

**ELECTROOXIDACIÓN DE TIUREA SOBRE ELECTRODOS DE PLATINO, TITANIO,
GRAFITO, Y ACERO Y SU APLICACIÓN EN LA EXTRACCIÓN DE ORO**



CARMEN LUCIA LÓPEZ SOLIS

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2016**

**ELECTROOXIDACIÓN DE TIOUREA SOBRE ELECTRODOS DE PLATINO, TITANIO,
GRAFITO, Y ACERO Y SU APLICACIÓN EN LA EXTRACCIÓN DE ORO**

Trabajo de grado presentado como
requisito parcial para optar al título de Químico

CARMEN LUCIA LÓPEZ SOLIS

Director:

Dr. GERMÁN CUERVO OCHOA

Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos
Departamento de Química
Universidad del Cauca

Asesor:

Dra. TANIA MILENA GUTIÉRREZ

Grupo de Investigación de Procesos Electroquímicos
Departamento de Química
Universidad del Cauca

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2016**

Nota de aceptación

Director: _____

Germán Cuervo Ochoa, Ph.D.

Jurado: _____

Johnny Vilard Gutiérrez Portilla, Ph.D.

Jurado: _____

Diana María Chito Trujillo, Ph.D.

Fecha de sustentación: Popayán, 13 de septiembre de 2016

*A mi madre María del Carmen Solís,
su amor y apoyo incondicional me han
sacado a flote ante toda adversidad.*

AGRADECIMIENTOS.

A Dios por ponerme en este camino, por la bonita oportunidad de culminar esta etapa de mi vida, llena de aprendizaje no solo académico sino para la vida misma, por levantarme y dirigirme hacia la luz cuando todo se tronaba oscuro.

A mi Madre María del Carmen Solis, por ser mi sustento, porque su infinito amor ha sido mi alivio y mi paz, por enseñarme que los “NO” que recibes no te tumban te hacen más fuerte, por darme un mundo mejor y apoyar cada uno de mis pasos.

A mis tíos, Omar y Deya por darme un lugar donde vivir, porque no solo abrieron las puertas de su hogar sino las de su corazón, por todos sus cuidados y enseñanzas. A mis hermanos Javier, Alberto e Isabela por su compañía, por las risas y abrazos cargados de tanto amor y por ser mi mayor motivación para seguir construyendo sueños.

Al profesor Germán Cuervo Ochoa, mi director y guía en este camino, por toda su paciencia y dedicación a este trabajo, por creer en mi e impulsarme a crecer como profesional, porque no solo recibí conocimientos del mundo de la electroquímica, recibí los mejores consejos para entender que lo que se hace con el corazón no falla, que la mediocridad no hace parte de esta labor, que uno no se rinde a la primera y que la paciencia es fundamental para entender y conocer el comportamiento de un sistema. A la profesora Tania Milena Gutiérrez, por asesorar y darme una visión más clara del trabajo en grupo.

A Julio Cesar Tobar Rengifo, por ser el compañero ideal, que ha vivido este sueño conmigo, y ha sido testigo de cada uno de mis fracasos y triunfos teniendo siempre la mejor actitud para ayudarme a enfrentar los retos que cada día se nos imponen. Gracias por comprender y respetar mi dedicación a este trabajo.

Gracias a todos los profesores del departamento de Química, por construir en nosotros un espíritu investigador. Gracias a la profesora Olga Lucía Hoyos y al profesor Jaime Martín Franco por las oportunidades de trabajo. Un agradecimiento especial al profesor Johnny Vilard Gutiérrez por su valiosa colaboración en la consecución de elementos para realizar parte importante de este trabajo.

Gracias a la Unidad de Análisis industriales por el espacio que me fue otorgado para desarrollar parte de mi trabajo y a mi grupo de investigación Gipel, porque encontré el mejor lugar para hacer realidad este sueño. Un agradecimiento especial a Hernán Astudillo por el diseño del circuito utilizado.

Gracias a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Cauca por el apoyo para realizar esta investigación bajo el proyecto “Estudio de tiourea como extractor de oro en reemplazo de mercurio” ID.4374

Gracias a todas las personas que me acompañaron en este camino, a los que llegaron y a los que ya se fueron, por el tiempo compartido y las experiencias vividas, porque de todos aprendí.

TABLA DE CONTENIDO

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	3
2.1 ORO	3
2.2 MINERÍA EN COLOMBIA.....	3
2.3 PROCESOS TRADICIONALES DE EXTRACCIÓN DE ORO.....	4
2.4 CONTAMINACIÓN POR LA MINERÍA	5
2.5 TIOUREA	6
2.5.1 Características físicas y químicas	6
2.5.2 Toxicidad	6
2.5.3 Biodegradabilidad	7
2.5.4 Tiourea como lixiviante.	7
2.6 VOLTAMPEROMETRIA	8
2.6.1. Voltamperometría cíclica.....	9
3. OBJETIVOS	10
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	10
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	10
4. METODOLOGÍA	11
4.1. REACTIVOS, EQUIPO Y MATERIALES	11
4.1.1. Reactivos	11
4.1.2 Materiales y equipos	11
4.2.1 CONVERSIÓN DE TIOUREA A DISULFURO DE FORMAMIDINA	12
4.2.1.1 Oxidación química de tiourea con el ion hipoclorito y hierro (III).....	13
4.2.2.1 Efecto del potencial de oxidación	14
4.2.2.2 Efecto del pH	14
4.2.3.1 Estudio del complejo entre oro y tiourea	14
4.2.3.2 Electrodeposición.....	15
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	16
5.1 CONVERSIÓN DE TIOUREA A DISULFURO DE FORMAMIDINA	16
5.1.1 Oxidación química de tiourea con el ion hipoclorito y hierro (III).....	19
5.2 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA TIOUREA. 26	
5.2.1 Efecto del potencial de oxidación	29
5.2.2 Efecto del pH	30

5.3 RECUPERACIÓN DE ORO A PARTIR DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE	31
5.3.1 Estudio del complejo entre oro y tiourea	32
5.3.2 Electrodeposición.....	36
5.4 EVALUACIÓN DE LAS POSIBLES INTERFERENCIAS	37
6. CONCLUSIONES	41
7. RECOMENDACIONES.....	42
8. BIBLIOGRAFÍA.....	43

LISTA DE ACRÓNIMOS

TU	Tiourea
DSF	Disulfuro de formamidina
TU/DSF	Relación tiourea disulfuro de formamidina
TU-Au	Complejo tiourea oro
Fe ³⁺	Ion hierro (III)
ClO ⁻	Ion hipoclorito
V	Voltios
mV	Milivoltios
mA	Miliamperios
M	Molar
mM	Milimolar
F	Formal
s	Segundos
mL	Militros
°C	Grados celsius
VC	Voltamperometría cíclica
E ^o	Potencial
K	Quilate
t	Toneladas
mg	Miligramos
g	Gramos
m ³	Metros cúbicos
ha	Hectárea
Pa	Pascales
Koc	Coefficiente de adsorción
Pt	Platino
Ti	Titanio
Gr	Grafito

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la Tiourea	6
Figura 2. Señal de excitación en Voltamperometría Cíclica.....	9
Figura 3. Porcentaje de TU oxidada y de productos generados durante dos horas de oxidación electroquímica con una corriente de 10 mA y diferentes pares electródicos	19
Figura 4. Porcentaje de TU oxidada y de productos generados durante dos horas de oxidación electroquímica con una corriente de 10 mA, con pares electródicos y en compartimientos separados.	19
Figura 5. Resultados del diseño experimental para el % de oxidación con Fe^{3+} e ClO^- . A y B) Diagrama de Pareto. C y D) Superficie de respuesta con contorno. E y F) Gráficos de interacción de efectos.	21
Figura 6. Resultados del diseño experimental para el % de DSF generado con Fe^{3+} e ClO^- A y B) Diagrama de Pareto. C y D) Superficie de respuesta con contorno. E y F) Grafico de interacción de efectos.	23
Figura 7. Resultados del diseño experimental para el % de azufre producido con Fe^{3+} e ClO^- . A y B) Diagrama de Pareto. C y D) Superficie de respuesta con contorno. E y F) Grafico de interacción de efectos.	25
Figura 8. Comportamiento Electroquímico sobre electrodo de carbón vítreo de A) TU 6mM en blanco y B) Blanco de celda. Velocidad de barrido 28.6mV/s.....	27
Figura 9. Comportamiento electroquímico de TU sobre electrodo de carbón vítreo a diferentes tiempos de reacción. A) De 0 a 4 horas y B) De 4 a 7 horas. Velocidad de barrido 28.6 mV/s.....	27
Figura 10. Voltamperograma cíclico de DSF 5 mM en H_2SO_4 0.03 F y KCl 0.5 M. Velocidad de barrido 28.6 mV/s	28
Figura 11. Comportamiento electroquímico de TU luego de la oxidación a diferentes valores de potencial aplicado. Tiempo de oxidación 1.0 hora. Velocidad de barrido 28.6 mV/s. Sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + H_2SO_4 0.03 M	29
Figura 12. Comportamiento electroquímico de TU a diferentes valores de pH, después del proceso de oxidación electroquímica durante dos horas a potencial de 2.5 V. Velocidad de barrido 28.6 mV/s.....	30
Figura 13. Comportamiento electroquímico de solución de TU electrooxidada en contacto con oro por diferentes tiempos de lixiviación. Velocidad de barrido 28.6 mV/s. sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + H_2SO_4 0.03 M.....	31
Figura 14. Comportamiento electroquímico de oro en blanco (0.5 M KCl + 0.03 M H_2SO_4). Velocidad de barrido 28.6 mV/s. Sobre un electrodo de carbono vítreo.	32
Figura 15. Voltamperogramas cíclicos TU 6 mM + DSF 0.6 mM con diferentes cantidades de oro. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + H_2SO_4 0.03 M.....	33
Figura 16. Voltamperogramas cíclicos de DSF 6 mM + Au en diferentes concentraciones. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + 0.03 M H_2SO_4	34
Figura 17. Voltamperogramas cíclicos de TU 6mM + Au en diferentes concentraciones. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + 0.03 M H_2SO_4	35

Figura 18. Voltamperogramas cíclicos de TU electrooxidada con oro en dos concentraciones, 2% y 10% respecto a la concentración de la TU. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + H ₂ SO ₄ 0.03 M.....	35
Figura 19. Voltamperogramas cíclicos de la solución de lixiviación después de la electrodeposición. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M+ H ₂ SO ₄ 0.03 M.....	37
Figura 20. Comportamiento electroquímico de cobre en blanco. Velocidad de barrido 28.6 mV/s. Sobre un electrodo de carbono vítreo.	38
Figura 21. Voltamperogramas cíclicos TU 6 mM + DSF 0.6 mM + Au 0.4 mM con Cu en 0.1mM, 0.4 mM, 0.8 mM. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M	39
Figura 22. Voltamperogramas cíclicos TU 6 mM + 0.6 mM DSF + 0.4 mM Au con: A) Zn ²⁺ 0.1 mM, 0.4 mM, 0.8 mM. B) Fe ²⁺ 0.1 mM, 0.4 mM, 0.8 mM. C) Pb ²⁺ 0.1mM y 0.4 mM. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M.....	40

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactividad de cada material en el medio de reacción	16
Tabla 2. Experimentos más representativos de electrooxidación con pares electródicos del mismo material, diferente material, en uno y dos compartimientos.	18
Tabla 3. Porcentaje de oro recuperado a partir de solución de lixiviación	36

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. Circuito de baja potencia ultra-sencillo regulador de corriente	-1-
ANEXO 2. Sistema de oxidación con corriente y potencial fijos.....	-1-
ANEXO 3. Método analítico para cuantificación de tiourea	-2-
ANEXO 4. Celda de electrooxidación.	- 4 -
ANEXO 5. Diseño experimental	-4-
ANEXO 6. Celda del polarógrafo	-5-
ANEXO 7. Oxidación con los pares electródicos, para ver su reactividad, en cuanto a la formación de azufre.....	-5-
ANEXO 8. Tablas ANOVA del diseño experimental para la oxidación con hierro (III) e hipoclorito.....	-6-
ANEXO 9. Comportamiento del complejo entre TU y oro.....	-9-
ANEXO 10. Electrodeposición de oro.....	-10-

RESUMEN

Colombia posee un recurso potencial geológico minero, que hace posible la explotación de una amplia variedad de productos mineros de importancia económica. Dado el aumento que ha tenido la actividad minera en los últimos años en nuestro país e igualmente la necesidad de adaptarse a la legislación, es necesario contar con alternativas atractivas tanto económica como sanitaria y ambientalmente que favorezcan su desarrollo. Una de las alternativas más estudiadas en las últimas décadas ha sido el uso de sustancias azufradas, especialmente la tiourea (TU), para el acomplejamiento y extracción de oro en reemplazo de mercurio y cianuro [1]. La TU es menos tóxica, y se han reportado altos rendimientos a nivel de laboratorio en cuanto a la extracción y recuperación de oro. Sin embargo, el uso de TU debe hacerse en condiciones experimentales apropiadas, ya que se requiere de la presencia de un oxidante que puede ser de naturaleza química u obtenerse a partir de la oxidación parcial de la TU para formar el disulfuro de formamidina (DSF), para lo cual se necesita un control estricto, ya que la TU se descomponen irreversiblemente a cianamidas y azufre elemental, volviendo antieconómico el proceso [2].

En este trabajo, se determinó el comportamiento electroquímico de la TU por medio de voltamperometría cíclica (VC) y se llevó a cabo la electrooxidación con electrodos de diferentes materiales, como platino (Pt), titanio (Ti), acero y grafito (Gr) con el fin de obtener el DSF en la proporción adecuada para lograr la formación del complejo tiourea – oro (TU-Au). Con el fin de evaluar la eficiencia de la electrooxidación, se hizo la oxidación química, utilizando como oxidantes el ion Fe^{3+} y el ion hipoclorito (ClO^-) con los cuales se obtuvo un alto porcentaje de oxidación de la TU, pero no es posible controlar la reacción hasta el DSF, ya que se aprecia gran cantidad de azufre. Por tanto, se ve en el proceso electroquímico una alternativa más viable para la generación del DSF. Con los resultados obtenidos se encontró que la mejor forma de llevar a cabo la electrooxidación es en una celda de dos compartimientos, con ánodo de Pt y cátodo de Ti, con un potencial de 1.85 V y una densidad de corriente de 10 mA por 150 minutos, para obtener 3.5% de DSF, que es una cantidad suficiente para lograr la disolución del oro con la TU.

También se evaluó el efecto de los iones Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} y Cu^{2+} sobre el sistema TU-Au, encontrando que solo el cobre tiene influencia marcada sobre este complejo.

Palabras claves: tiourea, disulfuro de formamidina, oro, extracción, electrooxidación, voltamperometría cíclica

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El mercurio y el cianuro se han utilizado en la extracción y recuperación de oro y sus metales asociados, en la mayoría de los casos sin tener en cuenta las condiciones mínimas de seguridad para su uso y aplicación, que generan impactos ambientales desastrosos en el aire, agua y suelo que ponen en riesgo la salud de las personas expuestas a dichas sustancias. Según información del Programa de Producción Más Limpia, del Ministerio de Medio Ambiente, indica que, en el Chocó, se contaminan las fuentes hídricas con cerca de dos toneladas de mercurio al año y que al menos 19 ríos en 5 departamentos han sufrido contaminación con mercurio, y en consecuencia sus pobladores presentan los niveles más altos de concentración de mercurio en sus cuerpos. En una investigación adelantada en Santander de Quilichao, Suárez y Buenos Aires, municipios del Cauca, la Fiscalía comprobó que en este sitio se usó mercurio y cianuro para separar el oro, contaminando fuentes hídricas primarias, al igual que el río Cauca, que las recibe [3].

Dado el aumento que ha tenido la actividad minera en los últimos años en nuestro país e igualmente la necesidad de adaptarse a la legislación recientemente aprobada, es necesario contar con alternativas atractivas tanto económica como sanitaria y ambientalmente para que sean aplicadas por las empresas del sector aurífero. De esta manera se hace muy importante y necesario contribuir por medio de la investigación con alternativas menos contaminantes y de igual manera competitivas en cuanto a costos y rendimientos. Porque no se trata de suspender una actividad que económicamente es viable para el país por su riqueza en minerales, sino de hacerla de una mejor manera.

En reemplazo a las sustancias tóxicas que se utilizan para la extracción de oro, se ha propuesto el uso de sustancias azufradas como la tiourea. Esto fue propuesto por primera vez por Plaskin et al. (1941) [1] y presenta ventajas en cuanto a la toxicidad y la sensibilidad frente a metales como Pb, Cu y Zn. Las condiciones de trabajo involucran la oxidación de una fracción de la tiourea, esta oxidación se realiza por reacción química pero también electroquímicamente mediante la aplicación de un potencial eléctrico. Para recuperar el oro de estas soluciones de lixiviación se han estudiado varias técnicas, pero la electrodeposición es la técnica de interés en este trabajo [2].

Este proyecto se ocupa de estudiar el comportamiento electroquímico de la tiourea sobre diferentes materiales empleados como electrodos, determinando en cada caso los valores de tiempo y corriente para controlar la relación entre tiourea y disulfuro de formamidina con el fin de obtener los mejores resultados en la extracción de oro. Y el efecto de iones interferentes sobre el porcentaje de reacción de la tiourea con el oro.

