

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL COBRE EN SOLUCIONES CIANURADAS**Electrochemical behavior of copper in cyanide solutions****RESUMEN**

En este artículo se muestra el resultado del estudio potenciodinámico y potestático del proceso de disolución de cobre electrolítico en soluciones de cianuro y en ausencia de oxígeno, con el fin de evaluar su comportamiento anódico. Para este estudio se utilizaron concentraciones de 5, 12 y 30 g/L de cianuro de sodio, temperaturas de 25 y 85°C y agitaciones de 0 y 450 rpm.

PALABRAS CLAVES: Cianuro, Cobre, Pourbaix, Cianógeno.

ABSTRACT

In this article it is shown the result of the potentiodynamic and potentiostatic study of the process of breakup of electrolytic copper in cyanide solutions and in oxygen absence, with the purpose of evaluating their anodic behavior. For this study concentrations of 5, 12 and 30 g/L of cyanide of sodium, temperatures of 25 and 85°C and agitations of 0 and 450 rpm were used.

KEYWORDS: Cyanide, Copper, Pourbaix, Cyanogen.

OSCAR FABIÁN HIGUERA COBOS

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

JOSE LUIS TRISTANCHO REYES

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

LUIS CARLOS FLOREZ GARCÍA

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

Grupo de Investigación en Materiales
Avanzados GIMAV – UTP.

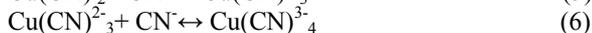
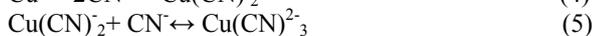
1. INTRODUCCIÓN

La lixiviación con cianuro ha sido ampliamente aceptada como un excelente método industrial para recuperar oro y plata. Sin embargo el oro siempre se encuentra asociado en la mena a minerales de cobre. Estos minerales representan un gran problema debido a su solubilidad en soluciones cianuradas ya que el cobre reacciona formando un complejo de cianuro de cobre, aumentando el consumo de cianuro e inhibiendo la extracción de oro y plata o requiriendo una mayor cantidad de cianuro en la solución. [1]



En cuanto a la formación de complejos cianurados de cobre se puede decir que el CuCN puede ser disuelto en la presencia de exceso de cianuro para formar iones cianocuprosos $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ en soluciones acuosas.

Estas especies siguen los siguientes pasos sucesivos de equilibrio en reacción con cianuro libre: [1,3, 6]



Fecha de Recepción: 14 Marzo 2007.

Fecha de Aceptación: 9 Agosto 2007.



Cuando la relación molar del cianuro a cobre es menor que 3, el cianuro de cobre es rápidamente oxidado por el aire, o sea el $\text{Cu}(\text{CN})_2$ es menos estable al ambiente.

Los iones cúpricos reaccionan con el CN^- y forman complejos cúpricos, los cuales son inestables y se descomponen rápidamente. Se ha reportado que cuando la relación molar de $\text{CN}:\text{Cu}$ no es alta, los iones cúpricos reaccionan con el cianuro en solución acuosa para producir dicianato cúprico, el cual se descompone en cianuro cuproso y cianógeno. Cuando la relación molar de cianuro a cobre es alta, se forma el tetracianuro cúprico, el cual rápidamente se descompone en cianógeno y una especie de cobre. [3]

Las distribuciones y los potenciales de equilibrio de las especies de cianuro de cobre son función de la relación molar cianuro: cobre, concentración total de cianuro, pH y temperatura.

