

Comportamiento anódico del cinc en medio tiosulfato^(*)

C. Vargas*, G. Cifuentes*, P. Navarro* y P. Orrego**

Resumen

En los últimos años, se han realizado diversos estudios acerca de la cementación de oro con polvo de cinc desde soluciones de tiosulfato y amoníaco. Los estudios cinéticos establecieron que, durante el proceso, se produce la pasivación de la superficie de las partículas de cinc, provocando la disminución de la velocidad de cementación de oro. Por ello, se estudió el comportamiento anódico del cinc en medio tiosulfato, utilizando técnicas electroquímicas de barrido lineal de potencial y potenciometría. Se trabajó a diferentes valores de pH y concentraciones de tiosulfato, y los resultados fueron apoyados por microscopía electrónica de barrido. Se encontró que las curvas de polarización presentan tres zonas, una de disolución activa, una de pseudo-pasivación y, finalmente, una zona de reactivación. Se pudo identificar que la pseudo-pasivación es causada por la formación de ZnS, el cual se disuelve por la acción de iones, tales como el OH⁻, dando lugar a la zona de reactivación.

Palabras clave

Cinc. Tiosulfato. Pasivación. Comportamiento anódico.

Anodic behavior of zinc in thiosulphate media

Abstract

In the last years, diverse studies about the cementation of gold with powder of zinc from thiosulphate and ammonia solutions have been carried out. The kinetic studies have concluded that during the process, the passivation of zinc particles takes place, causing the decrease of the gold cementation rate. For this reason, the anodic behavior of zinc in thiosulphate media was studied, using electrochemical techniques of linear potential sweep and potentiometry. The work was developed to different values of pH and thiosulphate concentrations, and the results were analyzed with scanning electronic microscopy. The polarization curves present 3 areas, an active dissolution area, a pseudo-passivation area and finally a reactivation area. The pseudo-passivation is caused by the formation of ZnS, which is dissolved for the action of OH⁻ ions, originating the reactivation area.

Keywords

Zinc. Thiosulphate. Passivation. Anodic behavior.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, se ha estudiado la lixiviación de oro con tiosulfato y amoníaco como una alternativa al proceso tradicional de cianuración^[1-10]. Se ha demostrado su eficiencia y factibilidad técnica, pero aún no se conocen operaciones industriales comerciales, limitando los estudios relacionados con la recuperación de oro a partir de este tipo de disolución.

Dentro de las alternativas para el tratamiento de soluciones, el proceso de cementación resulta particularmente atractivo, debido a su simplicidad

y bajo costo. El cinc es un metal que durante varias décadas se ha utilizado en la metalurgia extractiva del oro, específicamente en el proceso de cementación de oro desde soluciones cianuradas. Inicialmente, en 1890, se utilizó como viruta de cinc para precipitar oro desde soluciones con cianuro, pero la precipitación de oro se hizo más eficaz al introducir el uso de polvo de cinc en 1904, como agente cementante. Esto último, constituyó lo que hoy en día se conoce como proceso Merrill-Crowe^[11].

La cementación es un proceso electroquímico donde el cinc reacciona anódicamente, es decir, se

(*) Trabajo recibido el día 5 de diciembre de 2003 y aceptado en su forma final el día 16 de abril de 2004.

(*) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, USACH, Avda. L.B. O'Higgins 3363, Casilla 10233, Santiago, Chile. E-mail: cvargas@lauca.usach.cl

(**) Sección de Geología y Minería, Sub-Departamento de Materiales, Depto. de Inv. y Desarrollo, Comisión Chilena de Energía Nuclear, Amunátegui 95, Casilla 188-D, Santiago, Chile. E-mail: porrego@cchen.cl

disuelve para, posteriormente, poder formar ciertos complejos con iones del medio acuoso y, presumiblemente, formar compuestos que podrían interferir en la eficiencia del proceso. Recientemente, se estudió la cementación de oro con polvo de cinc desde soluciones con amoníaco y tiosulfato^[12-14]. Así, se encontró que la cementación de oro con cinc, desde este sistema, presenta una gran sensibilidad a la relación tiosulfato/amoníaco, en todo el rango de pH en estudio; además, que la presencia de cobre y cinc en solución, elementos considerados como impurezas, actúa negativamente sobre la cinética de cementación, pudiéndose establecer por análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica que, esta disminución en la cinética es causada por la formación de diversos compuestos metaestables que disminuyen la cinética por deposición de estos sobre la superficie de cementación.

