

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE PULIMENTO QUÍMICO DE ALEACIONES DE ORO DE 24 Y 18 KILATES

RESUMEN

En este artículo se muestra el resultado del estudio Voltamperométrico con el cual se determinaron las mejores condiciones de operación desde el punto de vista electroquímico del proceso de pulimento químico de aleaciones de oro de 24 y 18 kilates. Se utilizaron concentraciones de 5, 12 y 30 g/L de NaCN a las cuales se les adicionaron pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno a condiciones aireadas y desaireadas con el fin de estudiar el efecto del oxígeno ambiental en el proceso, hasta obtener en solución concentraciones de H₂O₂ de 0,95 y 5M.

PALABRAS CLAVES: Pulimento químico, peróxido de hidrógeno, cianuro, oro.

ABSTRACT

In this paper the result of voltamperometric study is shown where the best operation conditions of chemical polish process of alloys of 24 and 18 carat gold were determined electrochemically.

Concentrations of 5, 12 and 30 g/L NaCN to which were added small quantities of hydrogen peroxide to aerated and deaerated conditions with the purpose of studying the effect of the environmental oxygen in the process, until obtaining in solution concentrations of H₂O₂ of 0,95 and 5M.

KEYWORDS: *Chemical polish, hydrogen peroxide, cyanide, gold.*

1. INTRODUCCIÓN

En los años 1970s fue patentado un procedimiento para brillar las joyas de oro por métodos químicos el cual se conocería extensamente como “Bombing” [2,4]. Normandeau [5] describió con algún detalle este proceso en 1990. Esencialmente las joyas son colocadas en una solución de cianuro de sodio o de potasio a 80-85°C en un tanque de reacción adecuado. Un volumen más o menos igual de 30-50% de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es adicionado y casi inmediatamente hay una violenta reacción en donde se libera oxígeno. Varias concentraciones de cianuro en solución se han reportado en un rango de 13-110 g/l, pero debido a que el cianuro es potencialmente muy peligroso, se recomienda el uso de bajas concentraciones. En efecto, Schneller [5] ha enfatizado que el proceso es más eficiente a bajas concentraciones de cianuro. El fijó 13 g/l como un valor suficiente pero no totalmente adecuado. La reacción en términos de pérdida de peso, alcanza un máximo alrededor de 25 g/l y disminuye a altas concentraciones.

Acorde a Normandeau [5] y Fachenda [2], los metales base son disueltos en el cianuro llevándose una capa superficial delgada enriquecida en oro. Raspón y Groenewald [6] describieron que el proceso puede ser

OSCAR FABIÁN HIGUERA COBOS*

Ingeniero Metalúrgico, Ms.C
Profesor Especial
Facultad de Ingeniería Mecánica
Universidad Tecnológica de Pereira
osfahico@utp.edu.co

DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS**

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D
Profesor Titular
Universidad Industrial de Santander
dypena@uis.edu.co

HUMBERTO ESCALANTE HERNANDEZ

Ingeniero Químico, Ph.D
Profesor Titular
Universidad Industrial de Santander
escala@uis.edu.co

***Grupo de investigaciones en
Minerales, Biohidrometalurgia y
Ambiente.**

****Grupo de investigaciones en
corrosión.
Universidad Industrial de
Santander.**

usado para restaurar el color del oro blanco con níquel debido a la separación de fases.

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

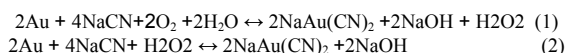
Entre los factores que afectan el proceso de cianuración, se mencionan: [3, 7,8]

- Concentración de cianuro de sodio.
- pH: Básico entre 9.5-12.
- Concentración de oxígeno: al aumentar el nivel de oxígeno, se incrementa la velocidad de disolución debido a la oxidación del oro en mayor proporción. El permanganato de potasio, el dióxido de manganeso, el ozono, los halógenos y los peróxidos de sodio e hidrógeno son los principales oxidantes.

- Temperatura y presión: Los aumentos en T y P desalojan el hidrógeno de la superficie del material incrementando la velocidad de disolución, pero la acción de agentes cianicidas se hace también mayor.
- Tamaño del material y densidad: Afectan la cinética del proceso, las partículas finas se lixivian más rápidamente.
- Agitación: Una mayor agitación aumenta la velocidad de disolución.

Debido a la casi nula bibliografía acerca del proceso de pulimento químico y puesto que éste es un proceso de cianuración, se consideraran los antecedentes propios de este proceso.

