{\circ}\text{C}$

activante superficial = 0.01g/l; pH= 1.6

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm
0	100.0	0.0
5	96.4	1.7
10	91.7	1.8
15	90.5	3.5
20	74.36	4.0
30	59.8	6.3
40	43.4	8.0
50	33.7	9.3
60	23.5	3.8
70	15.7	4.5
80	9.7	14.0
90	6.4	15.0
100	6.1	15.0
110	5.3	15.5
120	5.8	17.3

EXPERIMENTO NUMERO 9

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 100 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 22 °C

activante superficial = 0.02g/l; pH= 1.6

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm
0	100.0	0.0
5	99.0	1.3
10	84.0	4.5
15	69.0	7.0
20	56.0	9.0
30	29.0	10.3
40	12.0	13.8
50	7.0	15.0
60	7.0	17.3
70	6.0	19.0
80	7.0	20.5
90	6.0	22.5
100	5.0	24.8
110	5.0	24.3
120	5.0	25.3

EXPERIMENTO NUMERO 10

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 103 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 21 $^{\circ}\text{C}$

activante superficial = 0.01g/l; pH= 1.6

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm	Potencial mV
0	103.0	0.0	-688
5	99.5	0.3	-689
10	91.9	1.6	-693
15	75.3	3.5	-702
20	59.0	5.5	-707
30	35.3	7.3	-722
40	21.9	9.3	-742
50	8.1	10.5	-785
60	9.6	12.8	-820
70	2.8	13.2	-852
80	5.0	13.8	-861
90	3.0	15.2	-865
100	3.3	15.2	-859
110	7.5	15.9	-858
120	3.4	17.0	-863

EXPERIMENTO NUMERO 11

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 102 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 04 $^{\circ}\text{C}$

activante superficial = 0.01g/l;pH= 1.6

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm	Potencial mV
0	102.0	0.0	-691.0
5	88.9	0.0	-692.0
10	88.8	0.4	-694.0
15	88.4	0.5	-694.3
20	85.8	0.9	-694.7
30	92.5	0.6	-695.3
40	92.4	0.5	-695.5
50	92.2	1.0	-696.2
60	81.3	1.3	-699.4
70	73.3	1.8	-702.8
80	67.2	2.5	-708.0
90	59.9	3.3	-713.0
100	54.9	3.7	-717.0
110	53.3	4.3	-721.5
120	60.1	4.9	-726

EXPERIMENTO NUMERO 12

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 100 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 23 $^{\circ}\text{C}$

activante superficial = 0.01g/l; pH= 1.3

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm	Potencial mV
0	100.0	0.0	-671.0
5	91.0	5.1	-682.0
10	56.0	6.1	-692.0
15	35.0	6.6	-711.0
20	18.0	8.8	-729.0
30	5.0	10.0	-773.0
40	4.0	13.0	-814.0
50	4.0	13.8	-833.0
60	3.0	18.4	-839.0
70	3.1	21.2	-839.0
80	3.0	23.4	-845.0
90	3.0	24.4	-848.0
100	3.0	29.5	-848.0
110	3.0	29.1	-852.0
120	3.0	32.3	-850.0

EXPERIMENTO NUMERO 13

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 100 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 21 $^{\circ}\text{C}$

activante superficial = 0.01g/l; pH= 1.6

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm	Potencial mV
0	100.0	0.0	-630.0
5	98.0	2.3	-630.0
10	93.4	2.4	-632.0
15	76.6	4.1	-636.0
20	66.3	4.6	-641.0
30	43.8	6.9	-651.0
40	26.9	11.1	-663.0
50	14.6	11.5	-689.0
60	5.8	11.5	-738.0
70	3.4	12.9	-743.0
80	3.4	13.2	-741.0
90	3.4	14.2	-736.0
100	3.8	13.9	-731.0
110	3.1	14.9	-729.0
120	8.0	15.5	-730.0