De acuerdo a los antecedentes mencionados anteriormente, el presente trabajo estudia el comportamiento electroquímico de la disolución del cinc en medio tiosulfato, con el objeto de verificar, identificar y caracterizar la presencia de compuestos sólidos en la superficie de las partículas cementantes, capaces de interferir en el proceso de cementación de oro.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En la preparación de los electrolitos soportes de tiosulfato de sodio se utilizaron reactivos de grado analítico, diluyéndolos en agua bidestilada de acuerdo a las concentraciones requeridas: el ajuste de pH se realizó con NaOH en concentraciones de 1 M. Las soluciones fueron ajustadas a pH 9,7 (valor más adecuado de acuerdo a estudios anteriores^[7 y 8]) se trabajó con concentraciones de tiosulfato de 0,05 M, 0,15 M, 0,3 M y 0,4 M.

En el presente trabajo se utilizaron las técnicas de Barrido Lineal de Potencial (BLP) y Potenciometría (P) como una manera de estudiar el comportamiento electroquímico del cinc. Para BLP, las curvas de polarización se obtuvieron desde el potencial de reposo hasta 1.500 mV a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Las curvas potenciométricas se realizaron aplicando al electrodo de trabajo potenciales constantes, durante un periodo de 3 h y, en un caso particular, por un periodo de 8,6 h. Todas las experiencias se realizaron a temperatura constante de 25 °C bajo atmósfera de nitrógeno.

Se utilizó una celda electroquímica de 3 electrodos. El electrodo de trabajo consistió en polvo de cinc en una matriz de resina epóxica y grafito,

con un área de cinc expuesta, de 0,38 cm². El electrodo auxiliar utilizado fue alambre de acero inoxidable debidamente posicionado en un soporte de teflón, de tal forma que presentara un área considerablemente mayor a la del electrodo de trabajo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (0,2 V/ENH). Todos los potenciales señalados en este artículo están referidos a este electrodo de referencia.

Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados utilizando un Potenciostato/Galvanostato Radiometer-Copenhagen modelo PGP201 controlado por el software Voltmaster 1.0.

Finalmente, se utilizó microscopía electrónica de barrido con la técnica EDS, para identificar los compuestos sólidos que se formaban sobre la superficie del electrodo de trabajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Curvas de polarización

En la figura 1 se muestran las curvas de polarización obtenidas a un pH de 9,7 y a diferentes concentraciones de tiosulfato. Se puede decir que todas las curvas presentan tres zonas en su comportamiento anódico: una primera zona donde existe un aumento constante en la densidad de corriente, que va desde el potencial más negativo hasta, aproximadamente, -1,1 [V]. Posteriormente, una región de potencial que muestra una evidente disminución en la pendiente de la curva, presumiblemente debido a la formación de algún compuesto sólido en la región comprendida entre -1,1 [V]

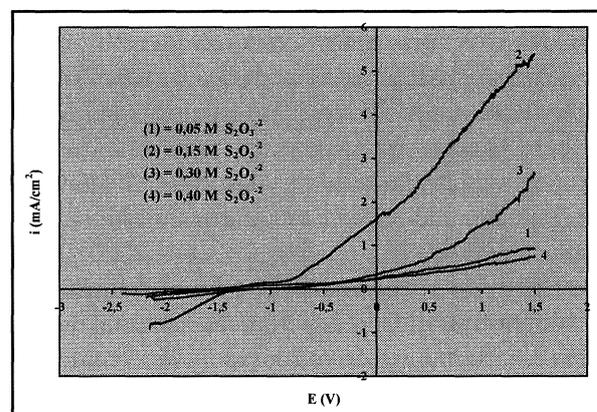


Figura 1. Curvas de polarización anódica a pH 9,7 y diferentes concentraciones de tiosulfato.

Figure 1. Anodic polarization curves to pH = 9.7 and different concentrations of thiosulphate.

y -0,7 [V]. Y, finalmente, una tercera zona, considerada como de reactivación por el aumento que experimentan los valores de la densidad de corriente, asociada con un aumento en la pendiente de esta fracción de la curva (entre -0,7 V y 1,5 V), y que incluye la oxidación del agua. En general, las curvas de polarización del cinc en sentido anódico, evidencian la presencia de tres zonas: una de disolución activa, una de pseudo-pasivación y finalmente una de reactivación de la superficie del electrodo. En la figura 2, se muestra el comportamiento típico del cinc en ambiente tiosulfato (0,4 M $S_2O_3^{2-}$; pH = 9,7; T = 25 °C), señalando las diferentes pendientes que presenta una misma curva en este medio.