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



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

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

Debido a estos problemas es que otros agentes oxidantes han sido estudiados como una alternativa al oxígeno atmosférico sobre el último siglo desde el peróxido de hidrógeno, el cual también ha sido estudiado como un precursor, parece ser la alternativa más conveniente al oxígeno atmosférico ya que su descomposición produce solamente oxígeno y agua. Sin embargo, su uso industrial es cuestionado ya que puede oxidar el cianuro, produciendo altos consumos de cianuro y peróxido y la posible inhibición del proceso por pasivación de la superficie del oro.

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

detuvo la disolución, debido a la oxidación del cianuro por el peróxido.

La cianuración de oro, usando peróxido de hidrógeno, fue considerado por Knorre et al. y Habashi [3] como un proceso lento, en el cual, el peróxido de hidrógeno inhibe la reacción por oxidación del cianuro a cianato. Sin embargo, la oxidación del cianuro no es suficiente para detener el proceso, estas condiciones pueden ser solamente logradas a altas concentraciones de peróxido. Por otro lado el papel del peróxido en la pasivación de la superficie del oro no está claro. En este artículo, se analizará el comportamiento electroquímico de las aleaciones de oro de 24 y 28 kilates en presencia de cianuro y peróxido de hidrógeno simultáneamente, con el propósito de determinar las mejores condiciones de operación desde el punto de vista electroquímico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En este estudio se utilizaron reactivos grado analítico. Se usó cianuro de sodio (NaCN) como lixivante y peróxido de hidrógeno al 35% de pureza como agente oxidante. Los experimentos voltamperométricos fueron realizados tanto a condiciones aireadas como desaireadas con el fin de evaluar la influencia del oxígeno ambiental en el proceso de pulimento químico. Los experimentos a condiciones de desaireación fueron realizados inyectando al sistema nitrógeno grado analítico. Las pruebas voltamperométricas se realizaron tanto a 25°C como a 85°C con el fin de evaluar el comportamiento del proceso a temperatura ambiente con el propósito de una futura implementación. Todas las soluciones de cianuro fueron preparadas utilizando agua destilada. Para las pruebas electroquímicas se utilizó un bipotenciostato AFCBP1 análogo de alta calidad que ofrece beneficios en la adquisición digital de datos.

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

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

Tabla 1 Composición química aleaciones oro 18 y 24 kilates.

Los electrodos utilizados fueron de oro de 24 Kilates y oro 18 Kilates. Se fundieron barras de cada aleación de diámetro 8 mm y se cortaron cilindros de 6 mm de altura. Posteriormente se soldaron con soldadura de plata a una matriz de cobre y se recubrieron en teflón, con el fin de obtener discos de cada material de 8 mm

de diámetro. Un electrodo de calomel saturado se usó como electrodo de referencia, y un electrodo de platino se utilizó como contra electrodo.

Las condiciones experimentales generales fueron:

- Área superficial de los discos de prueba: 2.011cm²
- Velocidad de rotación del disco. 0 y 450 rpm.
- Concentración de NaCN: 5, 12 y 30 g/L
- Concentración de H₂O₂: 0.95 y 5M
- El pH fue determinado por la concentración de cianuro en solución

Con las técnicas voltamperométricas se evaluó el comportamiento anódico del oro de 24 y de 18 kilates al entrar en contacto con el agente complejante (NaCN) y el agente oxidante (H₂O₂) al mismo tiempo. Además, se evaluó el comportamiento catódico del peróxido de hidrógeno al entrar en contacto con la superficie metálica (oro) en presencia de cianuro. Las pruebas se realizaron a condiciones aireadas y desaireadas a una velocidad de barrido de 25 mV/s, el rango de barrido fue de -1000 a 1000 mV y el número de barridos fue de 2. Todos los potenciales son reportados contra el electrodo de calomel saturado (SCE).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las variables investigadas incluyeron la relación [NaCN]/[H₂O₂], temperatura, agitación, tipo de aleación y aireación. Los efectos de dichas variables sobre el comportamiento electroquímico de las aleaciones de oro se presentan a continuación.

3.1. Efecto de la relación [NaCN]/[H₂O₂]. Se estudiaron diferentes relaciones [NaCN]/[H₂O₂], variando tanto la concentración de cianuro como la concentración de peróxido de hidrógeno. La Tabla 2 resume estos valores.