El presente artículo fue dirigido a estudiar el comportamiento electroquímico y termodinámico de la disolución de cobre en soluciones cianuradas desaireadas. Los principales objetivos de esta investigación son resumidos a continuación:

- Estudiar el comportamiento termodinámico del cianuro y de la disolución de cobre en soluciones cianuradas en ausencia de oxígeno.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de la disolución de cobre en cianuro en ausencia de agente oxidante utilizando técnicas de polarización potenciostática y potencioestáticas.
- Estudiar el efecto de variables operacionales tales como temperatura, agitación y concentración de lixivante sobre la disolución de cobre.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En el estudio se utilizaron reactivos grado analítico. Se usó cianuro de sodio (NaCN) como lixivante. Los experimentos de polarización anódica fueron realizados a condiciones desaireadas tanto a 25°C como a 85°C con el fin de evaluar el comportamiento del cobre al ser sometido a un proceso de disolución con cianuro. Las condiciones de desaireación fueron obtenidas inyectando al sistema nitrógeno grado analítico. Todas las soluciones de cianuro fueron preparadas utilizando agua destilada. Las concentraciones de cianuro fueron determinadas utilizando un titulador automático, titron metrohm 751 GPD. Para las pruebas electroquímicas se utilizó un bipotenciostato AFCBP1 análogo de alta calidad que ofrece beneficios en la adquisición digital de datos.

El material utilizado para este estudio fue cobre electrolítico. La composición química fue confirmada por análisis químicos usando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, microscopia electrónica de barrido y por técnicas difractivas.

Para la fabricación de los electrodos, se fundieron barras de cobre 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
- El pH fue determinado por la concentración de cianuro en solución.
- Temperatura 25°C y 85°C.
- La velocidad de barrido fue de 5 mV/s.
- El rango de barrido fue de -1000 a 1000 mV en la dirección anódica.

Con la técnica de polarización anódica se evaluó el comportamiento anódico del cobre en soluciones de cianuro desaireadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización. Se realizó la caracterización del material empleado mediante microscopia electrónica de barrido. Los resultados se muestran en la Figura 1.

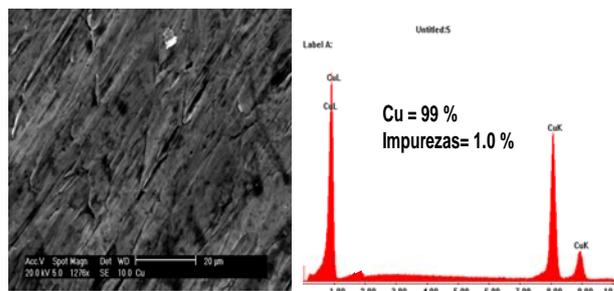
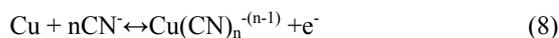


Figura 1 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDAX).

3.2 Estudio termodinámico. Se realizó con el fin de determinar que compuestos se presentan durante la disolución de cobre con cianuro. Para este estudio se utilizó el software termoquímico HSC 4.0 el cual permitió la construcción de los diagramas de Eh-pH (Pourbaix). Este estudio se realizó variando la temperatura entre 25 y 85 °C. Para este estudio no se tuvieron en cuenta óxidos ni hidróxidos de cobre ya que se trabajó en solución cianurada desaireada.

3.2.1 Termodinámica del Cobre. [3,9] El cobre forma compuestos en dos estados de oxidación, +1 y +2. El estado de oxidación +3 es también conocido, pero el cobre trivalente tiende a ser inestable en soluciones acuosas. El cobre forma aniones complejos solubles, la disolución anódica del cobre en cianuro esta resumida en la siguiente fórmula:



Con valores de n desde 2 a 4. Hultquist encontró que la cianuración de cobre puede ser cinéticamente similar a la del oro y la plata.

En la Tabla 1 se resumen los compuestos formados por el cobre al estar sometido a una solución cianurada desaireada.

SUBSTANCIA	ESTADO	$\Delta^\circ G_f^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta^\circ G_f^\circ$ (KJ/mol)
Cu	sólido	0	0
Cu ⁺	acuoso	12.01	50.3
Cu ⁺⁺	acuoso	15.69	65.7
HCN	acuoso	28.59	119.7
CN ⁻	acuoso	41.15	172.3
CuCN	sólido	25.91	108.5
Cu(CN) ₂ ⁻	acuoso	61.62	258
Cu(CN) ₃ ⁻²	acuoso	95.54	400
Cu(CN) ₄ ⁻³	acuoso	134.71	564

Tabla 1. Energía libre de Gibbs del cobre [3]

En la Tabla 2 se resumen los potenciales estándar del cobre utilizados para el análisis electroquímico.