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1 ORO

El oro es un elemento químico de número atómico 79, que está ubicado en el grupo 11 de la tabla periódica. Su símbolo es Au (del latín *aurum* que se refiere “al resplandor”, “brillante amanecer”). Tiene estados de oxidación 1+ y 3+. Es un metal de transición blando, brillante, amarillo, pesado, maleable, dúctil, muy denso, con un alto punto de fusión y una alta afinidad electrónica. Es considerado como el metal más maleable y dúctil que se conoce, ya que una onza (31,10 g) de oro puede moldearse en una lámina que ocupe un espacio de 28 m². Presenta una alta resistencia a la mayoría de agentes corrosivos como a la alteración química por parte del calor y la humedad. Reacciona con el mercurio, el agua regia y el cianuro y puede ser sensible a productos que contienen cloro, como la lejía. El oro puro o de 24 K es demasiado blando para ser usado y por lo general se hace necesario aumentar su dureza aleándolo con otros metales, los más comunes son el cobre y la plata y esto hace que presente diferentes tonos de color o matices.

El oro es uno de los metales tradicionalmente empleados para acuñar monedas, se utiliza ampliamente en la joyería y en gran parte de la industria electrónica por las características especiales que presenta, como la resistencia a la corrosión, a la oxidación y su alta conductividad eléctrica. Por esto es habitual su uso como capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una conexión de baja resistencia.

Normalmente el oro se encuentra en vetas, en depósitos de cobre porfírico, placeres (concentración gravitacional de minerales pesados por fluidos en movimiento) y en menor escala en el agua del mar. Las vetas están incrustadas en las rocas, mientras que los depósitos de placeres están constituidos por partículas llamadas pepitas (independientemente de su tamaño). Estas pepitas son separadas, lavadas y cargadas desde las vetas por aguas superficiales. El oro está ampliamente distribuido. Su concentración es aproximadamente 4 mg/ton en la corteza terrestre y 0,01 mg/m³ en el mar. En muchas minas alrededor del mundo, el oro se obtiene de minerales que contienen entre 0,5 y 13,7 g/ton de roca, de los cuales se recupera por métodos físicos y químicos [4].

2.2 MINERÍA EN COLOMBIA

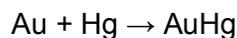
Por el aumento de la minería en Colombia, y según autores expertos en el tema [4], la minería debe considerarse como un macro-sistema y no como un sector individual, debido a la gran variedad de impactos determinantes generados, que van desde el ámbito de los derechos fundamentales hasta el de los intereses del Estado en la participación de la renta minera (a través de impuestos, regalías, recuperación de costos, etc.), pasando por los ámbitos medioambiental, geofísico, económico y social, a nivel territorial y nacional.

El incremento de actividades mineras en gran parte del territorio nacional, se refleja en la proliferación de títulos mineros. A finales de diciembre de 2012, en Colombia habían sido suscritos 9400 títulos mineros, cubriendo 5,6 millones hectáreas (ha). De estos, 3760 están en explotación y abarcan cerca de 2,1 millones ha, un área cercana al 1,8% del territorio nacional. En la actualidad, existen más de diecinueve mil solicitudes mineras por resolver, y se puede afirmar que en el país las áreas con interés minero abarcan cerca de cuarenta (40) millones de hectáreas de las ciento catorce (114) millones de hectáreas que conforman el territorio continental. La perspectiva minera sobre los territorios con base en los datos del Catastro Minero Colombiano efectuado por el Ministerio de Minas y Energía - MME, establece que los títulos mineros para explotación de oro constituyen el 43% del total. Estos datos van acorde con la visión “Colombia País Minero 2019”, en donde los objetivos de política son duplicar la exportación de carbón y cuadruplicar la de oro [5].

Es importante tener en cuenta que aunque actualmente la cantidad de oro extraída del subsuelo es baja comparada con los grandes productores mundiales, Colombia tiene en lista de espera varios proyectos para su entrada en funcionamiento si llegaran a cumplir con todos los requisitos exigidos por ley, que convertirían al país en un importante productor mundial de oro, con las consecuentes implicaciones sobre la contaminación del medioambiente, y sus impactos de naturaleza global y transgeneracional [5 y 6].

2.3 PROCESOS TRADICIONALES DE EXTRACCIÓN DE ORO

Principalmente se han usado dos procesos para la extracción del oro, el primero es la amalgamación, que consiste en adicionar mercurio líquido al material mineral con el fin de formar una aleación llamada amalgama entre este metal y el oro, la cual se genera por la gran afinidad que existe entre los dos metales. Este proceso presenta la siguiente reacción:



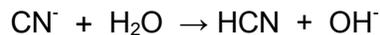
Luego de formada la amalgama, los mineros realizan un tratamiento térmico, calentando por encima de los 350 °C con el fin de separar los dos metales, liberando grandes cantidades de mercurio en estado gaseoso en una concentración tóxica que oscila entre los 192 y 679 µg/m³ de aire, cuando el máximo permitido es de 0,025 µg/m³ [7]; de esa forma, el mercurio puede esparcirse rápidamente en el medio circundante y generar contaminación del aire, suelo y agua simultáneamente. Algunos procedimientos emplean sistemas cerrados para evitar la pérdida de mercurio; sin embargo, debido a la volatilidad del metal, es prácticamente imposible evitar las pérdidas continuas.

La otra metodología empleada, consiste en la disolución del material mineral extraído de la mina con un agente lixiviante. El proceso consiste en adicionar cianuro de sodio sobre el material mineral dispuesto en forma de pila de varias toneladas, o bien en un sistema de laguna o en tanques. El proceso continúa con el burbujeo de oxígeno con el fin de realizar la oxidación del metal hasta Au¹⁺, el cual forma un complejo con el ion cianuro [8]. El proceso se representa con la siguiente reacción:



Esto es posible debido a que las soluciones de cianuro alcalino tienen preferencia por los metales valiosos y no por los elementos secundarios, no valiosos. Esta propiedad de las soluciones de cianuro se llama “acción selectiva” [9].

Posteriormente por cementación con zinc o por absorción con carbón activado se logra la separación y la obtención del oro. Esta metodología debe realizarse a valores de pH por encima de 10, debido a que a valores menores se genera el ácido cianhídrico, que es una sustancia extremadamente tóxica para el ser humano y para muchos seres vivos. La dosis letal para un ser humano es de 2,3 mg/kg de peso. La generación de HCN se presenta también por hidrólisis del ion cianuro a valores de pH menores de 10, según se muestra en la ecuación siguiente:



Este sistema es muy práctico y permite procesar grandes cantidades de mineral, pero exige un prolongado tiempo de lixiviación y la eficacia de la extracción de oro está entre 50 y 75%. Además, el uso de cianuro implica una seria problemática en cuanto a su alta toxicidad, y muestra limitaciones respecto a minerales refractarios los cuales normalmente son sometidos a pre-tratamientos muy costosos [8].

2.4 CONTAMINACIÓN POR LA MINERÍA

La contaminación con mercurio usado casi en su totalidad por minería ilegal o informal hace que los vertimientos a los ríos ubiquen a Colombia entre los tres países más contaminados por este reactivo. Las emisiones al aire en Segovia (Antioquia) son las de peor densidad entre las medidas en todo el mundo y en el país se emiten 180 toneladas de mercurio al aire [10]. Lo anterior conlleva una problemática de salud pública y seguridad alimentaria, dado que prácticamente la totalidad de los peces y buena parte de los cultivos han mostrado contenidos variables de mercurio. De esta manera, la importante contaminación generada por actividades extractivas se ha convertido en una amenaza para la salud humana, los ecosistemas y la calidad del agua y de los suelos. Es por esto que se hace necesario la adopción de un régimen de “minimización del daño global y local” [11] encontrando la mejor manera de unir conceptos de costo beneficio en términos científicos y económicos sobre su impacto económico, social, y el aprovechamiento de recursos potencialmente favorables para el desarrollo del país.

La otra forma de contaminación por parte de la minería, es el uso de cianuro, ya que se usa para la extracción de oro por lixiviación. Por lo general, el oro que no es obtenido por la amalgamación con mercurio, es recuperado por métodos electroquímicos en piscinas de cianuración. En este caso, el riesgo principal se asocia con la pérdida de permeabilidad de las piscinas, lo cual puede conducir a liberación de cianuro, con la consecuente afectación, y muerte probable de la biota presente en las fuentes de agua receptoras. Es cierto que se proponen numerosos métodos para la detoxificación del cianuro, pero cada tratamiento puede generar nuevos desechos y algunos de ellos (clorinación, ozono, peróxido de hidrógeno) son tóxicos para bacterias y otras formas de vida. De acuerdo a diversas investigaciones, no existe un método químico que resuelva desde el punto de vista técnico (degradación de todas las formas cianuradas) y en forma económica, el problema de los residuos cianurados resultantes de la industria minera [12].

De esta manera se puede ver como las formas más comunes de extraer oro están provocando graves problemas ambientales y sociales. Teniendo en cuenta esta problemática, el gobierno nacional promulgó la Ley 1658 del 15 de julio de 2013 que en su artículo 3, decreta las medidas necesarias para reducir y eliminar, el uso de mercurio en las diferentes actividades industriales del país [13]. Adicionalmente, en el decreto número 2261 de 2012, en el artículo 9 se anuncia el control al transporte y almacenamiento de insumos químicos que puedan ser utilizados en actividades de minería, especialmente mercurio, cianuro y arsénico.

Es por esto que se hace necesario el estudio de nuevas alternativas para la extracción de oro, con sustancias menos tóxicas y competitivas en cuanto a rendimientos de extracción, como es el caso de la tiourea.

2.5 TIOUREA

2.5.1 Características físicas y químicas

La tiourea es un compuesto organosulfurado, es un sólido blanco, sin olor, y cristaliza en una estructura bipiramidal rómbica con cuatro moléculas por celda unidad. La tiourea es soluble en disolventes polares próticos y apróticos e insoluble en los no polares. Presenta un punto de fusión de 180-182 °C. Según la ley Henry, tiene una constante baja en el rango de $5,58 \times 10^{-9}$ - $8,44 \times 10^{-9}$ Pa m³/mol, lo que indica que la tiourea no se volatiliza desde soluciones acuosas.

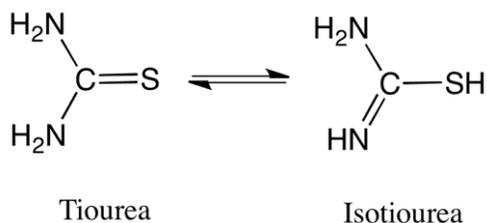


Figura 1. Estructura de la Tiourea

Tiene tres grupos funcionales: amino, imino, y tiol. Presenta una máxima absorbancia en UV a 238 nm en agua a pH 7,4 [14].

La tiourea tiene varias aplicaciones en la industria química y metalúrgica, por ejemplo, puede ser usada con eficiencia como aditivo orgánico a fin de mejorar las cualidades del cobre durante su refinación electrolítica, se emplea en procesos de obtención de algunos fármacos y pesticidas, en la producción y modificación de auxiliares textiles y teñido, en resinas y colorantes, en la lixiviación de minerales [15], entre otras aplicaciones. Se presume que tiene actividad cancerígena, aunque los estudios al respecto en humanos no han sido concluyentes.

2.5.2 Toxicidad

De acuerdo con los datos experimentales fiables disponibles sobre la toxicidad de la tiourea para las especies acuáticas y terrestres, el bajo potencial de bioacumulación y el destino previsto en el medio ambiente cuando se libera en el agua o el suelo hacen suponer que la tiourea no representa un riesgo significativo para los organismos de

ambos compartimentos del medio ambiente (excepto en el caso de derrame accidental). Se han determinado los coeficientes de adsorción del suelo (Koc) en el intervalo de 26 – 315, y de acuerdo con el esquema de clasificación, la sorción de tiourea en materia orgánica se puede caracterizar como baja [16]. Fesch et al. (1998) afirmaron que la tiourea neutral no sufrió ningún intercambio iónico significativo u otros procesos de sorción sobre el suelo [17].

La DL₅₀ de tiourea es de 125 mg/kg [18]. En los seres humanos y animales, la tiourea se absorbe rápidamente desde el tracto gastrointestinal. Una dosis oral única de 28,57 mg de tiourea / kg de peso corporal en los seres humanos es eliminado por completo en 48 h por la orina, mientras que un pico de concentración en la sangre se midió en 30 minutos [19].

La tiourea no induce mutaciones genéticas en bacterias. En valoraciones realizadas con células de mamíferos se obtuvieron resultados discrepantes, siendo la mayoría negativos. La tiourea indujo recombinación cromosómica en levaduras y en *Drosophila*. Aunque se ha demostrado que la tiourea es carcinogénica en ratas, el valor probatorio parece indicar que los roedores son más sensibles que las personas a la inducción de tumores tiroideos debido a desequilibrios hormonales que producen concentraciones elevadas de la hormona estimulante de la tiroides. Sin embargo, ninguno de los estudios de carcinogenicidad se ajusta a las normas actuales [20].

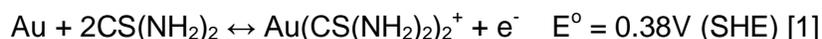
2.5.3 Biodegradabilidad

Numerosas pruebas se han realizado sobre la biodegradabilidad de tiourea. Se informó de la degradación de tiourea por los microorganismos del suelo, en donde el 22% de una concentración inicial de 1,5 g/L fue degradado en 1 semana y el 96% en las siguientes 15 semanas de incubación (Test SCAS), en las que se observó que el inóculo se adapta al aumentar las concentraciones de tiourea antes de la incubación [21]. Rheinheimer investigó la biodegradabilidad en muestras de agua y sedimento, la degradación continua de tiourea se observó durante el período de incubación de 85 días basado en la producción de dióxido de carbono [22].

2.5.4 Tiourea como lixivante.

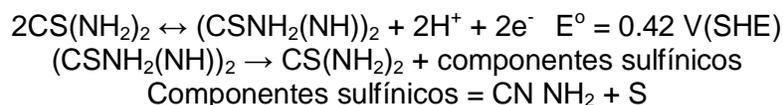
La tiourea es el lixivante alternativo del cianuro que ha recibido mayor atención, principalmente porque presenta una toxicidad muy baja, tiene mayores ventajas sobre minerales refractarios y además su empleo en la lixiviación de oro y plata está asociado a altas tasas de disolución. La posibilidad de disolver oro empleando tiourea fue reconocida por primera vez por Moir en 1906. En donde se establecieron ciertas características del proceso, tales como la importancia de trabajar en soluciones ácidas, la presencia de un agente oxidante de tiourea apropiado y la formación de un complejo de oro catiónico, diferenciándose por tanto del complejo aniónico formado en el proceso convencional de cianuración [23].

La semi-reacción para la disolución del oro en soluciones ácidas de tiourea fue dada por Groenewald (1974) [24]:



Para que esta reacción sea posible se requiere un oxidante apropiado, tal como peróxido de hidrógeno, ion hierro (III), oxígeno o aire, dióxido de manganeso o mediante un procedimiento de oxidación electroquímica sobre electrodos de metales poco reactivos para obtener el disulfuro de formamidina en una proporción del 10% respecto a la tiourea y actuar en conjunto para lograr la disolución del oro.

La tiourea por sí misma es inestable bajo algunas condiciones oxidantes, y se descompone como se muestra en las siguientes reacciones [25].



En donde se presenta una reacción reversible entre la tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) y el disulfuro formamidina ($\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSSC}(\text{NH})\text{NH}_2$), la formación de disulfuro de formamidina puede controlarse mediante la regulación del potencial redox de la solución. El disulfuro formamidina (DSF) se descompone relativamente lento a subproductos de tiourea bajo algunas condiciones y un componente sulfínico el cual puede rápidamente descomponerse en cianamida y sulfuro elemental. Estas reacciones irreversibles son indeseables porque consumen tiourea (vía disulfuro de formamidina y formación de azufre elemental), y son responsables del alto consumo de tiourea.

La lixiviación de minerales de oro con tiourea normalmente es efectuada en valores de pH cercanos a 1.5. En presencia de un oxidante y valores de pH por encima de 4.0, la tiourea se oxida formando disulfuro de formamidina no protonado (DSF H_6), extremadamente inestable. En medio ácido, pH por debajo de 4.0, la tiourea se oxida formando disulfuro de formamidina protonado (DSF H_8^{2+}) o simplemente DSF. La formación de DSF es un paso necesario para efectuar la disolución de oro y por lo tanto no debe ser evitado. Sin embargo, el DSF es menos estable que la tiourea y, en condiciones de oxidación muy severas, esta podría oxidarse irreversiblemente a urea y sulfato, volviendo al proceso antieconómico [1].

2.6 VOLTAMPEROMETRIA

La voltamperometría comprende un grupo de técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo generalmente sus dimensiones son reducidas, y se denominan microelectrodos. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. Los procesos electroquímicos involucran la electrólisis de una o más especies electroactivas, incluyendo en dicho proceso, la reacción de la especie electroactiva en el electrodo y el mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración). En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura [26].

Actualmente se han desarrollado numerosas técnicas voltamperométricas de alta sensibilidad, que tiene cada día mayor campo de aplicación en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología [27].

2.6.1. Voltamperometría cíclica

En la voltamperometría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, tal como se muestra en la Figura 2. El potencial se varía linealmente desde un potencial inicial (E_0) hasta uno final (E_f), cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_0 , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies [26, 28].