[NaCN]	5 g/L	12 g/L	30 g/L
[H ₂ O ₂]			
0.95 M	0.107	0.2571	0.6421
5 M	0.0204	0.04886	0.122

Tabla 2. Relaciones [NaCN]/[H₂O₂] para el estudio voltamperométrico del oro de 24 y 18 kilates a temperaturas de 25°C y 85°C y agitación de 0 Y 450 rpm.

El objetivo de estas pruebas fue evaluar el comportamiento del proceso cuando se tienen en solución tanto bajas como altas concentraciones de agente complejante en presencia de altas o bajas concentraciones de agente oxidante. [12, 13]

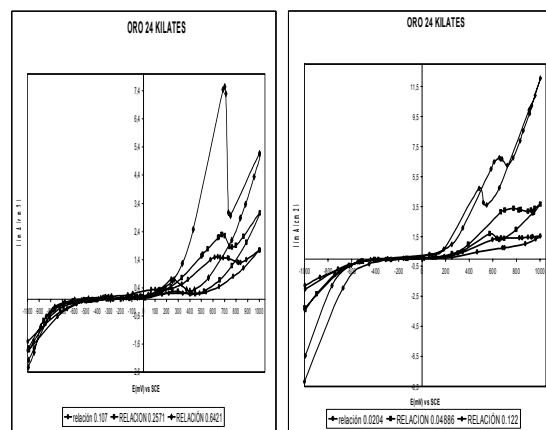


Figura 1. Efecto de la relación [NaCN]/[H₂O₂] sobre el comportamiento voltamperométrico del oro 24 kilates

En la Figura 1 se representa el comportamiento voltamperométrico de la aleación de oro de 24 kilates a relaciones bajas y altas de de [NaCN]/[H₂O₂], para concentraciones H₂O₂ de 0.95M. Se presentó un pico de corriente a potenciales de 700 mV aproximadamente, este pico de corriente corresponde a la formación de una capa pasiva de Au(OH)₃. Se observó la gran influencia que se obtiene al trabajar con altas concentraciones de cianuro y bajas de H₂O₂ ya que no hay indicios de oxidación del cianuro a cianato, debido a que hay un rompimiento de la capa pasiva y reactivación del proceso de disolución. [12, 13]

A relaciones de 0.107 se observó en el rango de 550 a 800 mV como la disolución de oro disminuye posiblemente debido a la oxidación del cianuro por el H₂O₂. También se pudo observar como al aumentar la concentración de cianuro y de peróxido de hidrógeno (relación 0.122), se presentó la disolución de cobre debido a una mayor severidad en el proceso, esto se observa por el retroceso del barrido catódico a altas densidades de corrientes observándose la formación de un loop. [1]

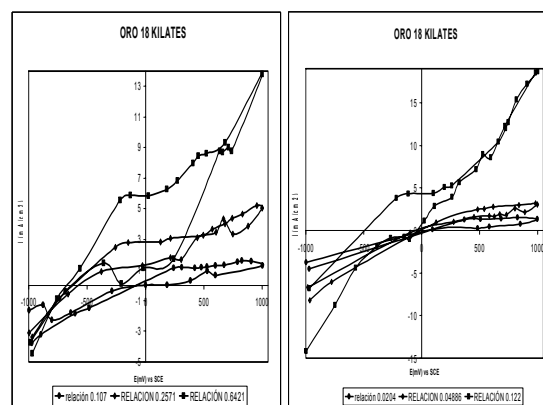


Figura 2. Efecto de la relación [NaCN]/[H₂O₂] sobre el comportamiento voltamperométrico del oro 18 kilates.

En la Figura 2 se representa el comportamiento voltamperométrico de la aleación de oro de 18 kilates a

relaciones bajas y altas de $[\text{NaCN}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, se observó un comportamiento muy similar tanto a altas como a bajas concentraciones de H_2O_2 , donde se puede concluir que no es necesario utilizar altas concentraciones de peróxido de hidrógeno, debido a que a dichas concentraciones junto con concentraciones de 5 y 12 g/L de NaCN se observó un comportamiento típico de oxidación del cianuro. Además, se muestra el efecto del cobre y de los hidróxidos sobre la respuesta electroquímica de la aleación de oro de 18 kilates. A relaciones de 0.6421 (0.95M) y 0.122 (5M), se observó el efecto de la alta concentración de OH^- en el sistema; este comportamiento es concordante con Cheng et al. [11] A densidades de corriente de 4 mA/cm^2 se inició la oxidación del cobre a complejos cianurados ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ y/o $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$). Las densidades de corriente en esta región son irreproducibles, esta tendencia es característica de reacciones heterogéneas sensibles a la superficie, estos resultados son consistentes a los resultados de Hofseth y Chapman. [1]