REACCIONES DE ELECTRODO	E°(V) vs. SHE	E°(V) vs. SCE
$Cu^+_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Cu$	0.520	0.306
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.340	0.09
$Cu^{2+}_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Cu^+_{(aq)}$	0.159	-0.082
$Cu(CN)_3^{-2}_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Cu + 3CN^-_{(aq)}$	-1.205	-1.446
$CuCN_{(s)} + 1e^- \rightarrow Cu + CN^-_{(aq)}$	-0.662	-0.9303
$Cu(CN)_2^-_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Cu + 2CN^-_{(aq)}$	-0.44	-0.681
$Cu(CN)_4^{-3}_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Cu + 4CN^-_{(aq)}$	-1.292	-1.533
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2CN^-_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Cu(CN)_2^-_{(aq)}$	1.12	0.879

Tabla 2. Potenciales estándar del cobre. [6]

En la Figura 2 se observa el diagrama E(SCE) vs. pH para el sistema Cu-CN-H₂O, en este análisis no se tuvieron en cuenta los óxidos e hidróxidos de cobre, ya que se analizó el sistema en condiciones libres de oxígeno .

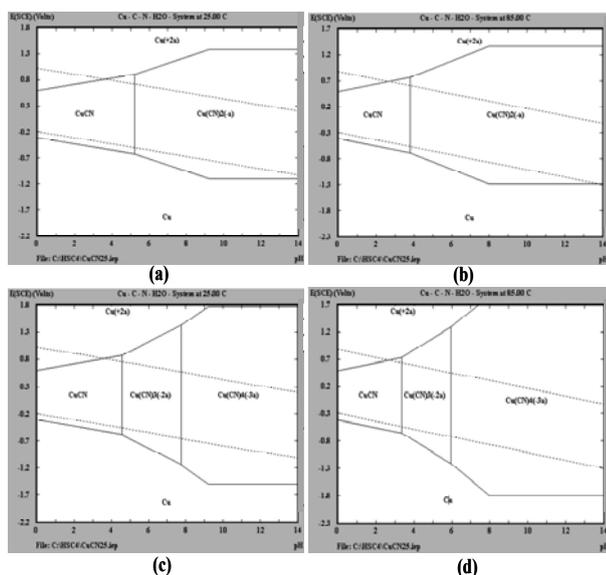
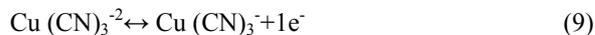


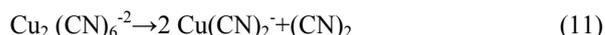
Figura 2. Diagrama de pourbaix sistema Cu-CN-H₂O.

En las Figuras 2a y 2b se muestran las zonas de estabilidad del Cu(CN)₂⁻ a 25 y 85°C respectivamente. Se observa como la temperatura favorece el aumento de la zona de estabilidad de este complejo. En la construcción de estos diagramas no se tuvieron en cuenta complejos cianurados como Cu(CN)₃⁻² y Cu(CN)₄⁻³. El Cu(CN)₂⁻ es el primer complejo formado por el cobre al entrar en contacto con cianuro libre, posteriormente este complejo se combina con cianuro libre en exceso y forma Cu(CN)₃⁻² y Cu(CN)₄⁻³ como se aprecia en las Figuras 2c y 2d. En estas figuras no se observa a 25 ni a 85°C la presencia de Cu(CN)₂⁻ ya que reaccionó para formar complejos mas estables. Este comportamiento se resume en las reacciones (2 a 6).