EXPERIMENTO NUMERO 14

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 99 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 21 $^{\circ}\text{C}$

activante superficial = 0.01g/l; pH= 1.94

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm	Potencial mV
0	99.0	0.0	-668.0
5	97.0	1.5	-670.0
10	84.1	2.9	-673.0
15	81.2	3.1	-676.0
20	74.3	4.7	-680.0
30	57.0	4.9	-686.0
40			
50	30.7	8.5	-689.0
60	21.3	8.3	-708.0
70	13.3	9.4	-720.0
80	6.8	8.6	-741.0
90	3.6	9.3	-817.0
100	2.9	9.6	-873.0
110	2.0	9.5	-912.0
120	2.2	8.9	-921.0

EXPERIMENTO NUMERO 15

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 100 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 19 $^{\circ}\text{C}$

activante superficial = 0.01g/l; pH= 1.6

velocidad de agitación = 400 rpm

Oxidante: 0.01 M de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm	Potencial mV
0	100.0	0.0	-441.0
5	93.7	0.0	-442.0
10	96.1	0.9	-446.0
15	92.8	0.9	-676.0
20	91.8	1.2	-450.0
30	92.1	1.6	-461.0
40	88.4	1.2	-475.0
50	86.4	2.1	-493.0
60	86.3	2.5	-503.0
70	85.4	3.8	-508.0
80	84.4	4.1	-513.0
90	83.4	5.3	-516.0
100	79.6	6.0	-518.0
110	83.3	6.5	-520.0
120	82.1	7.6	-521.0

EXPERIMENTO NUMERO 16

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 100 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 21 $^{\circ}\text{C}$

activante superficial = 0.01g/l; pH= 1.6

velocidad de agitación = 400 rpm

Oxidante:0.001 M de H_2O_2

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm	Potencial mV
0	100.0	0.0	-642.0
5	100.0	1.9	-219.0
10	92.0	1.9	+980.0
15	79.0	3.7	+1060.0
20	65.0	6.6	+1128.0
30	48.0	7.9	+950.0
40	29.0	9.8	+790.0
50	14.0	11.7	+666.0
60	5.0	13.0	+300.0
70	2.0	14.1	+290.0
80	1.0	15.0	-290.8
90	1.0	15.6	-198.0
100	0.4	16.3	+128.0
110	0.0	8.1	+1408.0
120	0.0	8.9	-554.0

EXPERIMENTO NUMERO 17

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 102 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 21 $^{\circ}\text{C}$

activante superficial = 0.01g/l; pH= 1.6

velocidad de agitación = 400 rpm

Oxidante: 0.003 M de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm	Potencial mV
0	102.0	0.0	-540.0
5	102.0	1.0	-546.0
10	102.0	1.6	-547.0
15	101.0	1.7	-547.0
20	101.9	1.5	-548.0
30	101.0	1.4	-549.8
40	100.3	3.1	-551.7
50	98.1	4.1	-553.6
60	99.0	4.8	-555.0
70	98.8	5.3	-557.0
80	96.8	6.7	-557.8
90	94.4	6.9	-557.3
100	95.8	7.7	-556.6
110	93.0	8.1	-555.5
120	91.3	8.9	-554.0

EXPERIMENTO NUMERO 18

CONDICIONES EXPERIMENTALES

plata = 100 ppm; aluminio = 400 ppm; tiourea = 10 g/l

Diámetro de partícula = 47 μm ; Temperatura = 21 $^{\circ}\text{C}$

activante superficial = 0.0 g/l; pH= 1.5

velocidad de agitación = 400 rpm

tiempo min	plata ppm	aluminio ppm	Potencial mV
0	100.0	0.0	-700.0
5	97.8	0.5	-701.0
10	93.0	0.4	-702.0
15	95.5	0.6	-703.0
20	96.1	0.8	-703.3
30	96.3	0.8	-704.0
40	96.0	1.0	-704.0
50	96.5	1.4	-704.7
60	91.3	1.7	-705.4
70	92.0	1.2	-706.0
80	78.0		-707.5
90	70.0		-710.0
100	68.0	3.6	-714.0
110	62.0	5.2	-719.0
120	50.0	5.3	-726.0