El anterior comportamiento es indicativo de que el paso determinante en la velocidad de disolución incluye una transferencia de electrones inicial. Además, se observó la presencia de altas concentraciones de OH^- debido al gran aumento en la densidad de corriente a potenciales 250-600 mV. También, se observó por encima de este rango de potencial un incremento abrupto en la densidad de corriente lo cual puede ser relacionado a un proceso autocatalítico. Después de esta zona de transición, se detectó que las corrientes se incrementaron más lentamente, alcanzando un valor final mayor para altas concentraciones de OH^- . [1]

3.2. Efecto de la temperatura. Se realizaron pruebas de disolución a temperatura ambiente y a 85°C para evaluar el efecto de la temperatura sobre la cinética del proceso de disolución de metales en soluciones cianuradas con peróxido de hidrógeno.

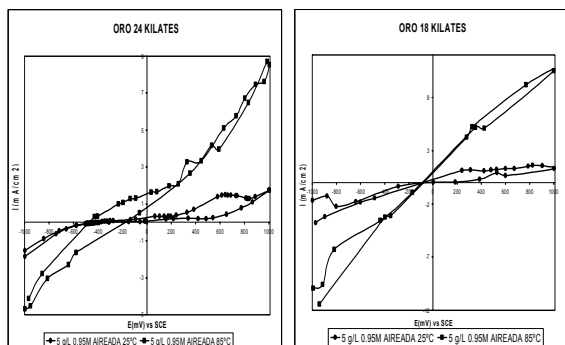
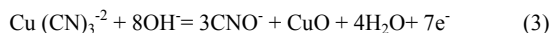


Figura 3. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento voltamperométrico del oro de 24 y 18 kilates.

En la Figura 3 se observa la gran influencia de la temperatura ya que se obtuvieron densidades de corriente de 2.5 mA/cm^2 a 25°C y de 8.5 mA/cm^2 a 85°C . Además, se observó cómo a altas temperaturas, tanto para el oro de 24 como para el de 18 kilates, se presentó el comportamiento de oxidación del cobre a

complejos cianurados, aproximadamente a potenciales de 300 mV, para posteriormente, ser convertidos en óxido de cobre acorde a: [1]



3.3. Efecto de la agitación. Se realizaron pruebas de disolución a 0 rpm y 450 rpm a temperatura ambiente y a 85°C para evaluar el efecto de la agitación sobre la cinética del proceso de disolución de metales en soluciones cianuradas con peróxido de hidrógeno.

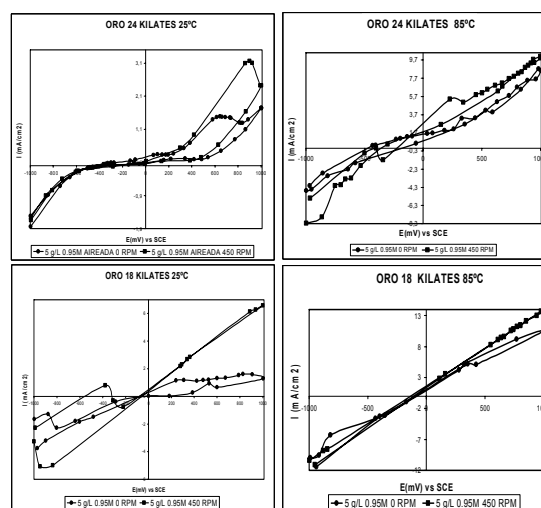


Figura 4. Efecto de la agitación sobre el comportamiento voltamperométrico del oro de 24 y 18 kilates a 25°C y 85°C .

En la Figura 4 se observa que la agitación no fue un factor determinante en el proceso de pulimento químico de oro 24 y oro 18 kilates. A temperatura ambiente se observó una mayor influencia de la agitación sobre la disolución de oro de 18 kilates, debido a que se da una mayor disolución de cobre pasando a complejos cianurados y posteriormente pasar a óxido ó hidróxido de cobre. En cuanto a la aleación de oro de 24 kilates se observó una influencia marcada de la agitación, ya que a 450 rpm se aumentó la densidad de corriente de disolución provocando un desplazamiento en el potencial de formación del $\text{Au}(\text{OH})_3$ de 600 mV a 0 rpm a 850 mV a 450 rpm.