Para cada curva de polarización se establecieron relaciones lineales a cada zona, obteniéndose diferentes valores de las pendientes. Esto último se presenta en la tabla I. A partir de los valores obtenidos, se hace evidente que la zona 2 de la figura 2 es la que presenta la menor pendiente, para cualquier concentración de tiosulfato estudiada. Es posible afirmar, entonces, que esta disminución en pendiente es provocada por la formación de algún compuesto que actúa como una barrera al libre paso de corriente, dificultando la disolución del cinc, pero que posteriormente este compuesto se disuelve posibilitando que la disolución del cinc sea reactivada.

3.2. Potenciometría y microscopía electrónica de barrido

Con objeto de estudiar el motivo de la disminución de pendiente en la zona de pseudo-pasiva-

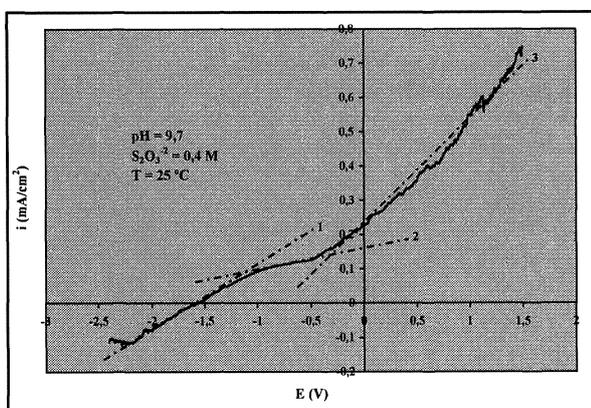


Figura 2. Comportamiento típico del cinc en ambiente tiosulfato.

Figure 2. Typical behavior of zinc in thiosulphate media.

Rev. Metal. Madrid 40 (2004) 101-108

Tabla I. Relaciones lineales para cada curva de polarización obtenida

Table I. Linear expressions for each polarization curve obtained

$[S_2O_3^{2-}]$ M	pH	R^2	Ecuación Lineal
0,05	9,7	0,991	$i = 74,68^* E + 100,834$
		0,998	$i = 20,638^* E + 25,304$
		0,993	$i = 81,328^* E + 79,744$
0,15	9,7	0,998	$i = 0,468^* E + 0,641$
		0,946	$i = 0,110^* E + 0,166$
		0,998	$i = 0,667^* E + 0,607$
0,30	9,7	0,997	$i = 63,616^* E + 74,823$
		0,943	$i = 35,012^* E + 37,842$
		0,997	$i = 119,292^* E + 75,667$
0,40	9,7	0,997	$i = 66,078^* E + 104,026$
		0,974	$i = 25,113^* E + 61,183$
		0,984	$i = 114,703^* E + 88,518$

ción, se realizaron curvas potenciométricas, es decir, curvas i vs tiempo, a potencial constante. Los valores de potencial (-1,23 V y -0,73 V) se obtuvieron a partir de los resultados logrados en las curvas de polarización; el primer valor representa el valor promedio a la cual se inicia el primer cambio de pendiente, es decir, el origen de la zona de pseudo-pasivación, y el segundo término presenta el cambio a la zona de reactivación.

La figura 3 muestra el comportamiento de la densidad de corriente en el tiempo, para una solución de 0,4 M de ($S_2O_3^{2-}$), a pH de 9,7 y 25 °C, para valores de potencial de -1,23 V y -0,73 V. En ambas curvas, la densidad de corriente experimenta una disminución en el tiempo, producto de la posible formación de algún compuesto que actuaría como una barrera al paso de corriente, dificultando de esta forma la disolución activa del cinc. El desplazamiento de las curvas representaría que para un potencial de -1,23 V, la superficie cubierta y la cantidad de sustancia creada es mayor, en comparación al efecto de polarizar con un potencial de -0,73 V.

En la figura 4 se muestra la morfología de la superficie del cinc, posterior a las pruebas potenciométricas, durante 3 h a potencial constante de -1,23 V y el análisis lineal, mediante microsonda

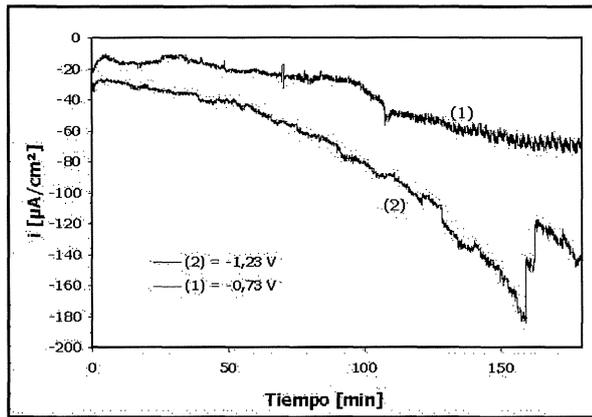


Figura 3. Curvas potenciométricas del cinc a $-1,23$ V y $-0,73$ V. $[S_2O_3^{2-}] = 0,4$ M; pH = 9,7; T = 25 °C; t = 3 h.