El mecanismo para la oxidación del cianuro en presencia de cobre se ha sugerido en la literatura y se resume a continuación:



El complejo de cobre (II), Cu₂(CN)₆⁻², no es estable ya que se descompone en cianógeno y Cu(CN)₂⁻ según la reacción:



Donde posteriormente el Cu(CN)₂⁻ puede ser combinado con cianuro libre para regenerarse y formar complejos estables como Cu(CN)₃⁻² y Cu(CN)₄⁻³.

3.2.2. Termodinámica del cianuro. [3,7,8]. Sales simples de cianuro, tales como cianuros de sodio, potasio y calcio, disueltos e ionizados en agua para formar sus respectivos iones de cianuro libre y cationes metálicos :



La solubilidad y el contenido de cianuro relativo de las diferentes sales de cianuro son dados en la Tabla 3. Los cianuros de sodio y potasio son más fácilmente solubles que el cianuro de calcio y están generalmente disponibles en forma pura, lo cual es una ventaja para manejar y distribuir los reactivos en los sistemas de lixiviación.

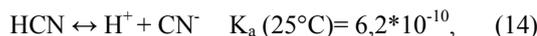
COMPONENTE	CIANURO DISPONIBLE	SOLUBILIDAD EN AGUA A 25°C (g/100cm ³)
NaCN	53.1	48
KCN	40	50
Ca(CN) ₂	56.5	DESCOMPUESTO

Tabla 3. Propiedades de compuestos simples de cianuro. [4]

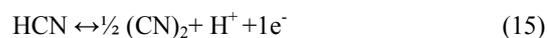
Los iones de cianuro hidrolizados en agua forman HCN e iones hidroxilo (OH⁻), con un correspondiente incremento en el pH:



El cianuro de hidrógeno es un ácido débil el cual se disocia incompletamente en agua:



Se ha demostrado que el ácido cianhídrico en solución acuosa es fácilmente oxidado a cianógeno en forma:



Esta reacción es indeseable ya que disminuye la concentración de cianuro libre y por ende disminuye la

eficiencia del proceso de disolución de metales (cobre, oro y plata).

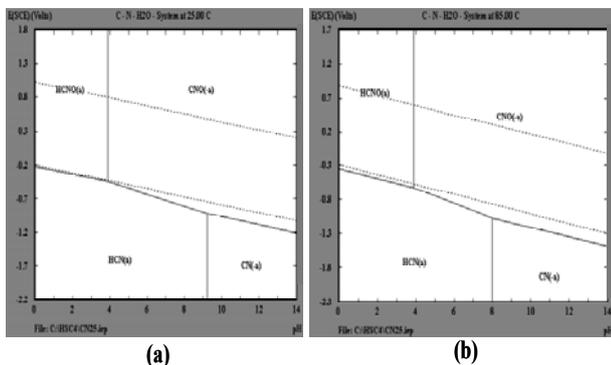


Figura 3. Diagrama de pourbaix sistema CN-H₂O. (a) 25°C, (b) 85°C.

En la Figura 3 se muestra el diagrama E(SCE) vs. pH para el sistema CN-H₂O, en el cual se observa la estabilidad de las especies de cianuro sin presencia de cobre a 25 y 85°C. En el proceso de cianuración de metales es necesaria la presencia de cianuro libre (CN⁻) para la formación de complejos cianurados, esta zona es favorecida por el aumento de la temperatura, ya que el rango de trabajo pasa de un pH de 9.2- 14 a 25°C (Figura 3a) a un pH de 8-14 a 85°C(Figura 3b).

Otro compuesto que se puede formar durante la cianuración del cobre es el cianógeno, (CN)₂. El cianógeno producido reacciona con el hidróxido para producir cianato y cianuro libre, con su respectivo decrecimiento del pH. Esta reacción ha sido estudiada por Margerum et al., reportando que puede ocurrir por dos rutas paralelas. Una de ellas es una reacción simple. Este comportamiento se resume a continuación: [6]



La otra ruta incluye la formación de compuestos intermedios tales como:



Estas reacciones pueden ocurrir en cualquiera de los siguientes casos, cerca del electrodo a bajo pH o, en el seno de la solución a pH alto.