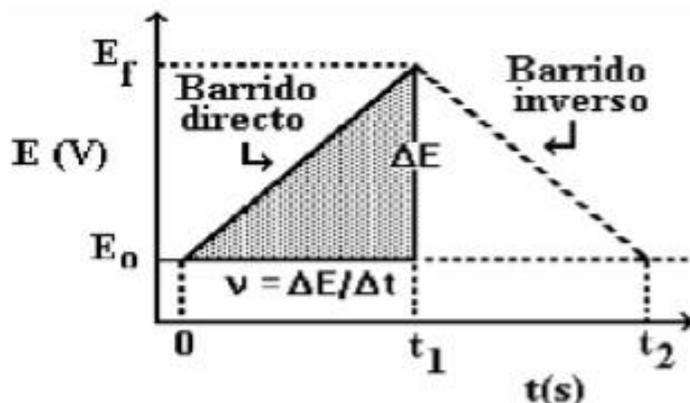


Figura 2. Señal de excitación en Voltamperometría Cíclica [26].

La voltamperometría está entre las técnicas analíticas más sensibles disponibles, se utiliza para la determinación de sustancias electroactivas en niveles de concentración de las partes por millón. Y permite determinar simultáneamente varios analitos en un solo barrido. Esta técnica tiene la posibilidad única de distinguir los diversos estados de oxidación que puede afectar la reactividad de una sustancia. En un experimento dado, los potenciales se seleccionan de modo que se pueda observar la oxidación o reducción controladas por difusión de una o más especies. Para el caso en particular de este trabajo, es la herramienta que permite la identificación de sustancias indispensables para llevar a cabo la formación del complejo TU-Au, además de identificar las posibles interferencias sobre el sistema, con la aparición de picos anódicos y catódicos que responden a las diferentes condiciones de concentración en las cuales se llevan a cabo los diferentes procesos [26].

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar las condiciones experimentales que permitan obtener un alto rendimiento de la reacción entre tiourea y oro con fines de extracción del metal.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las condiciones que permitan obtener diferentes relaciones molares entre tiourea y disulfuro de formamidina, con electrodos de platino, titanio, grafito y acero inoxidable y hacer el seguimiento mediante titulación con yodato de potasio.
- Llevar a cabo la oxidación química de la tiourea con dos agentes oxidantes, y evaluar su comportamiento frente a diferentes condiciones de temperatura, pH y concentración, para hacer la comparación en cuanto a porcentaje de oxidación y pérdida de tiourea con respecto a la electrooxidación.
- Conocer el comportamiento electroquímico de la tiourea en diferentes condiciones de reacción determinadas por la variación del valor de pH, potencial y tiempo de oxidación, con un tipo particular de electrodo.
- Llevar a cabo la lixiviación de oro con la tiourea electrooxidada, y la posterior electrodeposición para su recuperación.
- Determinar los posibles efectos interferentes de otros iones metálicos como el plomo, calcio, zinc, hierro y cobre sobre la reacción entre Au^{1+} y tiourea.

4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS, EQUIPO Y MATERIALES

4.1.1. Reactivos

- Tiourea (99%) (Carlo Erba).
- Dihidrocloreto de disulfuro de formamida 97% (Alfa Aesar)
- Ácido sulfúrico (98%) (Carlo Erba).
- Ácido nítrico (65%) (Carlo Erba).
- Ácido clorhídrico para análisis (37%) (Carlo Erba)
- Yodato de potasio (Carlo Erba).
- Yoduro de potasio (Carlo Erba).
- Almidón (Carlo Erba).
- Zinc (Carlo Erba).
- Oro
- Agar (Carlo Erba).
- Cloruro de potasio (Merck)
- Titrisol de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) en agua (Merck)
- Titrisol de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en HNO_3 0.5 N (Mol Labs)
- Titrisol de hierro ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (Mol Labs)
- Titrisol de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en HNO_3 0.5 N (Mol Labs)
- Hipoclorito de sodio (Merck)
- Tiosulfato de sodio (Fisher)
- Sulfato de hierro(III)
- Rojo de metilo (Carlo Erba)
- Eriocromo negro T (Carlo Erba)
- Hidróxido de sodio (Merck)
- Ácido etilendiaminotetraacético (Fisher)
- Cloruro de amonio (Mallinckrodt)
- Amoníaco (Mallinckrodt)
- Glicina (Merck)
- Tiocianato de sodio (Mallinckrodt)
- Láminas de titanio (Merck)
- Láminas de acero (Merck)
- Láminas de grafito (Merck)
- Láminas de platino (99.99%) (Merck)
- Alúmina de 0.3 y 0.05 μm (Merck)

4.1.2 Materiales y equipos

- Balanza analítica, Precisa XT 220^a, (220 g / 0.0001 g) (Unidad de Análisis industriales). Espectrofotómetro IR, THERMO SCIENTIFIC Nicolet iS10 (Unidad de Análisis industriales).
- Espectrofotómetro Ultravioleta Visible THERMO, GENESIS 6 (Unidad de Análisis industriales).
- Estufa, FISHER SCIENTIFIC (Unidad de Análisis industriales).
- Fuente de poder, PHYWE (0-250V, 2A)
- Plancha de calentamiento con agitación magnética, CORNING.
- Polarógrafo, Metrohm 746VA Trace Analyzer con celda de tres electrodos Metrohm 747 VA Stand (Unidad de Análisis industriales).
- Termostato
- Multímetro

4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este trabajo se divide en cuatro etapas:

- Conversión de tiourea a disulfuro de formamidina en la proporción adecuada
- Evaluación del comportamiento electroquímico de la tiourea
- Recuperación de oro a partir de la solución lixivante
- Evaluación de las posibles interferencias

4.2.1 CONVERSIÓN DE TIOUREA A DISULFURO DE FORMAMIDINA

La relación molar entre DSF y TU es una variable que debe ser controlada cuidadosamente ya que determina el grado de interacción con el oro, por lo cual, se establecieron las condiciones de corriente y tiempo para obtener y mantener diferentes relaciones molares entre las dos especies. Para esto se construyeron dos tipos de celda para electrooxidación, como se muestra a continuación.

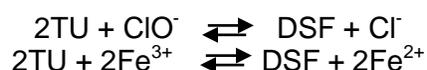
Se construyó la celda de electrooxidación, para encontrar el sistema con buen comportamiento, para esto se tuvieron en cuenta factores como, el tamaño de los electrodos, la disposición de ellos y adición de un electrolito soporte. La celda de oxidación consistió en un recipiente cilíndrico de vidrio de 50mL de capacidad de 2.5 cm de radio y 7 cm de altura, operando a través de un circuito de baja potencia ultra-sencillo regulador de corriente con fuente de alimentación de 5V, tipo galvanostático construido sobre una protoboard con un regulador LM317T para mantener constante la corriente y un potenciómetro B10K para regular el voltaje, este circuito permite regular corrientes de 0.1 - 50 mA + 0.01 mA, el prototipo del circuito se muestra junto a su esquemático (Eagle 6.6) en el Anexo 1 y el sistema completo de oxidación de un compartimento se presenta en el Anexo 2. Para encontrar las concentraciones adecuadas para la solución de trabajo, se hicieron varios ensayos, partiendo de concentraciones de 0.05 M hasta 0.8 M de TU y de KCl, ajustando el pH con H₂SO₄ para mantener la condición de acidez severa (pH ≤ 2). La solución de trabajo que presentó el mejor comportamiento en cuanto a menor resistencia del sistema y control de potencial y corriente constante fue 0.5 M de TU en blanco de 0.5M de KCl y 0.03M de H₂SO₄ con pH de 1.7, y agitación constante al sistema, por tanto esta fue la solución de trabajo que se usó en todos los experimentos de electrooxidación para la generación del DSF. Se usaron electrodos de platino, titanio, acero y grafito. Inicialmente con ánodo y cátodo del mismo material y con los mejores resultados, se hizo una combinación de materiales, para escoger el mejor par electródico. El grado de oxidación se determinó mediante titulación con yodato de potasio, usando almidón como indicador, la forma de cuantificar por este método se presenta en el Anexo 3. Se diseñó una celda de oxidación de dos compartimentos separados por una fina capa de agar (2 mm aproximadamente) para permitir la conductividad. En el compartimento catódico se adicionó la solución de KCl y H₂SO₄ (blanco), y en el compartimento anódico la solución de TU en blanco, el esquema de esta nueva celda se puede ver en el Anexo 4.

Los electrodo de trabajo se acondicionaron antes de empezar el proceso de oxidación, para las láminas, primero se les realizó una limpieza física con dos tipos de lija, la primera número 400, y la segunda de grano súper fino, luego se les hizo una limpieza química, a los electrodos de Pt y Ti con ácido nítrico al 2% y los de grafito y acero con etanol,

seguida de lavados con abundante agua desionizada, y se secaron inmediatamente antes de su uso. Se acondicionaron para que todos tuvieran la misma área sumergida en la solución de trabajo que fue de 0.76 cm². Para el electrodo de trabajo de carbón vítreo del polarógrafo, se hizo una limpieza mecánica con alúmina de 0.5 μm y 0.03 μm y abundante agua desionizada entre cada tipo de alúmina y al final del proceso.

4.2.1.1 Oxidación química de tiourea con el ion hipoclorito y hierro (III)

Según la teoría, para la oxidación de la TU se pueden utilizar agentes químicos, tales como el Fe³⁺ utilizado ampliamente en diferentes investigaciones [29]. Se evaluó el efecto de dos agentes oxidantes, el hipoclorito y el hierro (III), evaluando en cada caso el efecto de la temperatura, pH y concentración. Se realizó un diseño experimental central compuesto de 2³ rotatable con tres puntos centrales y puntos estrella, mediante uso del software STATGRAPHICS Centurion, los niveles que se tomaron en el diseño fueron alto y bajo, para pH de 2 y 7, para temperatura de 22°C y 50°C, y para las concentraciones de ion hipoclorito de 0.039 M y 0.191 M, y de ion Fe³⁺ 0.07 M y 0.264 M, que fueron establecidas para lograr diferentes relaciones de 0.1 a 0.8 entre TU y DSF, según las reacciones del proceso:



El diseño experimental arrojado por el software se presenta en el Anexo 5. Se estudiaron tres variables de respuesta: el porcentaje de oxidación de TU, el porcentaje de TU convertido a DSF y el porcentaje de tiourea convertido a azufre y cianamida, estos porcentajes se evaluaron mediante titulación con yodato de potasio. Para el análisis del diseño se estudian los diagramas de Pareto, gráficos de interacciones de efectos principales, la tabla ANOVA que se presentan en el Anexo 6 para cada caso, y las superficies de contorno, con los cuales se obtuvieron los valores de optimización para cada una de las variables de respuesta. En este caso se varió la concentración del oxidante y la concentración de la TU se mantuvo constante en 0.5 M en solución 0.03 M de H₂SO₄ para garantizar el pH de 1.7. Con los datos obtenidos fue posible hacer una comparación entre el poder oxidante de cada ion y con el proceso de electrooxidación.

4.2.2 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA TIOUREA.

Para poder hacer seguimiento del comportamiento de la TU en diferentes medios de reacción se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica. Los experimentos fueron llevados a cabo en el polarógrafo Metrohm 746VA Trace Analyzer con celda de tres electrodos Metrohm 747 VA Stand (Unidad de Análisis industriales) en un solo compartimiento. En todos los casos se usó como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo (C_{vítreo}), como electrodo auxiliar un electrodo de platino (Pt) y un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), la disposición de esta celda se presenta en el Anexo 6. Se aplicaron ciclos de potencial entre -500 y 1300 mV. Se hicieron ensayos con diferentes concentraciones de TU y variaciones en la velocidad de barrido. El volumen de la celda fue de 10 mL de solución de TU 6 mM a pH 1.7 y como electrolito soporte se empleó H₂SO₄ 0.03 M y KCl 0.5 M. Se estudió inicialmente el comportamiento electroquímico del blanco (KCl y H₂SO₄), determinado la ventana de potencial de trabajo. Luego se evaluó la oxidación, para esto 25 mL de solución de TU 0.5 M en solución

blanco fueron sometidos a oxidación electroquímica en la celda de dos compartimientos durante siete horas, empleando ánodo y cátodo de platino, monitoreando el avance de la reacción cada 10 minutos mediante voltamperometría cíclica.

Es importante tener en cuenta que todos los experimentos de oxidación se llevaron a cabo en la celda de dos compartimientos (Anexo 4) y los experimentos de caracterización por voltamperometría cíclica se hicieron en la celda del polarógrafo de un solo compartimiento con el sistema de tres electrodos (Anexo 6).

4.2.2.1 Efecto del potencial de oxidación

Con el fin de evaluar el efecto del potencial sobre la oxidación de la TU, se prepararon soluciones de TU 0.5 M en blanco y se sometieron a oxidación electroquímica en la celda de dos compartimientos durante una hora a 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 y 4.5 voltios respectivamente. Los cambios en la solución de trabajo fueron evaluados comparando el comportamiento voltamperométrico presentado antes y después del proceso de oxidación.

4.2.2.2 Efecto del pH

Se prepararon soluciones de TU a valores de pH, entre 2 y 7, cada solución se oxidó durante 2 horas por método electroquímico en la celda de dos compartimientos, empleando ánodo y cátodo de platino. Los cambios en la solución de trabajo fueron evaluados comparando el comportamiento voltamperométrico presentado antes y después del proceso de oxidación.

4.2.3 RECUPERACIÓN DE ORO A PARTIR DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE.

Una vez establecidas las condiciones para la electrooxidación de la TU y generación del DSF en la cantidad necesaria para la posterior disolución de oro, se continuó con el paso de lixiviación. Inicialmente se electrooxidaron 25 mL de TU 0.5 M en blanco en la celda que se presenta en el Anexo 4. En la cual se establecieron las siguientes condiciones de oxidación: ánodo de platino, cátodo de acero, a un potencial de 1.85 V y una densidad de corriente de 10 mA/cm², durante 150 minutos con agitación constante. Una vez con la solución de lixiviación preparada (TU + DSF) se le adicionó 20 mg de oro sólido y se dejó con agitación por diferentes periodos de tiempo haciendo seguimiento con voltamperometría cíclica.

4.2.3.1 Estudio del complejo entre oro y tiourea

Con el fin de caracterizar el complejo entre la TU y el oro, se preparó una solución de oro en agua regia y se evaluó su comportamiento en las mismas condiciones de la TU, es decir en una ventana de potencial de -500 a 1300mV, a una velocidad de 28.6 mV/s y con un electrodo de trabajo de carbón vítreo, obteniendo así los potenciales de oxidación – reducción característicos para el oro. Luego se evaluó el comportamiento del oro en solución de TU 6 mM y DSF 0.6mM y con solución de TU electrooxidada parcialmente hasta DSF; para esto se mantuvo constante la concentración de la TU y el DSF y se varió la concentración de oro, de esta manera se pudo establecer la cantidad de oro que se puede acomplejar con TU.

4.2.3.2 Electrodeposición.

El oro adicionado a la solución de lixiviación fue electrodepositado sobre un electrodo de platino y se llevó a cabo en la celda de dos compartimientos empleada para la electrooxidación, aplicando un potencial de 0.5 V durante 10 minutos. El cátodo fue pesado antes y después de la electrodeposición. La solución de TU resultante después de la electrodeposición se tituló nuevamente con el fin de determinar la cantidad de tiourea recuperada después de todo el procedimiento.

4.2.4 EVALUACIÓN DE LAS POSIBLES INTERFERENCIAS

En estudios anteriores se ha mencionado que la TU es menos sensible a la presencia de metales como Pb, Cu y Zn [1], e igualmente menos sensible al azufre presente en algunos tipos de minerales lo cual se traduce en menor tiempo de lixiviación y por tanto se optimiza el tiempo de extracción de los metales preciosos. No obstante, una alta concentración de estas especies aumentaría significativamente el gasto de TU y por tanto elevarían los costos de extracción de oro. Por lo anterior, se desea conocer el efecto de estos metales sobre el comportamiento de la solución TU - DSF puesto que pueden estar presentes en el mineral empleado como fuente de oro. Los metales evaluados fueron hierro, calcio, plomo, zinc y cobre. Para su evaluación se inició con la caracterización de cada metal por la técnica de voltamperometría cíclica en las condiciones de trabajo de la TU, partiendo de soluciones patrón de cada metal adicionadas en solución blanco, en concentraciones de 1.5×10^{-7} M a 1.85×10^{-3} M, con el fin conocer el comportamiento de estas especies a altas concentraciones. Luego se evaluó el efecto de estos metales en diferentes concentraciones de 1.2×10^{-7} M a 1.4×10^{-3} M con solución de TU y DSF en concentración constante, de acuerdo a los parámetros establecidos anteriormente de 6 mM para TU y 0.6 mM para el DSF. Por último se estudió el efecto de estas especies sobre la solución de TU, DSF y Au en tres concentraciones diferentes, una por debajo del punto de equilibrio entre la TU y el Au, la otra en el punto de equilibrio y la tercera por encima del punto de equilibrio (en exceso), en concentración constante de 6 mM para TU, 0.6 mM para DSF y 0.4 mM de Au.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 CONVERSIÓN DE TIOUREA A DISULFURO DE FORMAMIDINA

El DSF se obtiene a partir de la oxidación parcial de la TU, para esto fue necesario construir el sistema adecuado para la electrooxidación, en donde parámetros como el área específica, material y disposición de los electrodos, la adición de electrolito soporte y la agitación del sistema fueron determinantes porque presentan un comportamiento sinérgico para obtener el DSF.