Figure 3. Potentiometric curves of zinc to -1.23 V and -0.73 V. $[S_2O_3^{2-}] = 0.4$ M; pH = 9.7; T = 25 °C; t = 3 h.

electrónica, efectuado a una zona de la superficie. Se puede observar que la superficie contiene cinc y azufre, preferencialmente. El contenido de cinc metálico va en aumento hasta lograr su máxima concentración en el centro de la partícula; el comportamiento del azufre, en cambio, es totalmente diferente, disminuyendo a medida que se aleja del extremo de la partícula, siendo prácticamente nulo en el centro de la misma. Esto podría sugerir la formación de algún compuesto superficial formado por ambos elementos, el cual se adhiere a la superficie entorpeciendo la libre disolución del cinc.

De forma similar, la figura 5 muestra la morfología que presentan las partículas de cinc, al ser sometido por espacio de 3 h a un potencial de $-0,73$ V y el análisis lineal realizado sobre esta superficie. En ella se puede observar que prácticamente toda la superficie se encuentra corroída, seguramente debido a que el compuesto formado sobre ella a potenciales inferiores se ha disuelto, posibilitando nuevamente la disolución del cinc. El análisis refleja la presencia nuevamente de cinc y azufre.

Para identificar con mayor exactitud el compuesto sólido que provoca la pasivación superficial del cinc, se realizó una experiencia potenciométrica de 8,6 h de duración, en una solución de 0,4 M de tiosulfato y a pH 9,7, con objeto de generar más masa de estudio. En la figura 6 se pueden apreciar claramente tres zonas: la primera de ellas, desde el tiempo 0 y una densidad de corriente de $-30 \mu A/cm^2$ hasta los 265 min donde se advierte que la densidad disminuye en el tiempo hasta valores de $-160 \mu A/cm^2$, causada por la formación de una capa de producto sólido mal conductor

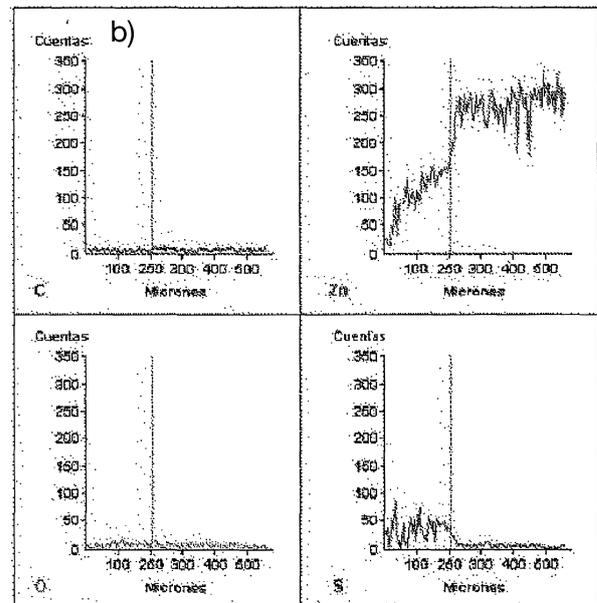
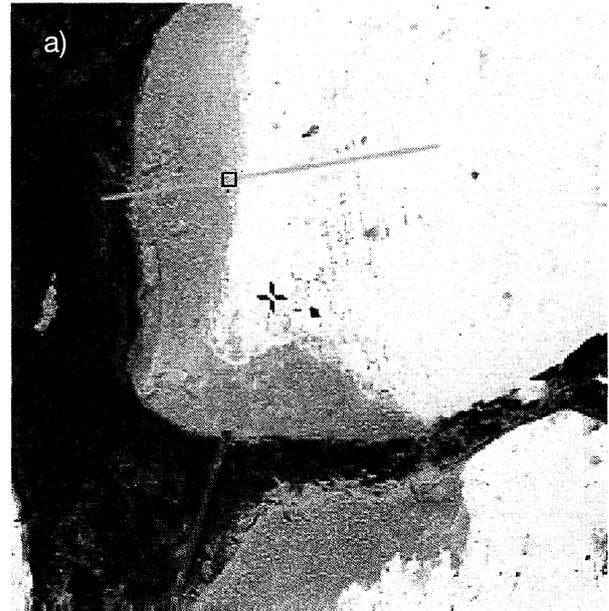


Figura 4. Análisis de las partículas de cinc, después de una polarización a $-1,23$ V. (a) Morfología, (b) Análisis lineal por microsonda electrónica.