3.4. Efecto del sustrato. Se realizaron pruebas de disolución de aleaciones de oro 24 kilates y oro de 18 kilates a 0 rpm y 450 rpm a temperatura ambiente y a 85°C , aireadas y desaireadas, para evaluar el efecto de los elementos aleantes presentes en la aleación de oro de 18 kilates y determinar qué compuestos se están disolviendo al entrar en contacto con soluciones cianuradas en presencia de peróxido de hidrógeno.

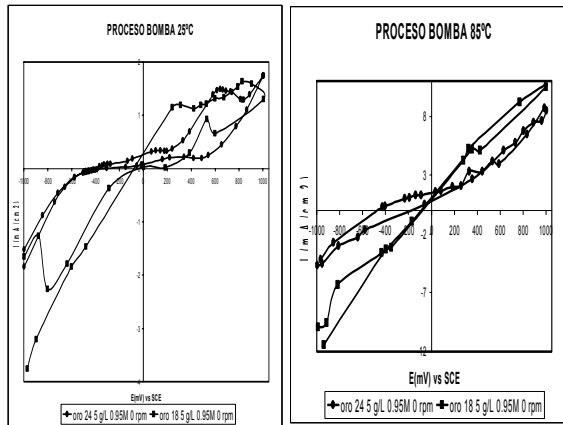


Figura 5. Efecto de la composición de la aleación de oro sobre el comportamiento voltamperométrico de disolución de oro de 24 y 18 kilates a 25 y 85°C.

En la Figura 5 se observa la gran influencia de la concentración de cobre en la cinética del proceso de disolución de oro. En la aleación de oro de 24 kilates se presentaron a potenciales de 100 mV un pico de pasivación por la formación de un AuCN adsorbido para posteriormente oxidarse y formar a potenciales de 600 mV el Au(OH)₃.

En cuanto a la disolución de la aleación de oro de 18 kilates a 25°C, se observó el pico de oxidación del cobre a Cu(CN₂)⁻ a 200 mV, para posteriormente reaccionar con el cianuro libre presente en solución y oxidarlo para formar Cu(CN₃)⁻² o Cu(CN₄)⁻³. A potenciales mayores de 700 mV se presentó la destrucción de las especies cianuradas con la formación de cianato y óxido de cobre. El comportamiento de la aleación de oro de 18 kilates a 85°C es un poco diferente ya que se presentó la formación del Cu(CN₂)⁻ a densidades de corriente de 5mA/cm² y potenciales de 300 mV posteriormente, se formaron el Cu(CN₃)⁻² o Cu(CN₄)⁻³ y al final se observó una pequeña meseta en la que se produce la destrucción del cianuro con la respectiva formación del cianato y óxido de cobre. Este comportamiento es favorecido por la agitación a 85°C aunque su aporte no es muy significativo.

3.5. Efecto de la aireación. Se realizaron pruebas de disolución de aleaciones de oro 24 kilates y oro de 18 kilates aireadas y desaireadas, a temperatura ambiente y a 85°C, para evaluar el efecto del oxígeno ambiental sobre la cinética del proceso de pulimento químico de piezas de joyería.

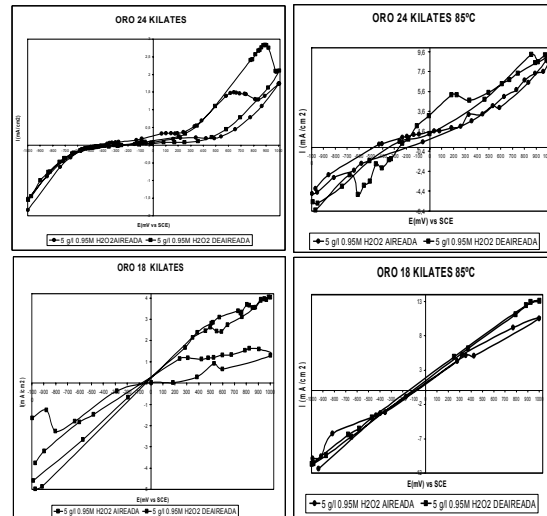


Figura 6. Efecto de la aireación sobre el comportamiento voltamperométrico de la disolución de oro de 24 y 18 kilates a 25 y 85°C