El circuito de baja potencia ultra-sencillo regulador de corriente con fuente de alimentación de 5V y potenciómetro que sirve para ajustar la corriente de 0.1- 50 mA que se utilizó en este sistema de oxidación, permitió tener un control preciso y estable de la corriente. Fue posible el control eficiente de corrientes de 5, 10 y 20 mA con valores de potencial menores de 2.5 V.

La obtención de la mezcla de TU y DSF en la proporción adecuada, indispensable para la extracción de oro, se logró a partir de soluciones de tiourea 0.5 M, empleando electrodos de platino, grafito, titanio y acero, usando el sistema de oxidación de un solo compartimiento presentado en el Anexo 2. En los ensayos iniciales se observó la reactividad de cada material evidenciada en la formación de azufre en intervalos de tiempos diferentes y la estabilidad del sistema en cuanto al potencial y la densidad de corriente, los ensayos más representativos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactividad de cada material en el medio de reacción

Ánodo	Cátodo	Potencial (V)	Corriente (mA)	Tiempo (h)	Observación
Titanio	Titanio	0.9	0.3	10	No azufre
		1.2	0.4	23	No azufre
		1.2	0.4	109	No azufre
		1.8	0.5	12	Residuo blanco
		3.7	14	12	Azufre
Platino	Platino	0.6	0.2	12	No azufre
		0.6	0.2	16	No azufre
		0.6	0.2	20	No azufre
		0.6	0.2	30	No azufre
		0.6	0.2	40	Residuo blanco
Grafito	Grafito	0.43	0.6	12	Residuo blanco
Grafito	Grafito	0.43	0.6	14	Azufre

En estos ensayos, el sistema de oxidación de un solo compartimiento, para el par electroquímico titanio – titanio permitió aplicar diferentes valores de potencial mayores a 0.9V, mientras que para los pares electroquímicos platino – platino y grafito – grafito los valores máximos de potencial fueron 0.6 V y 0.43 V con corrientes máximas de 0.2 mA y 0.6 mA respectivamente, por lo tanto para estos pares electroquímicos no se evaluaron valores menores de potencial, porque las corrientes eran muy pequeñas y poca la eficiencia del sistema de oxidación. Como en el sistema del par electroquímico titanio – titanio, se permite tener diferentes valores de potencial, fue posible evaluar este efecto sobre la oxidación, mostrando así, como se presentan tres situaciones diferentes, con la presencia y la ausencia del azufre producto de la oxidación total y un residuo blanco producto de la

oxidación parcial. Con los pares electroquímicos de platino – platino y grafito – grafito, el efecto que se evaluó fue el del tiempo, y se puede ver como en un tiempo de oxidación largo no hay presencia de azufre para el platino - platino, mientras que para el par grafito – grafito el efecto del tiempo es determinante, por la presencia de azufre, y esto lleva a catalogar a esta superficie como la más reactiva de las tres y por tanto menos indicada para llevar a cabo la oxidación. El par electroquímico acero – acero en este sistema presentó gran reactividad de la superficie del ánodo y no fue posible llevar a cabo la oxidación por más de 15 minutos. Entonces la superficie más reactiva de las evaluadas es el grafito y la menos reactiva el platino. Por tanto la superficie más adecuada para llevar a cabo la oxidación de la TU para la obtención del DSF sin degradación de la primera hasta azufre, sería el platino, la menos indicada el grafito y una posible alternativa debido al alto costo del platino sería el titanio aplicando potenciales de oxidación menores de 1.8 V, porque al sobrepasar este potencial en este sistema la conversión hasta azufre es descontrolada, una imagen de este resultado se presenta en el Anexo 7. De esta manera, a cada material corresponde un valor propio de potencial electroquímico para llevar a cabo el proceso de oxidación y dependiendo de este valor se generan reacciones colaterales, tales como la generación de cianamidas y azufre que hacen que disminuya la eficiencia de la corriente suministrada y que se obtengan sustancias que actúan como impurezas del sistema y que además pasivan los electrodos sobre los cuales se lleva a cabo la conversión de tiourea a DSF. El principal inconveniente presentado en el proceso electroquímico ha sido la generación de azufre por reacción de tiourea con el DSF generado; es decir, el producto que se persigue obtener (DSF) reacciona con el reactivo original (tiourea) para generar un segundo producto que afecta enormemente el rendimiento de la reacción.

En la Tabla 2, se muestran los experimentos más representativos haciendo la cuantificación con la titulación con yodato de potasio 0.1N (Anexo 3). Para la oxidación en un solo compartimiento con ánodo y cátodo del mismo material, se tiene que el mayor porcentaje de DSF generado y la menor producción de azufre se da con los electrodos de platino, lo cual concuerda con lo presentado anteriormente.

En el sistema de un solo compartimiento después de las doce horas de oxidación, se presenta la disminución de la producción de DSF y un aumento repentino en la producción de azufre, el cual es generado por la oxidación del DSF obtenido o, como se había planteado anteriormente, por la reacción de DSF con TU. Este comportamiento se presenta con los tres materiales de electrodos.

La generación de azufre fue en gran medida controlada mediante el uso de una celda electroquímica de dos compartimientos (Anexo 4). Con este sistema se logró la oxidación de TU hasta DSF, pero se evitó el proceso inverso, impidiendo que el DSF reaccione irreversiblemente hasta TU y compuestos sulfínicos, los cuales se descomponen también irreversiblemente a azufre elemental y cianamida [30, 31]. En el compartimiento catódico con la solución blanco, solo se genera la reducción del ion hidronio y la liberación de H₂, mientras que en el compartimiento anódico se presenta la oxidación de la TU al DSF. Con el ánodo y el cátodo en compartimientos separados fue posible estudiar el comportamiento de acero inoxidable como electrodo en el cátodo, en virtud de que no se generó corrosión del material como ocurrió en la celda de un solo compartimiento.

Con el ánodo y cátodo del mismo material en compartimientos separados, para un mismo valor de corriente, los valores de potencial aumentaron respecto a los registrados en la celda con un solo compartimiento; sin embargo esto no se tradujo en la generación de mayor cantidad de azufre, por lo cual el aumento de potencial fue atribuido al aumento de

la resistencia eléctrica generada por la membrana empleada para la separación. Adicionalmente, se logró aplicar mayor densidad de corriente al sistema, con lo cual se disminuyó el tiempo de oxidación y se logró mayor eficiencia en cuanto a la obtención del DSF.

En vista de que el platino presentó mayores rendimientos en cuanto a la oxidación de la TU, se decidió emplearlo como ánodo, y en los experimentos posteriores se determinó el mejor material para el cátodo entre titanio, grafito y acero inoxidable. Para esto se hizo la evaluación del sistema durante dos horas de oxidación de TU aplicando una densidad de corriente de 10 mA, permitió establecer que el acero es el material que mejor rendimiento presenta, por cuanto se obtuvieron mayores porcentajes de DSF y menores porcentajes de azufre cuando el par electrolítico empleado fue platino – acero (tabla 2).

Tabla 2. Experimentos más representativos de electrooxidación con pares electrolíticos del mismo material, diferente material, en uno y dos compartimientos.

Oxidación en un solo compartimiento con ánodo y cátodo del mismo material							
Anodo	Cátodo	Potencial (V)	Corriente (mA)	Tiempo (h)	Moles iniciales de TU	Moles de DSF	Moles de TU a S
Platino	Platino	0.6	0.2	12	4.4×10^{-3}	1.3×10^{-4}	6.0×10^{-5}
		0.6	0.2	14	4.4×10^{-3}	9.7×10^{-5}	9.0×10^{-5}
Titanio	Titanio	0.9	0.3	12	4.4×10^{-3}	1.3×10^{-4}	1.2×10^{-4}
		0.9	0.3	14	4.4×10^{-3}	6.0×10^{-5}	1.6×10^{-4}
Grafito	Grafito	0.43	0.6	12	4.4×10^{-3}	7.5×10^{-5}	9.5×10^{-5}
		0.43	0.6	14	4.4×10^{-3}	3.2×10^{-5}	2.8×10^{-4}
Oxidación en dos compartimientos con ánodo y cátodo del mismo material							
Grafito	Grafito	2.6	0.6	8	8.0×10^{-3}	1.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}
Titanio	Titanio	4.1	0.3	7	8.0×10^{-3}	1.8×10^{-4}	6.0×10^{-5}
Platino	Platino	2.5	0.6	7	8.0×10^{-3}	5.4×10^{-4}	6.0×10^{-5}
Oxidación en dos compartimientos con ánodo y cátodo de material diferente							
Platino	Grafito	1.80	10	2	8.6×10^{-3}	4.0×10^{-5}	4.8×10^{-5}
Platino	Titanio	2.2	10	2	8.6×10^{-3}	2.8×10^{-4}	2.4×10^{-4}
Platino	Acero	1.85	10	2	8.7×10^{-3}	3.3×10^{-4}	1.8×10^{-4}

Para las celdas de un solo compartimiento, a tiempos de 12 y 14 horas parece haber un tiempo límite al cual la generación de DSF supera a la de azufre; pasado ese tiempo, la generación de azufre se acelera y la concentración de DSF disminuye, de lo cual se infiere que la elevada concentración de DSF puede ayudar a la generación rápida de azufre y por tanto debe controlarse cuidadosamente la concentración de DSF en el sistema.

Aunque los pares electrolíticos del mismo material mejoran la producción de DSF cuando se emplean en compartimientos separados en relación a la producción de DSF cuando se trabaja en un solo compartimiento, es claro que los mejores resultados se obtienen en compartimientos separados con electrodos de diferente material.

Con el fin de realizar comparación de la eficiencia de cada sistema, se realizó la electrooxidación de TU con cada par electrolítico durante dos horas en todos los casos, los datos obtenidos se resume en las Figuras 3 y 4.

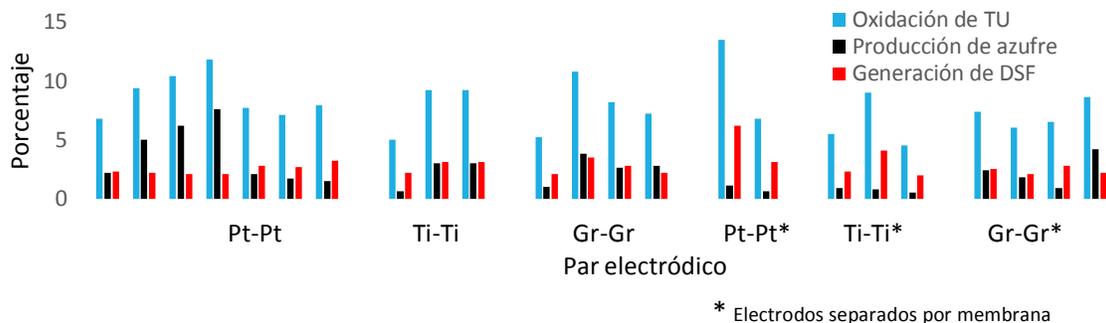


Figura 3. Porcentaje de TU oxidada y de productos generados durante dos horas de oxidación electroquímica con una corriente de 10 mA y con diferentes pares electrodo.

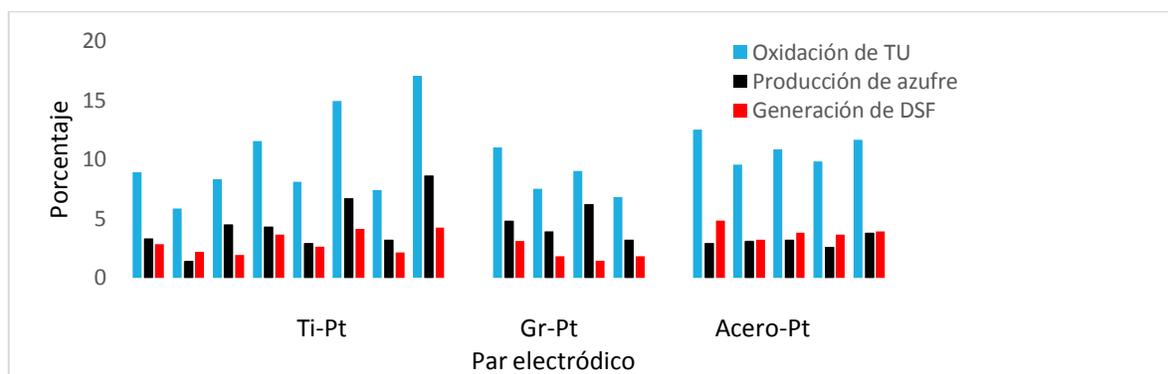


Figura 4. Porcentaje de TU oxidada y de productos generados durante dos horas de oxidación electroquímica con una corriente de 10 mA, con pares electrodo de diferente material y en compartimientos separados.

En las figuras 3 y 4 se confirma el mejor desempeño del platino como ánodo y el acero como cátodo para el proceso de electrooxidación, debido a que se obtiene mayor producción de DSF que de azufre cuando se emplea ese par electrodo. Es evidente que la separación de los electrodo tiene un efecto positivo sobre la generación del producto deseado, por lo cual se establece este diseño para los estudios posteriores.

5.1.1 Oxidación química de tiourea con el ion hipoclorito y hierro (III)

Se determinó el poder oxidante de cada ion y la reversibilidad de reacción, para que sirvieran como datos comparativos con la oxidación electroquímica. A continuación se muestran los resultados y el análisis de los efectos de cada factor para las variables de respuesta.

➤ Variable de respuesta 1: % de oxidación

El análisis de esta respuesta empieza con los datos arrojados por la tabla ANOVA, que particiona la variabilidad del % Oxidación de TU en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En el caso del ion Fe^{3+} , tres efectos tienen un valor-P menor que 0,05 (Anexo 8. A), indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%, es decir que el

pH ($P = 0,0307$), la concentración ($P = 0,0000$) y la interacción del pH con la temperatura ($P = 0,0376$) son las variables que influyen en el porcentaje de oxidación de la TU. Para el ion ClO^- se evidencia que sólo un efecto tiene un valor P menor de 0,05 (Anexo 8. B) y es debido a la concentración de agente oxidante en el lecho de reacción. El ajuste cuadrático es del 90,0% y 67,0% para el porcentaje de oxidación con el Fe^{3+} y el ClO^- respectivamente, mostrando así que el diseño se ajusta más al proceso con el Fe^{3+} , sin embargo se consideró los resultados para el proceso con el ClO^- , ya que de antemano se sabe que el proceso de oxidación de la TU conlleva a la generación de diversas sustancias muy reactivas que hacen el proceso muy inestable, y se tienen dos variables de respuesta más, para las cuales se desea conocer el efecto de estos factores.

En las Figuras 5.I y II se muestran los diagramas de Pareto, utilizados para determinar factores relevantes siguiendo el principio de Pareto o ley de los muchos triviales y pocos vitales, en donde solo los factores que sobrepasen la línea de normalización tienen un efecto significativo sobre las variables de respuesta. Con el ion Fe^{3+} (Figura 5. I) se hace evidente que el factor que afecta notablemente la variable de respuesta es la concentración ya que presenta la barra más larga, teniendo un efecto positivo, es decir a mayor concentración, mayor porcentaje de oxidación, seguida del pH que muestra un efecto negativo, para este caso al aumentar el pH disminuye el porcentaje de oxidación y como tercer efecto el de la interacción pH-temperatura, las demás variables no muestran influencia en la oxidación. En la Figura 5.II, el diagrama de Pareto para el ion ClO^- presenta que el porcentaje de oxidación de TU al igual que con el Fe^{3+} está relacionado principalmente con la concentración, sin influjo directo del pH o la temperatura de reacción, soportando así la información de la tabla ANOVA. Lo que sugiere que el ion Fe^{3+} es más sensible a efectos de segundo orden como la temperatura y el pH.

Las superficies de respuesta en las Figuras 5. III y IV, estimadas a concentración óptima de oxidante, para el ion Fe^{3+} (Figuras 5. III) evidencia, según la curvatura de la malla, una cúspide en el cruce a pH alrededor de 1 y temperatura de reacción a 20 °C, y para el ion ClO^- (Figuras 5. IV) pH cercano a 1, pero la temperatura alrededor de 55 °C. En ambos casos se puede observar que es poca la curvatura en la gráfica de superficie de respuesta, debido a que no hay influencia marcada por parte de los factores cuadráticos, como se vio en los diagramas de Pareto. Con la superficie de contorno quedan más claros los valores óptimos (zona de color rojo) de los factores experimentales a una concentración fija. En donde para la oxidación con el ion Fe^{3+} , el rango de la temperatura es amplio, mientras que el pH está condicionado a valores menores de dos para lograr un porcentaje de oxidación alto. Es importante tener en cuenta que entre más alejados estén los valores de la zona roja, es decir hacia la zona azul es menor el porcentaje de oxidación y para este caso se presenta hacia valores de pH mayores de siete y temperaturas bajas, este resultado es claro debido a que a pH mayor a 7 este ion precipita y por tanto pierde su capacidad oxidante. Para el ion ClO^- se presentan dos zonas rojas en valores extremos de pH al valor máximo de concentración, mostrando que a valores de pH básicos el poder oxidante es mayor, al presentar una mayor zona roja, ya que se favorece la presencia del ion ClO^- , mientras que a valores de pH ácidos se favorece la especie protonada HClO y disminuye su poder oxidante, esta especie presenta un pK_a de 7.52, por tanto a este valor de pH, hay un equilibrio de las especies y esto se representa en la zona verde del contorno. Lo que se esperaría con esto es que la oxidación se dé hasta azufre y la generación del DSF sea mínima a estas condiciones

de pH alto (esto se evidencia en la siguiente variable de respuesta), por tanto esta sería una limitante de usar el hipoclorito como oxidante respecto al hierro (III), ya que el poder oxidante del hipoclorito se ve condicionado a valores de pH básicos y el sistema de oxidación es a pH ácidos para garantizar la forma activa del DSF.