Figure 4. Zinc particles analysis after a polarization of -1.23 V. (a) Morphology, (b) Linear analysis by electronic microprobe.

que provoca la pasivación de la superficie del electrodo. Desde los 265 min hasta, alrededor de, los 345 min se presenta un cambio radical en el comportamiento del electrodo, dado que se produce un aumento en la densidad de corriente, llegando a valores de $-80 \mu A/cm^2$ debido a la alteración del compuesto sólido formado, posiblemente

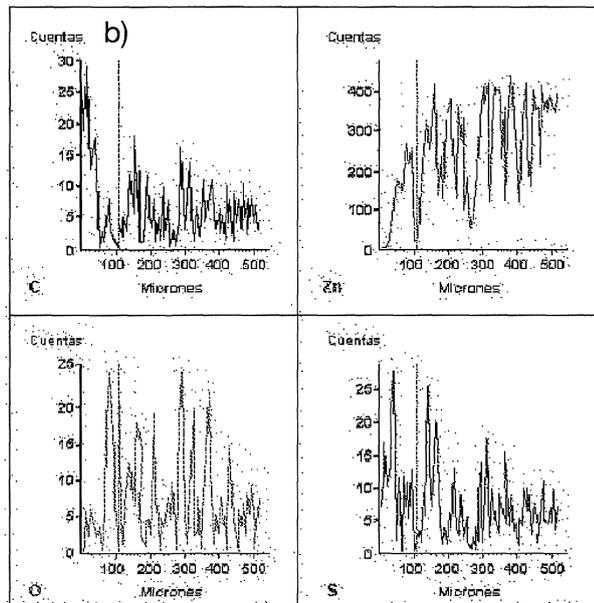
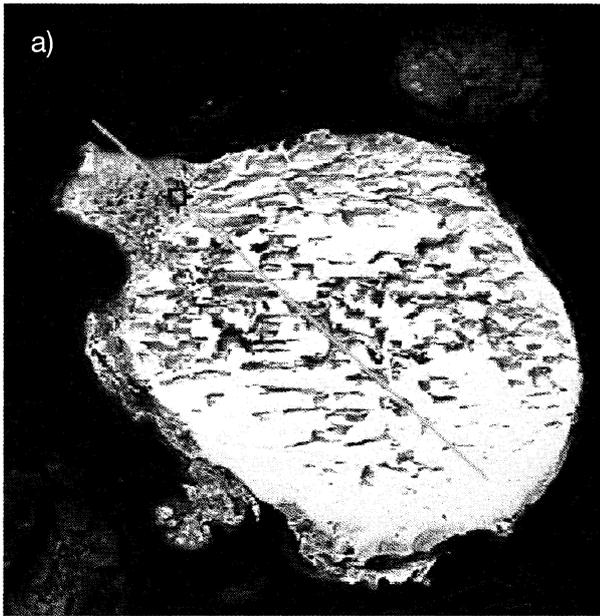


Figura 5. Análisis de las partículas de cinc, después de una polarización a $-0,73$ V. (a) Morfología, (b) Análisis lineal por microsonda electrónica.

Figure 5. Zinc particles analysis after a polarization of -0.73 V. (a) Morphology, (b) Linear analysis by electronic microprobe.

su disolución, generando superficies limpias del metal base lo que produce que la corriente circule sin mayores dificultades. A partir del minuto 345, hasta el final de la prueba, 516 min, la densidad de corriente presenta un leve pero constante aumento hasta llegar a los $-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, causado posiblemente por la constante creación y disolución del compuesto sólido formado.

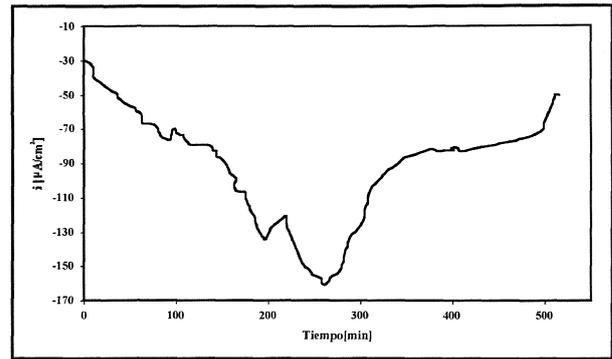


Figura 6. Curva potenciométrica del cinc a $-1,23$ V. $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,4$ M; pH = 9,7; T = 25 °C; t = 8,6 h.