3.3 Estudio electroquímico. [2,4,5] Se estudió la disolución del cobre electrolítico en soluciones de cianuro desaireadas a temperaturas de 25 y 85 ° C a 0 y 450 rpm. La velocidad de barrido fue de 5mV/s y el

rango de barrido fue de -1000 a 1000mV en la dirección anódica. Los efectos de dichas variables sobre el comportamiento electroquímico de las aleaciones de cobre se presentan a continuación. La Tabla 4 resume las condiciones experimentales de este estudio.

METAL	COBRE
[NaCN]	5g/L 12g/L 30g/L
Temperatura	25°C 85°C
Aireación	No
Agitación	0 rpm 450rpm

Tabla 4. Condiciones experimentales para el estudio del comportamiento anódico del cobre.

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

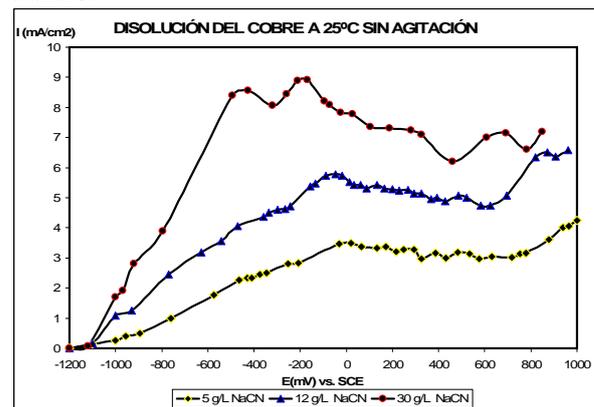
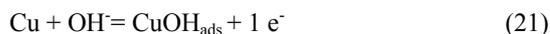


Figura 4. Efecto de la concentración de cianuro sobre la disolución de cobre a 25°C sin agitación.

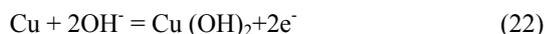
En la Figura 4 se muestran las curvas de polarización típicas. Las densidades de corriente se incrementaron con el aumento del sobrepotencial hasta cierto punto, dependiendo de la concentración de cianuro, y luego se formó una meseta en la densidad de corriente límite.

El pico a los -500 mV aproximadamente a 30 g/L de NaCN fue el resultado de la pasivación por la formación de un hidróxido de Cu(I) acorde a: [6]



Este comportamiento se obtiene a 12 g/L de NaCN a -244 mV y a 5 g/l de NaCN a -206 mV.

Además, se observa un pico a los 30 g/L de NaCN en el rango de potencial de -210 mV, el cual se cree corresponde a la reacción:



Este comportamiento no es tan evidente a bajas concentraciones de cianuro. Pero se cree que a 12 g/L de NaCN se presenta la formación del hidróxido de cobre a 48 mV y a 5 g/l de NaCN a 22 mV. La posición de este pico de densidad de corriente podría cambiar debido a la reacción entre el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y el CN^- produciendo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$.

3.3.2 Efecto de la agitación. Se realizaron pruebas de disolución de cobre electrolítico, utilizando diferentes concentraciones de cianuro a 0 y 450 rpm con el fin de evaluar la influencia de la agitación en el comportamiento anódico de las aleaciones en estudio. Además, se analizó la influencia de la agitación en la disolución del cobre variando la temperatura con el propósito de analizar su influencia en el mecanismo controlante del proceso.

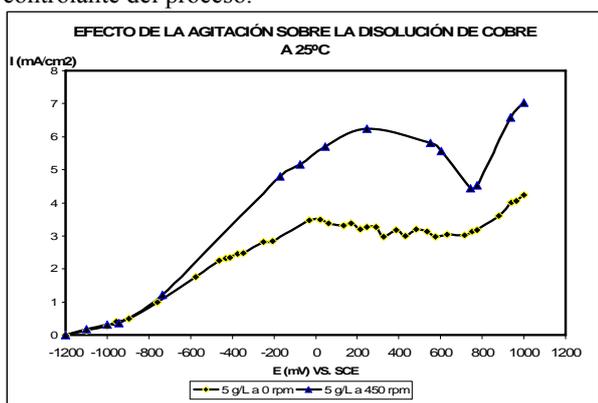


Figura 5. Efecto de la agitación sobre la disolución anódica del cobre electrolítico en cianuro 5 g/L a 25°C .