En la gráfica de la interacción de efectos para el Fe^{3+} (Figura 5.V) solo se muestra un punto de cruce por interacción entre el pH y la temperatura, mientras que la concentración y la temperatura actúan como efectos independientes, como se muestra en el diagrama de Pareto, y este comportamiento es similar para el ClO^- (Figura 5.VI), solo que difieren en el punto de cruce, ya que para el Fe^{3+} se da a un pH cercano a 5 y para el ClO^- en 7, además el porcentaje de oxidación con el Fe^{3+} se favorece a una menor temperatura a pH 2 y con el ClO^- a una mayor temperatura.

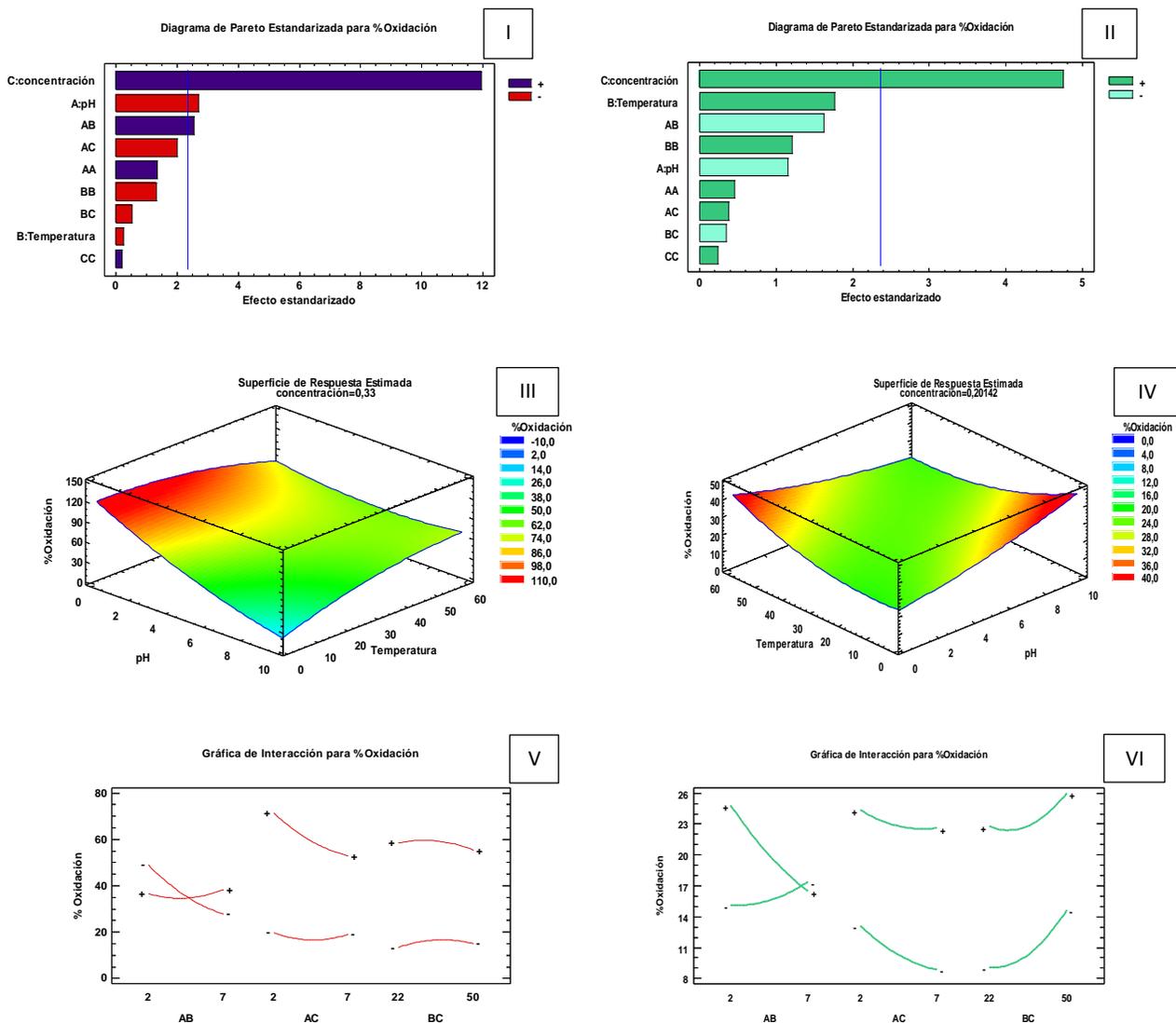


Figura 5. Resultados del diseño experimental para el % de oxidación I) Diagrama de Pareto % de oxidación con Fe^{3+} . II) Diagrama de Pareto % de oxidación ClO^- . III) Superficie de respuesta con contorno % de oxidación con Fe^{3+} . IV) Superficie de respuesta con contorno % de oxidación con ClO^- . V) Gráficos de interacción de efectos % de oxidación con Fe^{3+} . VI) Gráficos de interacción de efectos % de oxidación con ClO^-

Las condiciones óptimas para maximizar el porcentaje de oxidación con el Fe^{3+} son: pH 1, temperatura 12 °C y concentración de 0.33 M para un 83% de oxidación; y para el ClO^- son: pH 1, temperatura 60 °C y concentración de 0.204 M para un 28% de oxidación. Con esto se observa que el Fe^{3+} presenta un mayor poder como oxidante en este sistema que el ClO^- .

➤ **Variable de respuesta 2: % de TU a DSF**

Para esta variable de respuesta en ambos iones la tabla ANOVA muestra que cuatro factores tienen efecto significativo sobre el porcentaje de la generación del DSF valores P de: pH ($P = 0,0004$), concentración ($P = 0,0000$), la interacción pH-concentración ($P = 0,0399$) y el efecto cuadrático del pH ($P = 0,0472$) con un nivel de confianza del 95,0% y ajuste cuadrático de 91,8% para el ion Fe^{3+} . Para el ion ClO^- los efectos lo presentan el pH ($P = 0,0004$), efecto cuadrático del pH ($P = 0,0269$) y la temperatura ($P = 0,0289$), y la interacción entre temperatura y concentración ($P = 0,0130$), con un nivel de confianza de 95,0%, con un ajuste cuadrático de 80,0%, que es un valor aceptable del diseño para esta variable de respuesta con ambos iones.

El diagrama de Pareto de la Figura 6 I y II refleja todo lo mencionado en la tabla ANOVA (Anexo 8.C y D), pues en ambos casos hay cuatro factores que sobrepasan la línea de normalización, de los cuales la concentración y el pH tienen el mayor efecto para el Fe^{3+} y el ClO^- respectivamente. Cabe resaltar que la concentración presenta un efecto positivo, mientras que el pH un efecto negativo, lo cual concuerda con lo planteado en estudios anteriores [32], ya que a valores de pH mayores a 4 no hay generación de DSF en su forma activa, confirmando con esto que es indispensable que el medio de reacción esté a valores de pH menores a 2. Para esta variable de respuesta, el ion ClO^- es más sensible al efecto del pH que el Fe^{3+} , debido a que el primero puede permanecer como ácido hipocloroso o el ion hipoclorito. La superficie de respuesta con contorno para el porcentaje de DSF evidencia lo antes mencionado: valores de pH bajos y temperaturas alrededor de 48°C favorecen la formación de DSF para la oxidación con ClO^- , mientras que para la oxidación con el Fe^{3+} el rango de temperatura es más amplio, mostrando así que no tienen efecto marcado sobre el porcentaje de DSF.

Se observa también en la Figura 6 que la generación de DSF está más favorecida por el ion Fe^{3+} que por el ion ClO^- , pues el contorno para este último muestra una amplia zona azul, indicando que para la generación del DSF con el ClO^- las condiciones deben ser más controladas y específicas. Se debe recordar que este mismo tipo de gráfica para el porcentaje de oxidación (Figura 5.IV) presenta dos zonas de mayor porcentaje de oxidación a valores de pH alrededor de 2 y 10. Por lo anterior, queda claro que a pH mayores de 2 se logra una oxidación casi total de TU y no parcial como la que es requerida.

En cuanto a la curvatura de la superficie de respuesta de la Figura 6 es mayor en comparación con la anterior variable respuesta (porcentaje de oxidación), lo cual se debe al efecto de multiplicidad; es decir debido a que hay mayor número de parámetros influyentes sobre la variable respuesta. Para el Fe^{3+} (Figura 6.V) no se observa efecto alguno de interacción entre los factores, actuando cada uno de forma independiente. El porcentaje de DSF se ve más favorecido a pH 2 y temperatura de 22 °C. Para el ClO^- (Figura 6.VI) se ve la interacción que hay entre el pH, la temperatura y la concentración. El efecto entre pH y temperatura es muy similar al efecto presentado en el porcentaje de

oxidación ya que a valores de pH cercanos a 2 y a temperaturas alrededor de los 40°C hay un mayor porcentaje de DSF, mientras que a valor de pH 7, la temperatura no presenta efecto significativo. En cuanto a la interacción entre pH y concentración, a pH 2 y mayor concentración de ClO^- , el porcentaje de DSF es mayor y este porcentaje disminuye cuando disminuye la concentración del oxidante. Para la interacción temperatura – concentración, el mayor porcentaje de DSF se presenta a la más alta temperatura y disminuye cuando decrece la concentración del ClO^- . Para temperaturas alrededor de los 22 °C, el porcentaje de DSF es menor y la concentración no tiene un efecto pronunciado.

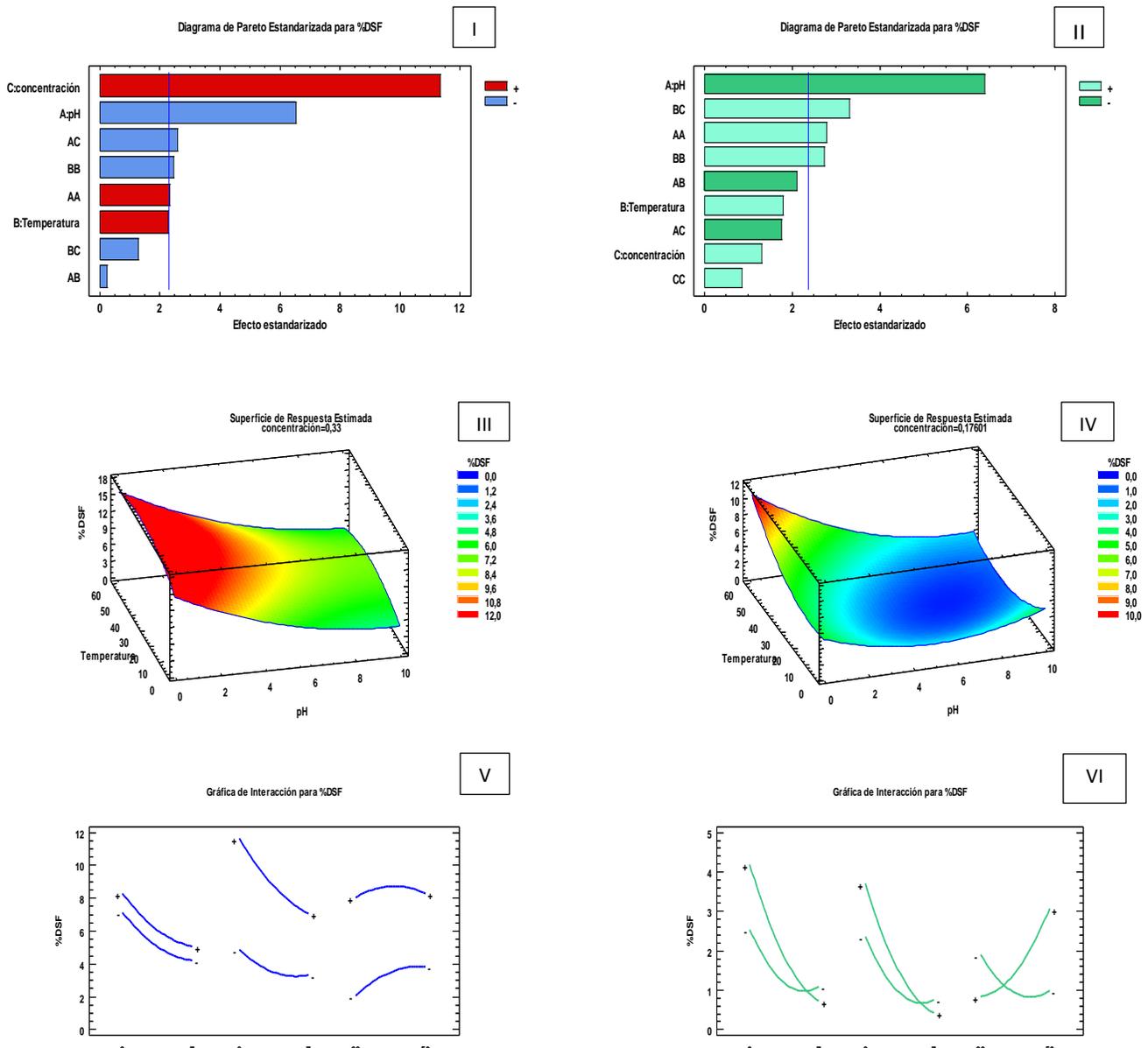


Figura 6. Resultados del diseño experimental para el % de DSF generado I) Diagrama de Pareto % de DSF generado con Fe^{3+} . II) Diagrama de Pareto % de DSF generado con ClO^- . III) Superficie de respuesta con contorno % de DSF generado con Fe^{3+} . IV) Superficie de respuesta con contorno % de DSF generado con ClO^- . V) Grafico de interacción de efectos % de DSF generado con Fe^{3+} . VI) Grafico de interacción de efectos % de DSF generado con ClO^- .

Las condiciones a partir de las cuales se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a la generación de DSF fueron: valores de pH bajos (cerca de 1), alta temperatura (60 °C) y concentración media de ClO^- (0.176 M) para no exceder la oxidación a productos indeseados como azufre y otros derivados e igualmente para no alterar de manera significativa el pH de reacción. Para el Fe^{3+} el pH óptimo es 1, la temperatura de 50 °C y una concentración de 0.33 M, con lo cual se obtiene un 15% de DSF, valor mayor al del porcentaje obtenido con el ClO^- que es de 9%.

➤ **Variable de respuesta 3: % de TU a S**

Para esta variable de respuesta la tabla ANOVA del ion Fe^{3+} muestra que dos factores tienen efecto significativo sobre el porcentaje de la generación de azufre: concentración ($P=0,0000$), siendo el factor con mayor efecto y la interacción entre temperatura – pH ($P=0,0110$) con un nivel de confianza del 95,0% y un ajuste cuadrático de 89,3%. Para el ion ClO^- el efecto lo presentó la concentración ($P = 0,0007$), con un nivel de confianza de 95,0%, con un ajuste cuadrático del 58,5% ignorando algunos factores residuales, por tanto este diseño se ajusta más a la oxidación con Fe^{3+} que para la oxidación con ClO^- . En el diagrama de Pareto de la Figura 7.I se representa el factor y la interacción entre factores que tienen efectos sobre la producción de azufre con el Fe^{3+} que sobrepasan la línea de normalización, estos son la concentración, que tiene el mayor efecto y la interacción pH- temperatura; en este caso los dos efectos son positivos. Para el ion ClO^- solo se observa el efecto de la concentración (Figura 7.II). La superficie de respuesta con contorno para el Fe^{3+} (Figura 7.III) sobre el porcentaje de azufre producido muestra que a pH menor de 2 y en un intervalo de temperatura amplio (hasta 30 °C) se presenta la mayor generación de azufre, y para el ClO^- (Figura 7.IV), la producción de azufre se ve más condicionada por la temperatura y el pH, observándose que la zona de mayor producción de azufre es más restringida. La curvatura de la superficie de respuesta, es baja debido a que no hay efecto de multiplicidad.

En la gráfica de interacción de efectos, para el Fe^{3+} (Figura 7. V) se presenta la interacción del pH con la temperatura y la concentración, para el primer caso la interacción se da a un pH alrededor de 6, pero a un pH de 2 cuando la temperatura es el valor mínimo (12°C) se da la mayor producción de azufre. En el segundo caso pH– concentración, no hay un punto de cruce actuando como efectos independientes y a un pH de 2 cuando la concentración aumenta, también aumenta el porcentaje de azufre. La interacción de efectos para ClO^- (Figura 7. VI), muestra la interacción entre pH y temperatura, a un pH de 7, pero a un pH de 2 a mayor temperatura mayor producción de azufre. La interacción de pH-concentración y temperatura-concentración actúan de manera independiente, aunque cabe resaltar que en la interacción pH-concentración, a un pH de 7 cuando aumenta la concentración de TU, aumenta el porcentaje de azufre, un caso que no se había presentado en ninguna de las anteriores variables respuesta.