Figure 6. Potentiometric curve of zinc to -1.23 V. $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.4$ M; pH = 9.7; T = 25 °C; t = 8.6 h.

Tabla II. Análisis composicional del sólido formado luego de 8,6 h

Table II. Compositional analysis for the solid formed after 8,6 h

Elementos	% atómico	% en peso	% Error
S	50,3	33,5	$\pm 0,4$
Zn	48,4	65,8	$\pm 1,4$
Si	1,3	0,7	$\pm 0,1$

La figura 7 muestra la morfología final de la superficie luego de la experiencia anteriormente descrita y el análisis lineal correspondiente. Es posible observar la superficie cubierta por un compuesto sólido y además, presentando irregularidades superficiales, indicando cierto grado de disolución del compuesto. El análisis lineal señala la presencia preferencial de cinc y azufre, sugiriendo nuevamente la formación de un compuesto que actúa como una barrera a la disolución del cinc. En la figura 8 se presenta el respectivo diagrama EDS del material de la superficie, mientras que en la Tabla II se muestra el resultado del análisis composicional. El principal elemento presente es el Zn = 66 %, seguido por el S = 33,5 %, y una cantidad muy pequeña de Si. Estas cantidades coinciden con los valores estequiométricos del cinc y azufre en el compuesto ZnS, (Z = 67,09 % y S = 32,91 %).

La figura 9 presenta el diagrama E – pH para el sistema Zn-S-H₂O. En ella, se muestra la formación de Zn²⁺ en ambientes ácidos y la formación de hidróxidos y sulfuros de zinc en ambientes alcalinos. De esta manera, la formación de ZnS podría obedecer a la siguiente secuencia de reacciones:

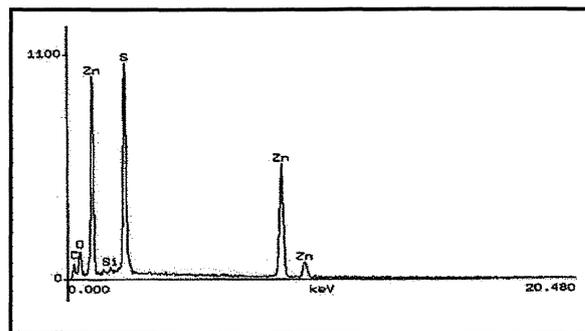
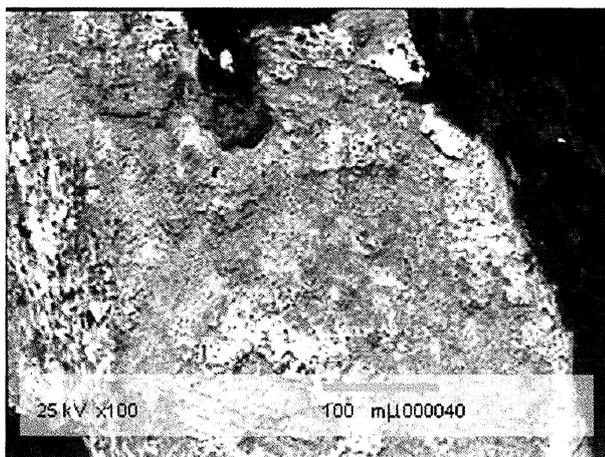


Figura 8. Diagrama EDS para el sólido formado luego de 8,6 h.

Figure 8. EDS Diagram for the solid formed after 8.6 h.