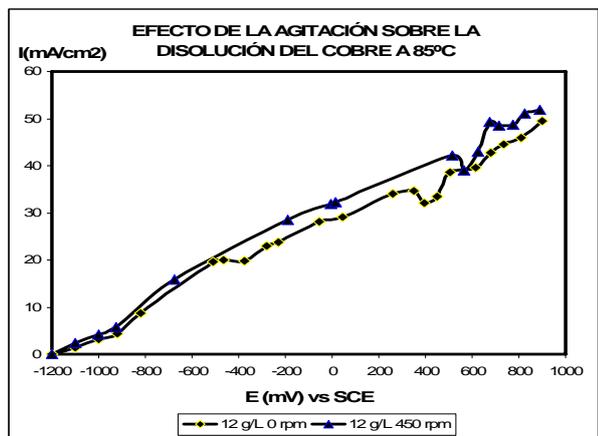


Figura 6. Efecto de la agitación sobre la disolución anódica del cobre electrolítico en cianuro 12 g/L a 85°C .

En la Figura 5 se observa que la agitación presenta una influencia no muy marcada a temperatura ambiente en la disolución de cobre. Se observan densidades de corriente muy bajas, aunque a 450 rpm se presenta un aumento en la disolución de cobre, pero no es muy significativo. Este comportamiento es consistente con lo encontrado en la literatura debido a que el proceso de oxidación de metales a temperatura ambiente es controlado por la reacción química entre el agente complejante y la superficie metálica.

En la Figura 6 se corrobora que la agitación no es tan determinante en la disolución de cobre en soluciones cianuradas. Se presenta un aumento significativo en la densidad de corriente pero es más debido a la temperatura y a la concentración de cianuro que a la agitación. Este comportamiento también es consistente a lo encontrado en la literatura porque el proceso de oxidación de metales a altas temperaturas es controlado por procesos difusivos que son favorecidos con la agitación del sistema.

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

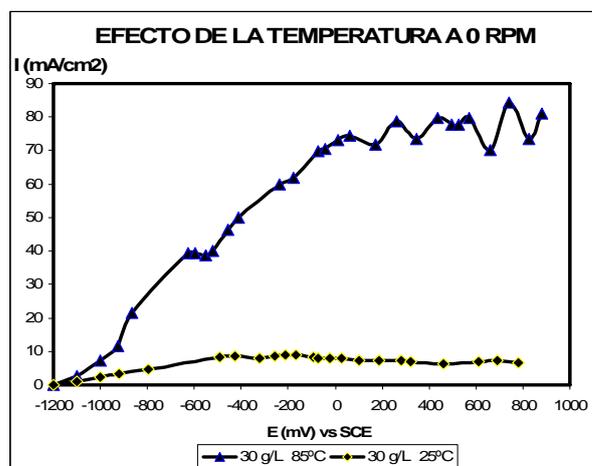


Figura 7. Efecto de la temperatura sobre la disolución anódica del cobre electrolítico en soluciones de cianuro 30 g/L a 25 y 85°C 0 rpm.

En la Figura 7 se observa la gran influencia que tiene la temperatura sobre la disolución de metales en soluciones de cianuro. Se presenta un aumento significativo en la densidad de corriente al realizar el proceso a 85°C comparado con el proceso a temperatura ambiente. Este comportamiento es consistente con lo encontrado en la literatura debido a que a altas temperaturas hay mayor movilidad molecular favoreciendo con esto la disolución de capas pasivas que pueden estar entorpeciendo el proceso de disolución.