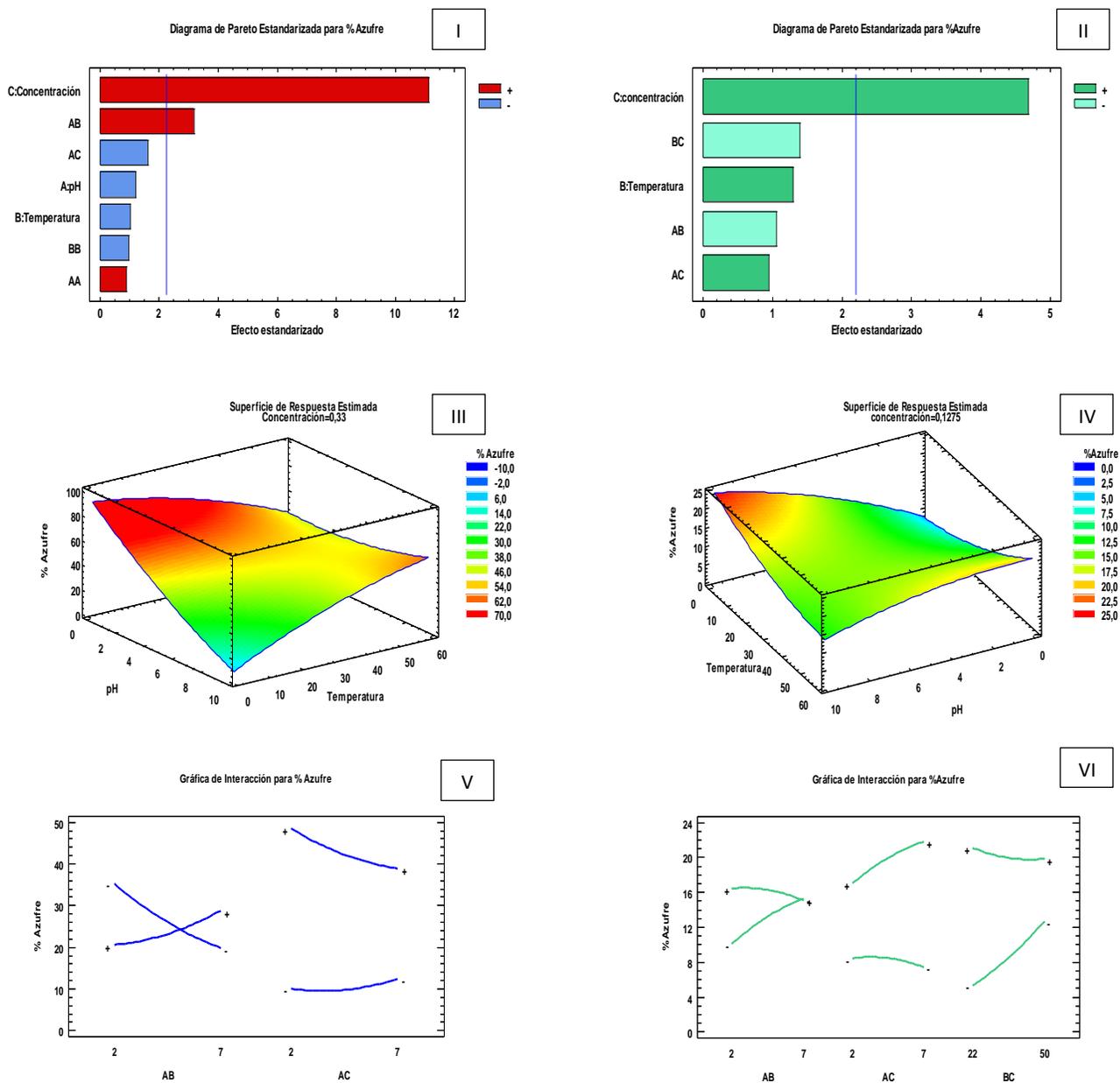


Figura 7. Resultados del diseño experimental para el % de azufre producido. I) Diagrama de Pareto % de azufre producido con Fe^{3+} . II) Diagrama de Pareto % de azufre producido con ClO^- . III) Superficie de respuesta con contorno % de azufre producido con Fe^{3+} . IV) Superficie de respuesta con contorno % de azufre producido con ClO^- . V) Grafico de interacción de efectos % de azufre producido con Fe^{3+} . VI) Grafico de interacción de efectos % de azufre producido con ClO^- .

Los mejores resultados se obtuvieron cuando se emplearon las siguientes condiciones: para la oxidación con Fe^{3+} el mayor porcentaje de producción de azufre de 61%, a un pH de 1, temperatura de 16 °C y con una concentración de TU de 0.33 M. Con ClO^- , la producción de azufre es de 24%, a un pH de 8.6, temperatura de 12 °C y con una concentración de 0.243 M. Con estos valores se puede evidenciar que para el Fe^{3+} las condiciones son similares a las requeridas para generar el DSF, difiriendo solo en la temperatura, por lo cual para este oxidante se hace más difícil el control de la reacción

hasta azufre, lo que se traduce en pérdida de TU. Para el ClO^- las condiciones para generar el mayor porcentaje de azufre difieren en gran medida de las necesarias para obtener el DSF, ya que el pH es alcalino, la temperatura baja y la concentración alta, por tanto sobre esta variable de respuesta el ClO^- podría tener ventaja sobre el Fe^{3+} . De esta manera queda establecido como cada oxidante presenta condiciones diferentes en el proceso de oxidación, presentando algunas ventajas y desventajas dependiendo de la variable respuesta que se considere. La oxidación con el Fe^{3+} presenta buenos porcentajes de conversión a DSF, sin embargo esta reacción es irreversible y de difícil control en su vía hacia compuestos sulfídicos, en ocasiones hasta azufre elemental. Como se observó en las superficies de respuesta las condiciones óptimas de las tres variables consideradas se aproximan bastante, lo que hace muy difícil estimar valores de los factores de reacción de tal modo que la conversión hacia azufre no se presente o disminuya. De ahí la importancia de encontrar métodos que permitan controlar la reacción como la generación de disulfuro de formamidina *in situ* mediante electrooxidación de TU.

Para el hipoclorito se logró observar el efecto acentuado de la concentración, si bien hay un influjo atenuado respecto al pH y la temperatura que tampoco se puede eludir. Esta cantidad de concentración debe ser alta para alcanzar una optimización del proceso de oxidación, pero interviene en el grado de reversibilidad del proceso oxidativo, por la oxidación descontrolada de TU que se deriva en la formación de productos como azufre elemental que no son requeridos para este fin. La formación de DSF se logró optimizar con parámetros de acidez severa y concentración media de oxidante para controlar el grado de oxidación del reactivo, al igual que se determinó que el proceso debe llevarse a altas temperaturas.

Aunque se encontró las mejores condiciones de oxidación para cada ion, hay una pérdida incontrolable de TU que conllevaría a posibles problemas económicos por pérdida de reactivo, además la generación de productos de descomposición como azufre también implica inconvenientes en la etapa de lixiviación como se verá más adelante.

Comparando este método de oxidación con la electrooxidación, la electrooxidación, presenta grandes ventajas sobre la oxidación con agentes químicos, ya que aunque la cantidad de DSF generado no sobrepasa el 10%, el proceso es más controlado, y por tanto no hay tanta pérdida de la TU por su conversión en azufre.

5.2 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA TIUREA.

En esta etapa se realizaron pruebas electroquímicas mediante la técnica de voltamperometría cíclica en una celda constituida por un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de referencia de plata /cloruro de plata y un electrodo auxiliar de platino. Inicialmente se midió la respuesta del blanco consistente en ácido sulfúrico 0.03 F a pH 1.7 y cloruro de potasio 0.5 M como electrolito soporte. La finalidad de este blanco es proporcionar el pH necesario para generar las especies activas, además de minimizar la resistencia eléctrica, sin que tenga respuesta electroquímica. Luego se evaluó el comportamiento de la TU 6 mM en solución blanco en las mismas condiciones del blanco (velocidad de barrido de 28.6 mV/s desde -500 hasta 2100 mV), para determinar la ventana de potencial más apropiada, en donde solo hubiera respuesta de la TU, los voltamperogramas obtenidos se muestran en la Figura 8.

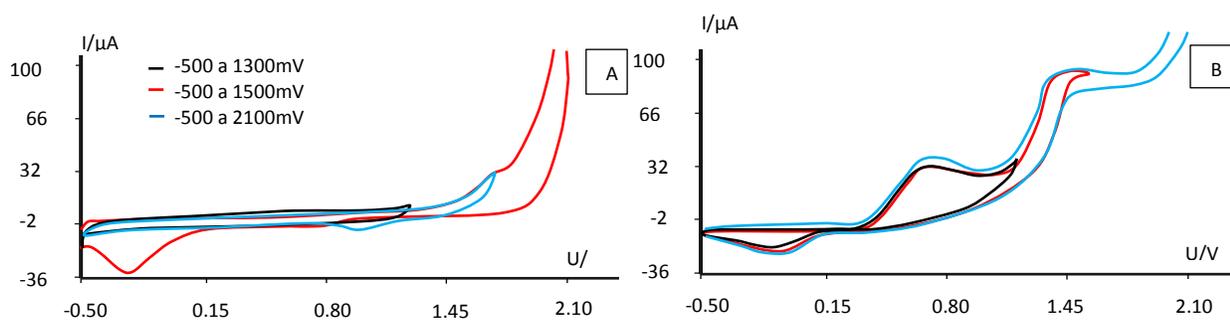


Figura 8. Comportamiento Electroquímico sobre electrodo de carbón vítreo de A) TU 6 mM en blanco y B) Blanco de celda. Velocidad de barrido 28.6 mV/s

Como se aprecia en la Figura 8A, existe respuesta del blanco solo a potenciales mayores de 1300 mV por el proceso de electrólisis del agua. Por lo anterior, se establece que 1300 mV es el valor límite para las mediciones en las muestras de TU. Para los posteriores experimentos de caracterización se trabajó en la ventana de potencial de -500 a 1200 mV a una velocidad de 28.6 mV/s.

En la Figura 8B se aprecia que la TU presenta dos señales de oxidación: La primera a potencial de 750 mV correspondiente a la oxidación de TU a DSF y la segunda a 1320 mV correspondiente a la oxidación de DSF a azufre y cianamida. Solamente se aprecia un pico de reducción a -200 mV que corresponde a la reducción de DSF a TU.

Teniendo establecidas las condiciones para identificar el comportamiento electroquímico la TU, se estudió cómo varía su comportamiento electroquímico con el tiempo para la reacción de oxidación. La reacción se realizó en un celda de dos electrodos de platino, en 25 mL de TU 0.5 M disuelta en ácido sulfúrico 0.03 F y cloruro de potasio 0.5 M. y se hizo el seguimiento por voltamperometría cíclica como se planteó en la metodología en el numeral 4.2.2 Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la Figura 9.

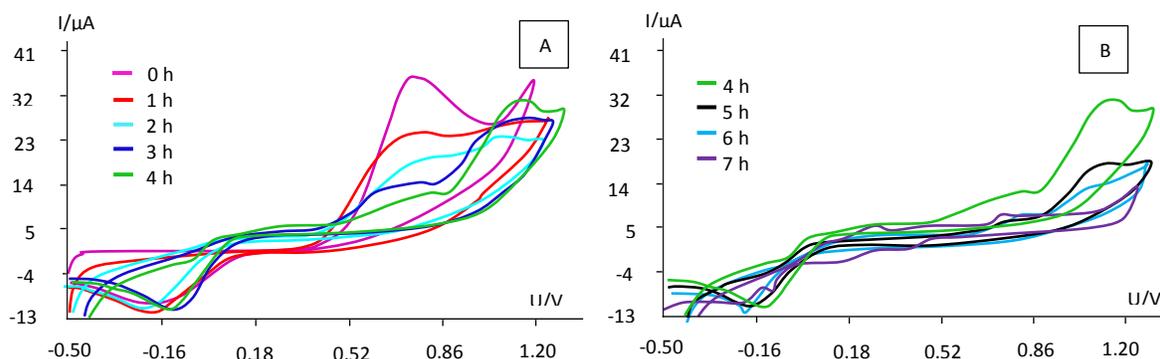


Figura 9. Comportamiento electroquímico de TU sobre electrodo de carbón vítreo a diferentes tiempos de reacción. A) De 0 a 4 horas y B) De 4 a 7 horas. Velocidad de barrido 28.6 mV/s.

En los primeros barridos de potencial se observa un pico anódico a 750 mV, el cual corresponde a la oxidación de TU hasta DSF y un pico catódico a -200 mV correspondiente a la reducción del DSF a TU. A medida que se realiza el proceso de oxidación la señal de oxidación de TU a DSF disminuye, lo cual indica la desaparición progresiva de TU del sistema de reacción. Simultáneamente se genera un segundo pico anódico cerca de los 1000 mV y el cual correspondería a la oxidación del DSF hasta azufre. Esta reacción es completamente irreversible, ya que no se aprecia la señal catódica correspondiente. A la quinta hora, se aprecia que ha desaparecido prácticamente toda la TU y que solo se mantiene el pico de oxidación del DSF, el cual paulatinamente desaparece en su totalidad alrededor de las 7 horas de oxidación. Se evidencia también la desaparición progresiva del pico de reducción de DSF a TU a medida que se genera mayor cantidad de azufre y cianamida. Estos resultados confirman la quasirreversibilidad de la reacción entre TU y DSF, pero también que luego de consumirse la TU, la reacción se vuelve irreversible, pues el DSF se descompone en forma relativamente lenta a subproductos de tiourea y un componente sulfínico el cual puede rápidamente descomponerse en cianamida y sulfuro elemental [20]. Este estudio solo está basado en el tiempo de oxidación, y se observa que la reacción de oxidación de la tiourea es inmediata, pero solo hasta después de dos horas hay una disminución significativa en la intensidad de corriente, que es proporcional a la concentración inicial de tiourea. Los siguientes estudios se centran en la evaluación de otros factores como el potencial aplicado, ya que la generación del DSF se debe dar sin una pérdida significativa de TU y en un tiempo menos prolongado.

Para esta caracterización, también se determinó el comportamiento electroquímico de DSF mediante voltamperometría cíclica en las mismas condiciones empleadas para el estudio de TU. El voltamperograma se presenta en la Figura 10.

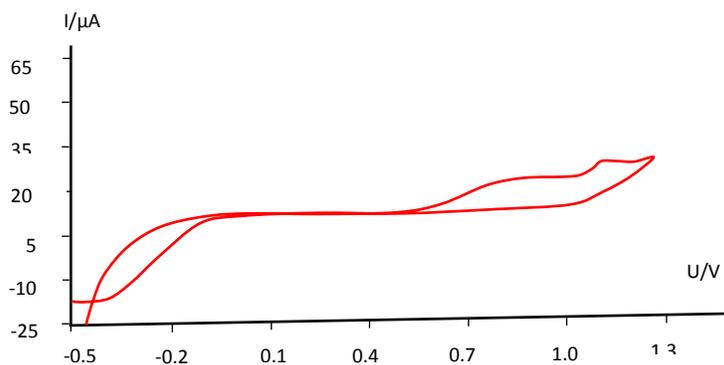


Figura 10. Voltamperograma cíclico de DSF 5 mM en H_2SO_4 0.03 F y KCl 0.5 M. Velocidad de barrido 28.6 mV/s

La Figura 10 muestra dos picos de anódicos correspondientes a la oxidación de DSF observándose en la celda la aparición de precipitado amarillo característico del azufre elemental y una señal catódica correspondiente a la generación de TU a partir de DSF. Se deduce de la posición de los picos y por comparación con los voltamperogramas de las disoluciones de tiourea, que la electrooxidación, efectivamente, genera DSF y que este producto es oxidado hasta azufre elemental. Por tanto se refleja la necesidad de un control riguroso del potencial de oxidación como quedo constancia en el numeral 5.1.

5.2.1 Efecto del potencial de oxidación

Durante el proceso de electrooxidación de TU, es importante reducir al máximo la generación de subproductos indeseados como el azufre ya que esto implica una pérdida de reactivo y como se verá más adelante un impedimento para llevar a cabo la etapa de lixiviación con eficiencia; por tal razón, es necesario conocer el potencial que se debe aplicar a la celda de dos electrodos para lograr la oxidación de TU solo hasta DSF. Para esto se oxidó la tiourea a diferentes valores de potencial aplicado. La reacción se realizó con 25 mL de TU 0.5 M disuelta en blanco con ánodo de platino y cátodo de acero. Se aplicaron diferentes valores de potencial y se determinó luego de una hora de reacción el comportamiento electroquímico mediante voltamperometría cíclica, en las mismas condiciones empleadas en el estudio del tiempo de reacción. Los voltamperogramas obtenidos se presentan en la Figura 11.