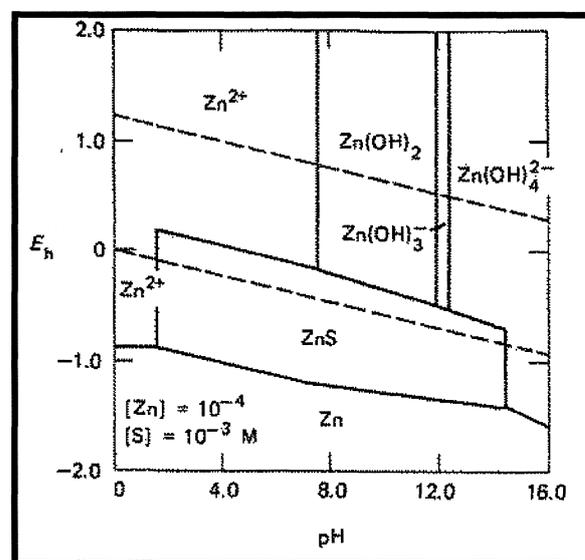
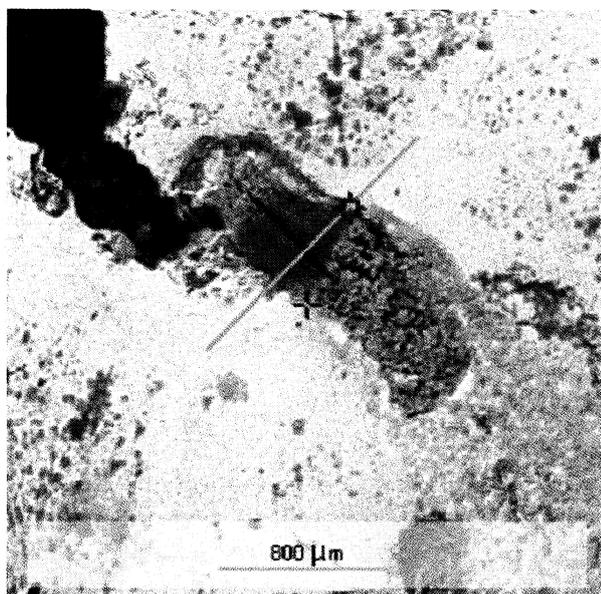


Figura 9. Diagrama de Pourbaix para el sistema Zn-S-H₂O a 25 °C.

Figure 9. Pourbaix Diagram for Zn-S-H₂O system to 25 °C.

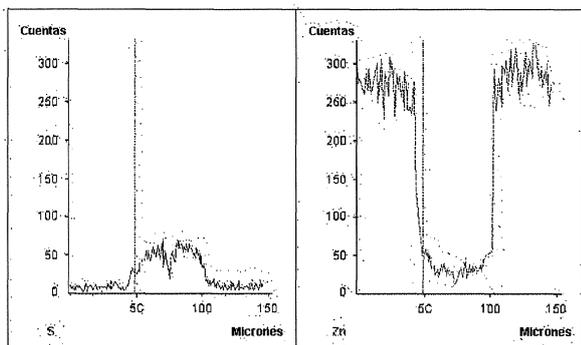
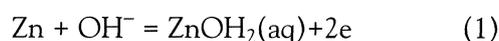


Figura 7. Análisis de las partículas de cinc, después de una polarización a -1,23 V, durante 8,6 h. (a) Morfología, (b) Zona analizada, (c) análisis lineal por microsonda electrónica.

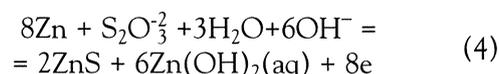
Figure 7. Zinc particles analysis after a polarization of -1.23 V, during 8.6 h. (a) Morphology, (b) analyzed area, (c) Linear analysis by electronic microprobe.



Al respecto, el HS⁻ se forma por la reducción del S₂O₃²⁻ existente en el medio:



Con lo cual, la reacción global para la oxidación anódica del cinc en medio tiosulfato sería:



Lo anterior se ratifica de acuerdo a los diagramas de especiación de la figura 10, los que señalan que en las condiciones estudiadas el ZnS sería la especie predominante, hecho que se indica a través de la línea segmentada tanto para el pH = 9,7 como para un potencial de -1,23 V.

Por otra parte, la reactivación de la superficie del cinc pudiera deberse a que la capa de ZnS formada se disuelve, posibilitando nuevamente la disolución normal del cinc. Esta disolución pudiera llevarse a cabo mediante la reacción:

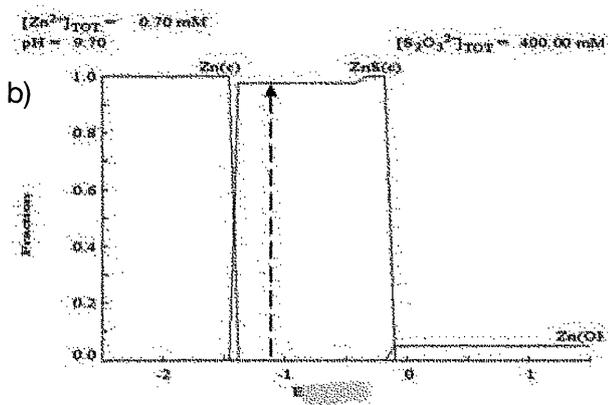
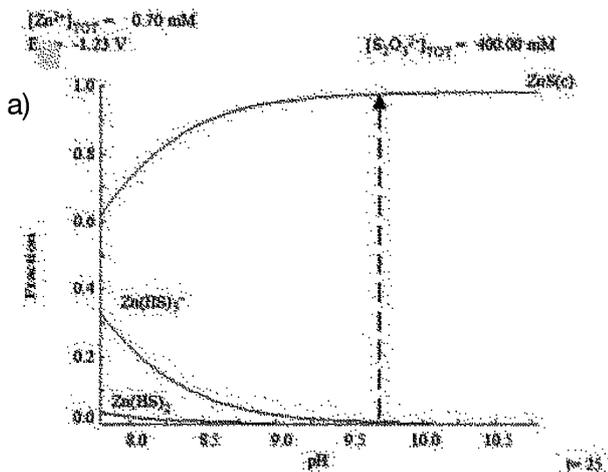
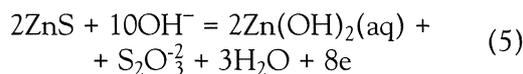


Figura 10. Diagramas de especiación para el sistema estudiado. (a) pH = 9,7; (b) E = -1,23 V.

Figure 10. Speciation diagrams for the studied system. (a) pH = 9.7; (b) E = -1.23 V.

Rev. Metal. Madrid 40 (2004) 101-108

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes que se obtuvieron de este estudio son:

- El comportamiento anódico del cinc en medio tiosulfato puede ser descrito en tres etapas: una primera etapa, donde la densidad de corriente aumenta en forma constante a medida que el potencial es más positivo; una segunda etapa, relacionada con la formación de un compuesto sólido, que produce una disminución en la densidad de corriente y, finalmente, una tercera etapa, donde se produce una reactivación de la superficie del electrodo.
- Independiente de la concentración de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y pH de la solución, siempre existirá, para las condiciones estudiadas, formación de sólido en la superficie del electrodo.
- El sólido generado corresponde a ZnS y se origina por la reacción entre el $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ y el HS^- presente en las inmediaciones del electrodo.
- Para potenciales mayores ($> -0,73$ V), la superficie del electrodo se reactivará, producto de la reactividad que presenta el ZnS con ciertos iones que forman parte del electrolito soporte (OH^-), generando $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos por el patrocinio recibido de la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica a través del proyecto FONDECYT 1020017.

REFERENCIAS

- [1] P. L. BREUER y M. I. JEFFREY, *Miner. Eng.* 16 (2003) 21-30.
- [2] A. GROSSE, G. DICINOSKI, M. SHAW y P. HADDAD, *Hydrometallurgy* 69 (2003) 1-21.
- [3] P. NAVARRO, C. VARGAS, A. VILLARROEL y F. J. ALGUACIL, *Hydrometallurgy* 65 (2002) 37-42.
- [4] M. G. AYLMOORE y D. M. MUIR, *Miner. Eng.* 14 (2001) 135-174.
- [5] F. J. ALGUACIL, *Rev. Metal.* Madrid 38 (2002) 205-209.
- [6] F. J. ALGUACIL y M. ALONSO, *Rev. Metal.* Madrid 38 (2002) 263-269.
- [7] F. J. ALGUACIL, A. G. COEDO, T. DORADO e I. PADILLA, *Rev. Metal.* Madrid 38 (2002) 306-311.
- [8] F. J. ALGUACIL, *Rev. Metal.* Madrid 38 (2002) 348-352.

- [9] O. HERREROS, G. FUENTES, R. QUIROZ y J. VIÑALS, *Rev. Metal.* Madrid 39 (2003) 90-98.
- [10] F.J. ALGUACIL, *Rev. Metal.* Madrid 39 (2003) 205-209.
- [11] J. MARSDEN y I. HOUSE, *The Chemistry of Gold Extraction*, Ellis Horwood Limited, England, 1992, pp. 399-400.
- [12] R. RAVAGLIA y O. BARBOSA-FILHO, *Proc. XXI Int. Miner. Process. Congr.*, Volume A, Roma, Italia, 2000, pp. 41-47.
- [13] R. ÁLVAREZ, Tesis de grado, Universidad de Santiago de Chile, 2002.
- [14] P. NAVARRO, R. ÁLVAREZ, C. VARGAS y F. J. ALGUACIL, *Miner. Eng.* 17 (2004) 825-831.