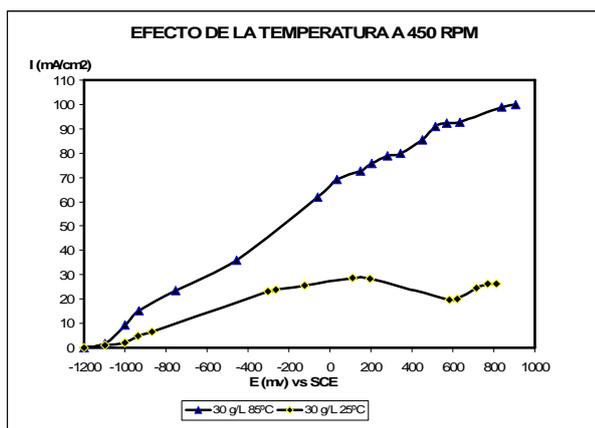


Figura 8. Efecto de la temperatura sobre la disolución anódica del cobre electrolítico en soluciones de cianuro 30 g/L a 25 y 85°C 450 rpm.

Además, se corrobora en las Figuras 7 y 8 que la agitación en el sistema no es determinante para obtener altas eficiencias en el proceso. Se obtuvieron valores de densidades de corriente muy similares, aunque en la solución agitada se encontraron valores más altos pero no son representativos.

4. CONCLUSIONES

El comportamiento anódico del cobre en soluciones de cianuro en ausencia de oxígeno presenta incrementos en la densidad de corriente, con el aumento del sobrepotencial, hasta cierto punto, dependiendo de la concentración de cianuro, y luego se forma una meseta en la densidad de corriente límite.

La eficiencia del proceso esta controlada principalmente por la concentración de cianuro y la temperatura. No se observa una influencia determinante en la agitación ya que los valores de densidad de corriente a 0 y 450 rpm son muy similares. Aunque a 25°C se observó un ligero aumento de las densidades de corriente, que no es significativo.

Se observaron dos picos de densidad de corriente a 30g/L a -500 mV y -210 mV, se cree que estos potenciales corresponden a la formación de CuOH_{ads} y $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Estos dos compuestos pasivan levemente el cobre, pero debido a la alta concentración de cianuro son rápidamente disueltos al formar complejos cianurados de cobre tales como $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$. Este comportamiento también se observa con concentraciones de cianuro de 5 y 12g/L pero no es tan evidente. Se cree que a 12 g/L de NaCN se presenta la formación del hidróxido de cobre a 48 mV y a 5 g/l de NaCN a 22 mV.

5. BIBLIOGRAFÍA

Referencias de publicaciones periódicas:

- [1] CHENG S., GATTRELL M., GUENA T., MacDougall B. The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3245-3256.
- [2] JEFFREY M.I., LINDA L., BREUER P.L, CHU C.K. A kinetic and electrochemical study of the ammonia cyanide process for leaching gold in solutions containing copper. *Minerals Engineering* 15 (2002) 1173–1180
- [3] LU JIANMING, DREISINGER D.B., COOPER W.C. Thermodynamics of the aqueous copper–cyanide system. *Hydrometallurgy* 66 (2002) 23–36
- [4] SOBRAL, L. Rotating Disk Technique Applied to an Environmentally Sound Extraction Metallurgy. CETEM, Universidad Industrial de Santander, 1995.
- [5] YICHANG G. and KENNETH N.H. 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.
- [6] CHENG S.C., GATTRELL M., GUENA T., MACDOUGALL B. The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3245_ 3256.
- [7] BREUER P.L, DAI X., JEFFREY M.I. Leaching of gold and copper minerals in cyanide deficient copper solutions. *Hydrometallurgy* 78 (2005) 156– 165.
- [8] BACHILLER D., TORRE M., RENDUELES M., DIAZ M. Cyanide recovery by ion exchange from gold ore waste effluents containing copper. *Minerals Engineering* 17 (2004) 767–774.
- [9] LEMOS F.A. , SOBRAL L.G.S., DUTRA A.J.B. Copper electrowinning from gold plant waste streams. *Minerals Engineering* 19 (2006) 388–398