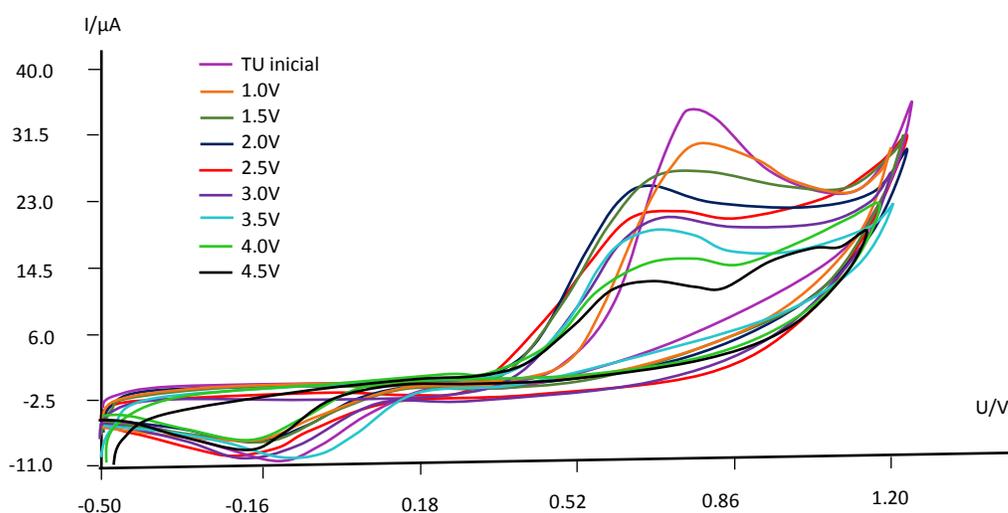


Figura 11. Comportamiento electroquímico de TU luego de la oxidación a diferentes valores de potencial aplicado. Tiempo de oxidación 1.0 hora. Velocidad de barrido 28.6 mV/s. sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + H₂SO₄ 0.03 M

Como se aprecia en los voltamperogramas de la Figura 11, entre mayor sea el valor del potencial aplicado, mayor es la disminución del pico de oxidación de tiourea, lo cual indica que existe mayor velocidad de reacción a potenciales mayores. Adicionalmente, se observa que el aumento del potencial genera mayor cantidad de azufre elemental, indicando que la reacción se vuelve irreversible, por tanto a potenciales más altos se presente abundante cantidad de precipitado amarillo (azufre) que hace difícil el seguimiento de la reacción debido a que se ocasiona una caída de la corriente por el efecto de la pasivación de los electrodos. Con base en los resultados obtenidos, y confirmando lo discutido en el numeral 5.1 respecto a la necesidad de no generar altos porcentajes de azufre se establece que el potencial no puede ser mayor de 2.5 V.

5.2.2 Efecto del pH

Uno de los parámetros más importantes para llevar a cabo la oxidación de la tiourea hasta la forma activa del DSF de acuerdo a lo planteado en investigaciones anteriores [33] es el pH del medio de reacción, por tanto se realizó la oxidación de tiourea a diferentes valores de pH (2 a 7) en la misma celda de oxidación y con las mismas concentraciones de reactivos de los experimentos anteriores con un potencial de 2.5V por dos horas. En cada caso el valor de pH se ajustó adicionando solución 0.1 F de NaOH según fuera necesario. Luego se determinó el comportamiento electroquímico mediante voltamperometría cíclica en las mismas condiciones empleadas en el estudio del tiempo de reacción, antes y después de la oxidación. En la Figura 12 se presentan los voltamperogramas obtenidos después de las dos horas de oxidación.

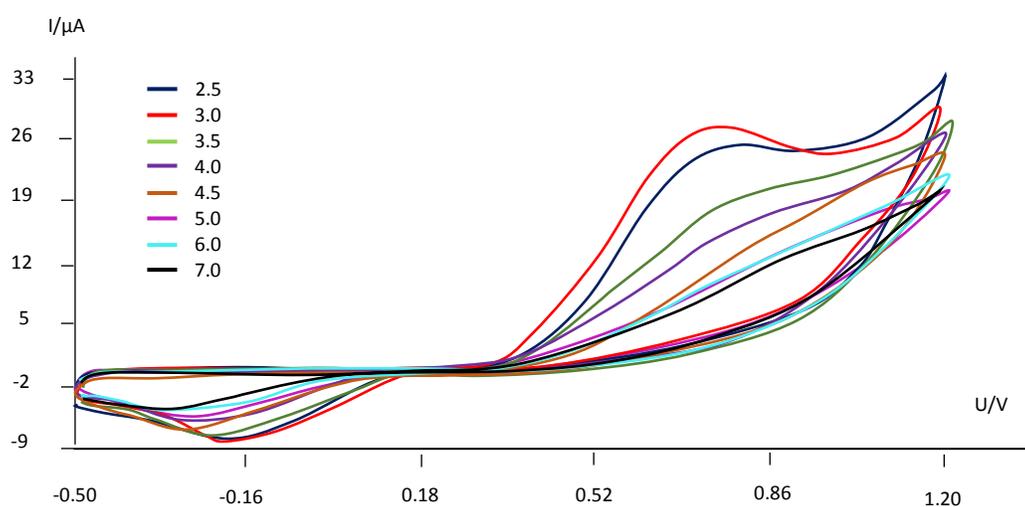


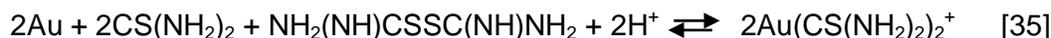
Figura 12. Comportamiento electroquímico de TU a diferentes valores de pH, después del proceso de oxidación electroquímica durante dos horas a potencial de 2.5 V. Velocidad de barrido 28.6 mV/s.

En la Figura 12 se evidencia que la tiourea deja de ser electroquímicamente activa a medida que aumenta el valor de pH de la solución. Lo anterior es indicativo de que la presencia del ion hidronio en el medio de reacción es necesaria para que se genere una especie química intermediaria, por lo cual el proceso es restringido a realizarse en medio suficientemente ácido para lograr una velocidad de oxidación aceptable. Ya que la TU forma el complejo con el oro siempre y cuando haya la acción del oxidante, que en este caso es el DSF en su forma activa protonada según lo reportado por Emery [34].

En consecuencia, es necesario que la TU sea disuelta en un medio suficientemente ácido (pH menor a 2.0), para garantizar la presencia de su forma electroquímicamente activa y la generación del DSF y posteriormente del complejo con oro.

5.3 RECUPERACIÓN DE ORO A PARTIR DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE.

Una vez establecidas las condiciones para la obtención del DSF (3.5%) a partir de la electrooxidación de la TU, se continuó con el paso de lixiviación, que consiste en una extracción sólido líquido, en donde la TU en presencia del DSF tiene la capacidad de disolver el oro para formar un complejo catiónico de la siguiente manera:



A 25 mL de solución de TU 0.2 M con 3.5% de DSF generado electroquímicamente se le adicionó 20 mg de oro en estado sólido, con el fin de lograr su completa disolución por complejación con TU y DSF, según lo reportado por Yannopoulos [35]. Sin embargo, luego de diez horas no se presentó la disolución del metal, pero si la formación de un precipitado amarillo (azufre) sobre la superficie del oro, lo cual impide el que el metal entre en contacto con el medio y se logre la formación del complejo. Lo anterior sugiere que el DSF y la TU reaccionan directamente en el medio generando azufre elemental, el cual se adsorbe sobre el metal impidiendo su disolución. Por lo anterior, se decidió llevar a cabo el proceso de lixiviación por un tiempo mayor y filtrar la solución cada ocho horas de lixiviación con el fin de retirar el oro no disuelto y la mayor cantidad posible de azufre. Luego de su limpieza, el oro fue adicionado nuevamente a la solución de trabajo. Luego de cada limpieza de oro y con mayor tiempo de lixiviación se observó que la cantidad de azufre depositada fue cada vez menor, lo cual confirma que el DSF presente en menor cantidad que la TU en la disolución, se consume en la formación de azufre y consecuentemente se presenta una lenta velocidad de disolución del oro. A estas soluciones se les realizó seguimiento por voltamperometría cíclica, con el fin de monitorear la aparición del pico propio del complejo TU-Au y su crecimiento en el tiempo. Adicionalmente, el residuo de oro no disuelto se pesó, para tener una estimación de la cantidad de oro disuelto por diferencia de peso

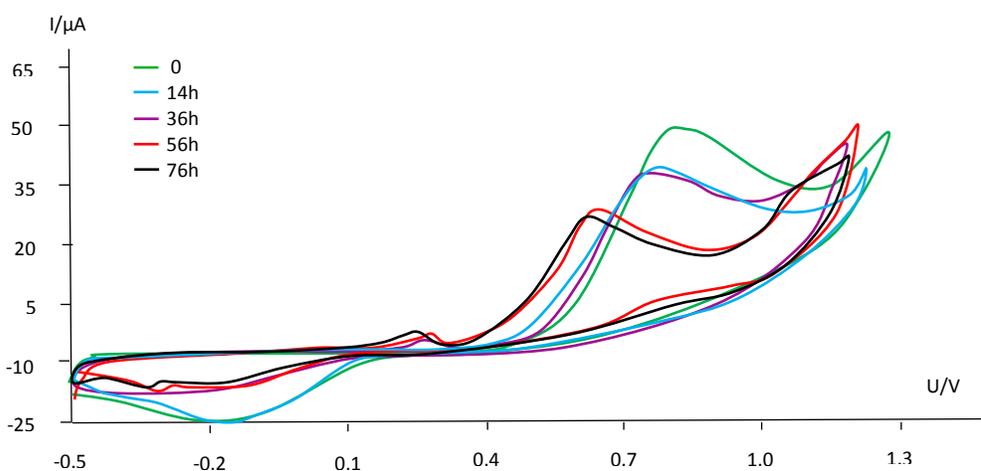


Figura 13. Comportamiento electroquímico de solución de TU electrooxidada en contacto con oro por diferentes tiempos de lixiviación. Velocidad de barrido 28.6 mV/s. sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + H₂SO₄ 0.03 M

En la Figura 13 se puede apreciar, además del pico característico de oxidación de TU a DSF, la aparición de un pico de oxidación cercano a los 0.3 V que se atribuye a la formación del complejo TU-Au, y además se observa una disminución en el pico que corresponde a la TU. Lo anterior sugiere que una parte de la TU libre en solución forma el complejo con el oro, haciendo que se forme el nuevo pico de oxidación (complejo TU-Au) y que disminuya la intensidad de corriente para el pico de la TU que es proporcional a su concentración. El crecimiento del pico del complejo TU-Au en un largo periodo de tiempo no es muy pronunciado, ya que al generarse azufre se da un gasto de DSF que es necesario para la formación de este complejo, de esta manera para lograr un alto grado de disolución de oro en la solución de TU electrooxidada, primero se debe controlar la reacción entre TU y el DSF generado, y segundo se debe reponer la cantidad de DSF gastada para mantener la proporción adecuada del complejante y el oxidante. Según las referencias bibliográficas consultadas se menciona que el DSF debe estar en una proporción del 10% [23], del 20% o hasta de un 50% de la cantidad inicial de TU [36], lo cual según los resultados que arroja este trabajo no sería viable por la alta reactividad para formar azufre y por tanto habría mayor pérdida de TU, afectando además la disolución de oro y la formación del complejo deseado.

5.3.1 Estudio del complejo entre oro y tiourea

Para caracterizar el complejo entre la TU y el oro, inicialmente se determinó el comportamiento electroquímico del oro, con el fin de encontrar sus potenciales de oxidación y reducción en la misma ventana de potencial de la TU, este comportamiento se muestra en la Figura 14.

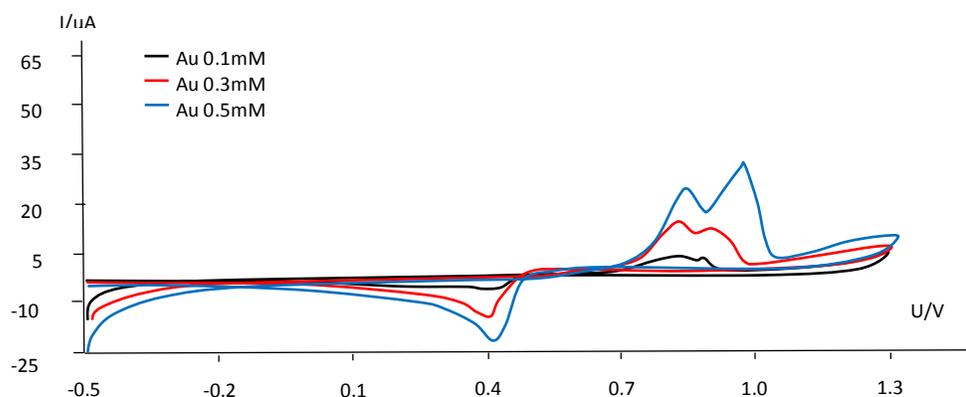


Figura 14. Comportamiento electroquímico de oro en blanco (0.5 M KCl + 0.03 M H₂SO₄). Velocidad de barrido 28.6 mV/s. Sobre un electrodo de carbono vítreo.

En los barridos de potencial con diferente concentración de oro (figura 14), se observan dos picos anódicos entre 0.7 V y 1.0 V, que crecen con el aumento de la concentración y que corresponden a los dos estados de oxidación más comunes para este metal 1+ y 3+. El primer pico a 0.8 V corresponde a la oxidación de Au⁰ hasta Au¹⁺, ya que se requiere una menor energía para arrancar el electrón desapareado del nivel de valencia 6s¹, mientras que para el estado 3+ se necesita un mayor potencial, al haber mayor requerimiento energético para desalojar tres electrones del nivel más interno 5d¹⁰. Este segundo proceso se representa en la señal observada a un potencial de 0.9 V y corresponde al proceso de oxidación desde Au¹⁺ hasta Au³⁺. También se presenta un pico catódico a 0.4 V, que al igual que los picos de oxidación, aumenta su intensidad con el aumento de la concentración de oro, este pico corresponde a la reducción desde Au³⁺

hasta estado Au^0 , en una señal formada por dos picos no resueltos en el voltamperograma cíclico de la Figura 14. Esta caracterización es de suma importancia, ya que si la TU compleja al oro la señal voltamperométrica para este complejo debe diferir de los valores de los potenciales para el oro libre. Además esta información contribuyó a la estimación de la relación molar entre la TU y el oro para formar el complejo TU-Au, ya que una vez formado el complejo con la cantidad máxima posible de oro, el exceso de éste metal se observa como una señal a un valor de potencial cercano al de oxidación de TU, pero con una mayor pendiente, producto de la mayor facilidad con que el metal se aproxima al electrodo de trabajo en comparación con TU. Este comportamiento se presenta en la Figura 15.

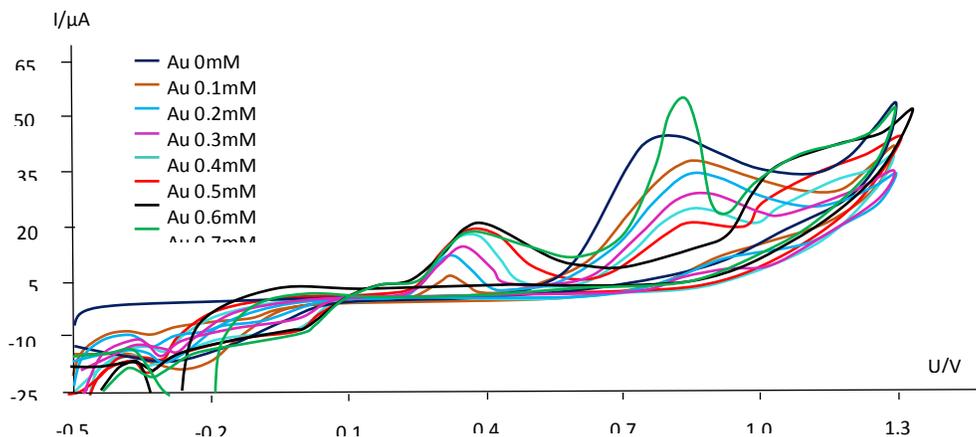


Figura 15. Voltamperogramas cíclicos TU 6 mM + DSF 0.6 mM con diferentes cantidades de oro. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + H_2SO_4 0.03 M

Para encontrar la relación molar entre TU y oro, se preparó una solución de TU ácida y DSF con concentraciones de 6 mM y 0.6 mM respectivamente adicionando cantidades de oro para lograr concentraciones del metal entre 0.1 mM y 0.7 mM. En la Figura 15 se puede observar la aparición del pico anódico cerca de 0.3 V correspondiente a la oxidación del oro complejado desde su estado $1+$ hasta $3+$, el cual aumenta a medida que se forma mayor cantidad de complejo al agregar solución de Au $1+$. Simultáneamente se presenta disminución del pico anódico de la TU, por tanto hay un gasto de esta especie para la formación del complejo TU-Au. Con el primer barrido de potencial que corresponde a la concentración de 0.1 mM de oro se aprecia la formación del complejo, por tanto una vez se logra la disolución del oro, la formación del complejo entre TU y oro es inmediata. Con el barrido para la concentración de 0.6 mM de oro el crecimiento del pico anódico del complejo TU-Au es máximo y el pico anódico de la TU desaparece por completo, mostrando así que la capacidad de la TU para complejar al oro es de aproximadamente el 10%, ya que al hacer el barrido con la concentración de 0.7 mM de oro, el pico del complejo TU-Au permanece constante, y se observa la aparición de una señal atribuida a la oxidación de Au^{1+} libre, debido a que no existe TU disponible para complejarlo. En un estudio más detallado entre los puntos de concentración 0.6 mM y 0.7 mM de oro adicionado, se pudo confirmar que la cantidad de oro que puede ser complejada corresponde al 10% de la concentración de TU, ya que al adicionar una cantidad en exceso, en este caso de 0.01 mM la señal de oro libre fue detectada. De igual manera se hizo un estudio con la menor cantidad de TU que se puede complejar con el oro y que presenta una señal por esta técnica de caracterización y se observó una señal

propia del complejo TU-Au desde una concentración de oro de 0.026 mM, confirmando así que la formación del complejo es posible con las condiciones adecuadas que garanticen la disolución de oro. Los voltamperogramas de estos estudios se presentan en el Anexo 9.