En la Figura 6 se observa la influencia que tiene el oxígeno disuelto en la solución cianurada sobre la cinética del proceso de pulimento químico de aleaciones de oro de 24 y 18 kilates en presencia de peróxido de hidrógeno. Tanto en oro de 24 como en oro de 18 kilates se observó un aumento en la densidad de corriente en soluciones desaireadas. Éste no fue el comportamiento esperado, ya que al tener mayor agente oxidante, se esperaría un desplazamiento en el potencial de disolución hacia potenciales más anódicos y por ende un aumento en la cinética del proceso. Claro que este comportamiento se podría explicar de otra forma, si la concentración de agente oxidante es tan alta (soluciones aireadas) la disminución en las densidades de corriente se podría deber a la oxidación del cianuro a cianato como lo confirman las curvas a 30 g/L, tanto para oro de 24 como para oro de 18 kilates, en donde se obtuvo una mayor cantidad de cianuros libres que garantizan la disolución de los metales presentes en la aleación y por ende una mayor densidad de corriente a condiciones aireadas.

Para concluir se puede decir que el proceso de pulimento químico de aleaciones de oro de 24 y 18 kilates es controlado por un proceso mixto tanto de difusión como de reacción química, ya que se esperaría que a altas temperaturas se presentarían aumentos mas significativos en la cinética del proceso debido al proceso de difusión, sin embargo algunos de estos aumentos significativos se pudieron observar a bajas temperaturas modificando alguna de las variables de estudio, dichos cambios se favorecen por los procesos de reacción química o transferencia de carga.

4. CONCLUSIONES

En el proceso de pulimento químico de joyas (proceso bomba), se recomienda utilizar de 30 a 40g/l de cianuro, sin embargo en la práctica, cada joyero de Bucaramanga y en general de Colombia, agrega la cantidad que considera conveniente según como su trabajo se lo ha indicado a través del tiempo. Según los resultados obtenidos experimentalmente desde el punto de vista electroquímico, el proceso de pulimento químico presenta un buen comportamiento a 5 g/L de NaCN y 0.95M H₂O₂ 0 rpm y 85-90°C. Éste es un gran aporte desde el punto de vista ambiental y económico ya que se trabaja con bajas concentraciones de cianuro minimizando los costos y por ende, el impacto ambiental de esta actividad productiva.

Se observó que el comportamiento anódico de la aleación de oro de 18 kilates en soluciones de cianuro en presencia de peróxido de hidrógeno es muy similar al del cobre según la bibliografía estudiada. Además, se observó la gran influencia de la concentración de OH⁻ en el comportamiento electroquímico de la aleación de oro de 18 kilates, debido a que se presenta un loop de histéresis, el cual va creciendo con el incremento de la concentración de cobre y por lo tanto con el decrecimiento en la relación (OH⁻/Cu⁺).

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] CHENG S., GATTRELL M., GUENA T., MacDougall B. The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3245-3256.
- [2] FACCENDA V. "Handbook on finishing in gold jewellery manufacture", Published by world gold council, 1999.
- [3] GUZMÁN L, Segarra M, Chimenos J.M, Fernandez M.A, Espiell F. Gold cyanidation using hydrogen peroxide. Barcelona, España. Enero 1999.
- [4] MULNET G. French Patent 2, 137, 296, 1972.
- [5] NORMANDEAU. G. "Cadmium free gold solders: An update. Indium Toxicity and potential workplace exposures", Proc. Santa fe Symposium. P239. 1990. Ed. D. Schneller. Met-Chem. Res. Inc., Boulder. Colorado.
- [6] RAPSON W.S and Groenewald T, "Gold usage". Publ. by academic press Inc., London 1978.
- [7] SOBRAL, L. Rotating Disk Technique Applied to an Environmentally Sound Extraction Metallurgy. CETEM, Universidad Industrial de Santander, 1995.
- [8] SOBRAL L. Research and development in extractive Metallurgy for precious metals. Rio de Janeiro, Brasil 1995.
- [9] WADSWORTH M.E., Zhu X., Thompson J.S., Pereira C.J. (2000) Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism *Hidrometallurgy*.
- [10] WADSWORTH M.E. Surface processes in silver and gold cyanidation. *Int. J. Miner. Process.* 1999
- [11] WADSWORTH M.E., YONG H. Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva. Ed Trillas 1986.
- [12] XIAOWEI Sun, Y. CHARLES Guan, and KENNETH N. Han. Electrochemical behavior of the dissolution of gold-silver alloys in cyanide solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Volume 27B June 1996, pages 355-361.
- [13] YICHANG Guan and KENNETH N. Han. An electrochemical study on the dissolution of gold and copper from gold/copper alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Volume 25B December 1994 pages 817- 827.