Para confirmar el efecto del DSF sobre la formación del complejo TU-Au, se evaluó el comportamiento electroquímico de la TU y el DSF 6.0 mM en soluciones diferentes con adición de oro a concentraciones entre 0.2 mM y 0.8 mM. En la Figura 16 se presenta el efecto del DSF y en la Figura 17 el efecto de la TU.

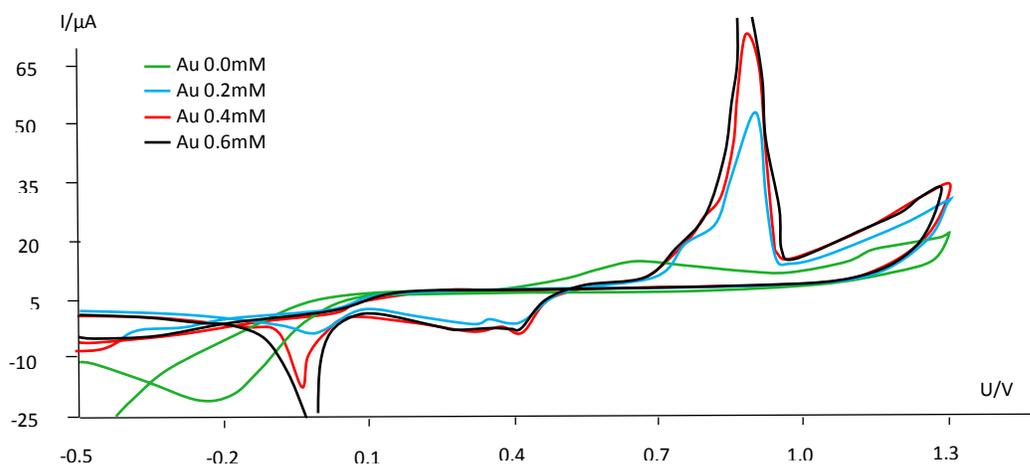


Figura 16. Voltamperogramas cíclicos de DSF 6 mM + Au en diferentes concentraciones. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + 0.03 M H₂SO₄

En una solución de DSF 6.0 mM con adición de oro (Figura 16) no hay formación de un complejo con el oro, ya que desde la primera adición de oro que corresponde a 0.2 mM, tanto el pico anódico cerca de 0.8 V como el pico catódico en 0.4 V característicos del oro libre se aprecian y aumentan su intensidad con el aumento de la concentración de oro. También se presenta un pico catódico cerca de 0 V por la reducción del DSF a TU, pero esta cantidad de TU no es suficiente para lograr la formación de complejo. De esta manera se confirma que el DSF por sí solo no compleja al oro. Al hacer el estudio solo con solución de TU sin el DSF (Figura 17), en el barrido inicial con una cantidad de 0.2 mM de oro no hay formación del complejo, pero si la disminución en el pico anódico de la TU, es decir se está generando un gasto pero no en la formación del complejo. Si se compara este resultado con lo observado en la Figura 15, con esta cantidad de oro ya hay formación del complejo en las condiciones adecuadas de lixiviación. A partir de 0.6 mM de oro hay la aparición de un pico anódico similar al del complejo pero con desaparición por completo de la TU y a partir de 1.2 mM la señal de oro libre. Los resultados anteriores confirman que es necesaria la presencia del DSF, para que desde concentraciones tan pequeñas de oro como de 0.026 mM haya la formación del complejo TU-Au, porque a pesar de que se muestra que se puede formar el complejo a altas concentraciones de oro, esta reacción se presenta debido a que en los barridos sucesivos hacia potenciales positivos se genera DSF, aunque no en la cantidad suficiente para garantizar la formación del complejo desde los barridos iniciales. En síntesis, la presencia del DSF es indispensable para la formación del complejo, ya que se cataloga al DSF como el oxidante y a la TU como el complejante.

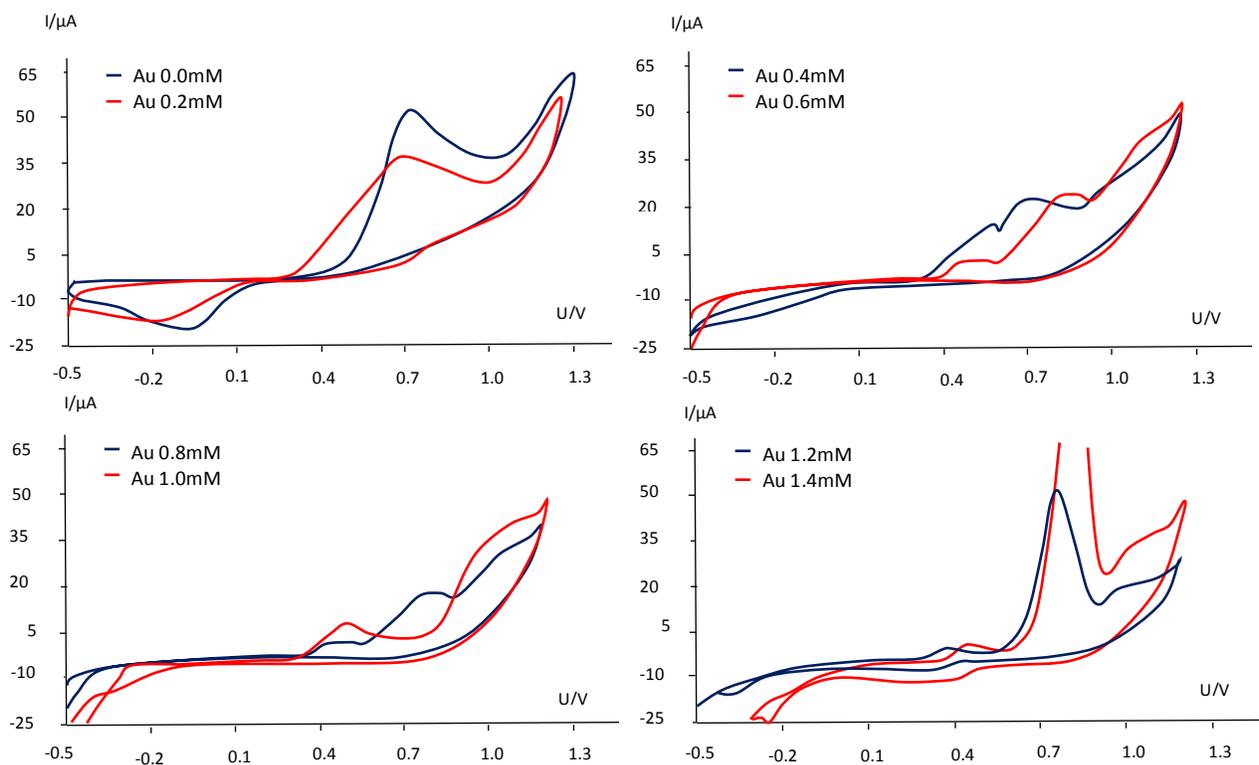


Figura 17. Voltamperogramas cíclicos de TU 6mM + Au en diferentes concentraciones. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + 0.03 M H₂SO₄

Con el fin de establecer con mayor precisión la relación TU/DSF necesaria para realizar el proceso de lixiviación de oro, se realizó la oxidación de TU aplicando un potencial de 1.85 V durante 150 minutos y adicionando oro en concentraciones correspondientes al 2 y al 10% del contenido de TU en la disolución de trabajo, a los cuales se les llamará caso 1 y caso 2 respectivamente, monitoreando el proceso por voltamperometría cíclica. Este comportamiento se presenta en la figura 18.

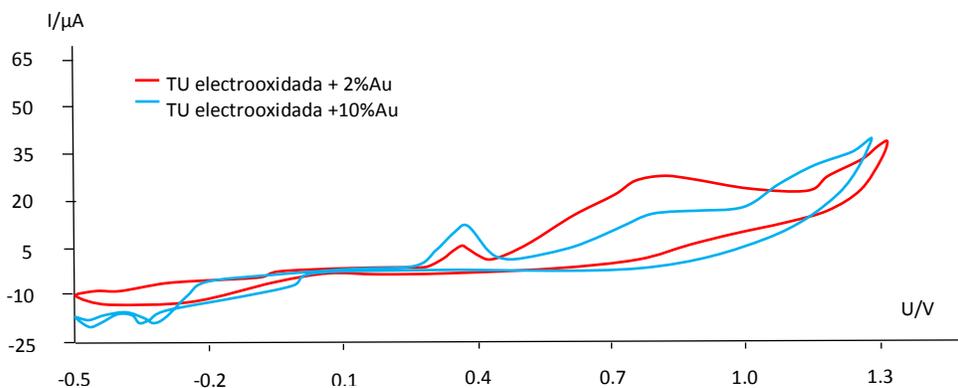


Figura 18. Voltamperogramas cíclicos de TU electrooxidada con oro en dos concentraciones, 2% y 10% respecto a la concentración de la TU. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + H₂SO₄ 0.03 M

Como se puede ver en la Figura 18, a pesar de que el porcentaje de DSF es menor del 10%, este porcentaje es apropiado para generar el complejo TU-Au en ambos casos, ya que aumenta el pico anódico del complejo TU-Au con relación del 2% al 10% de oro adicionado y al igual que en estudios anteriores, la formación del complejo conlleva a una disminución del pico anódico de la TU. Para el caso 1 la estabilidad del complejo en el tiempo se evaluó hasta 48 horas, en donde, no hay cambio significativo en la señal voltamperométrica propia del complejo, pero sí se observa la aparición de residuo blanco que al final de las 48 horas se tornó amarillo, por lo cual una vez formado el complejo, este se mantiene estable, pero la TU tiene una alta reactividad en el medio de reacción generando azufre. En el caso 2, no hay aparición de ningún residuo propio de la generación de azufre, ya que la cantidad de oro ocupa toda la TU disponible. De esta manera queda establecido que en este trabajo se logró la formación del DSF de una manera controlada en un 3.5% y que esta cantidad es suficiente para la formación del complejo entre la TU y el oro.

5.3.2 Electrodeposición.

En pasos anteriores se ha visto cómo es posible la disolución del oro por parte del sistema TU-DSF con las condiciones adecuadas, por tanto con esta solución de lixiviación, en la cual se tiene el oro en estado 1+ en el complejo que se forma con la TU, es necesario hacer su recuperación de este complejo para presentar la viabilidad de usar la TU como extractante de oro. Los experimentos de la electrodeposición se realizaron sobre las soluciones de lixiviación, que fueron electrooxidadas con un porcentaje de 3.5 de DSF y adicionando el oro en solución de agua regia con una concentración de $2,7 \times 10^{-3}$ M, para garantizar una mayor cantidad de oro disuelto, ya que aunque se logró la disolución del oro las cantidades fueron muy pequeñas y útiles solo para la caracterización cualitativa.

Para el procedimiento de electrodeposición se utilizó ánodo y cátodo de platino por ser el material más adecuado y resistente en este medio de reacción con acidez severa, aplicando un potencial de 0.5 V durante 10 minutos. No fue posible mantener este sistema por más tiempo ya que el medio de reacción afecta la superficie de electrodeposición. Este procedimiento se llevó a cabo en la misma celda de la electrooxidación de dos compartimientos con el fin de controlar el transporte de especies electroactivas que pueden tener efecto sobre la TU que resulta de la reducción del complejo TU-Au. La electrodeposición de oro se realizó por reducción sobre el cátodo, observándose una fina capa amarilla en la superficie, una imagen de esto se observa en el Anexo 10. La cantidad de oro recuperada se determinó por diferencia de peso del electrodo antes y después de la electrodeposición. Estos valores se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje de oro recuperado a partir de solución de lixiviación

Peso inicial del cátodo	Peso final del cátodo	% de oro recuperado
1257.8 mg	1259.3 mg	11.5
1157.8 mg	1159.6 mg	13.8
1257.8	1259.4 mg	12.3

Estos valores de recuperación son muy bajos comparados a los que se obtienen con los métodos tradicionales, pero estos valores están sujetos solo a diez minutos del proceso de electrodeposición, por lo cual se esperaría que a un mayor tiempo el oro sea recuperado en su totalidad; para esto es necesario que el oro que se adiciona a la solución para formar el complejo no esté en agua regia, de tal manera que las condiciones de acidez no sean tan severas y se permita una mayor tiempo de electrodeposición.

A este proceso de electrodeposición también se le hizo seguimiento por voltamperometría cíclica con el fin de monitorear la disminución del pico anódico del complejo TU-Au, como se aprecia en la Figura 19 la disminución es atenuada y no se da por completo como se esperaría por las razones ya discutidas.

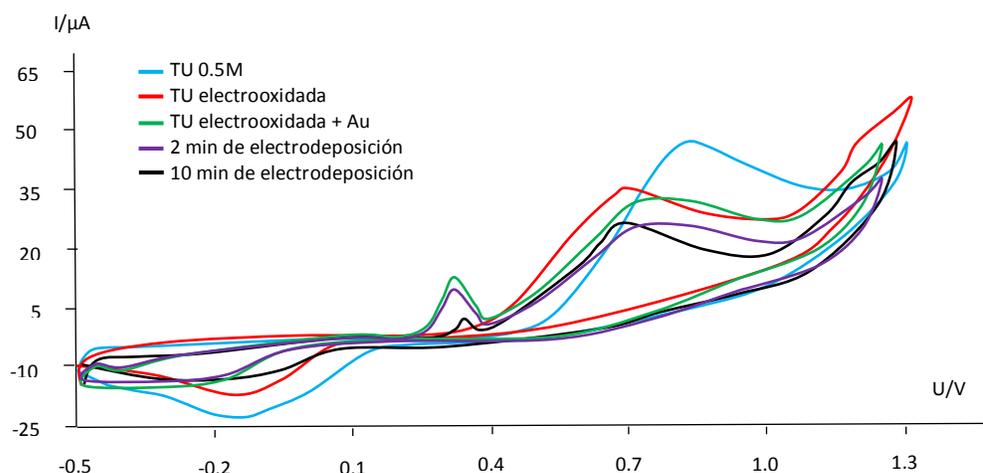


Figura 19. Voltamperogramas cíclicos de la solución de lixiviación después de la electrodeposición. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + H₂SO₄ 0.03 M

La solución de tiourea resultante después de la electrodeposición se tituló nuevamente para cuantificar cuánta tiourea se puede recuperar al final del proceso, con lo que se obtuvo un 81.5% de TU en la solución, este valor también está sujeto a que en la solución todavía hay TU en complejo, por tanto podría aumentar este porcentaje con la electrodeposición total.

5.4 EVALUACIÓN DE LAS POSIBLES INTERFERENCIAS

El efecto de algunos metales sobre el sistema de lixiviación de oro con solución de TU-DSF se evaluó para conocer la selectividad de la TU por el oro y porque una alta concentración de estas especies aumentaría significativamente el gasto de TU y por tanto se elevan los costos de extracción de oro, ya que estos pueden estar presentes en el mineral empleado como fuente de oro. Los metales que se estudiaron fueron hierro, calcio, plomo, zinc y cobre, a los cuales primero se los caracterizo por voltamperometría cíclica, para conocer su comportamiento electroquímico y observar si presentaban alguna respuesta electroquímica en la ventana del potencial en la que fue evaluada la TU. Para este caso solo el cobre presento respuesta electroquímica con dos picos anódicos a -0.2V y 0.3V que corresponden a los dos estados de oxidación más comunes para el cobre, 1+

y $2+$, y un pico catódico a -0.4 V, el voltamperograma para este comportamiento se presenta en la Figura 20. Luego se evaluó el efecto de estos metales en diferentes concentraciones desde 1.2×10^{-7} a 1.4×10^{-3} M sobre una solución de TU y DSF con concentración constante.

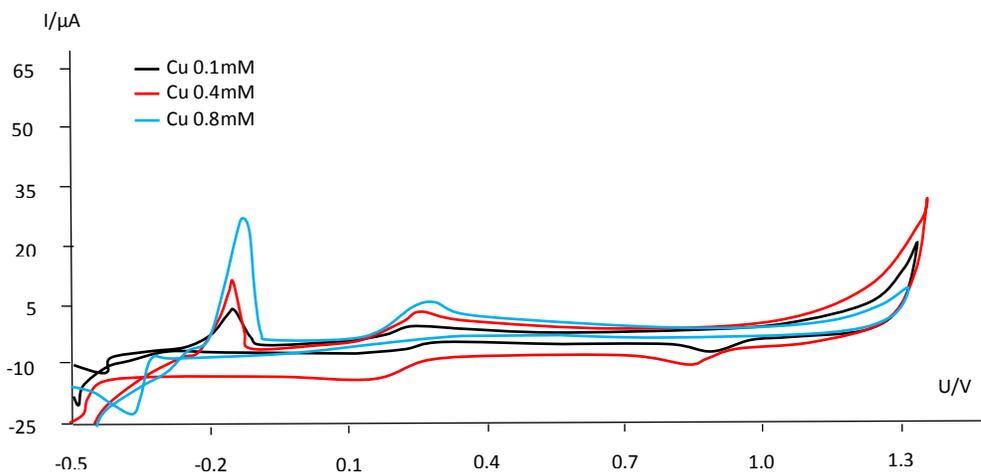


Figura 20. Comportamiento electroquímico de cobre en blanco. Velocidad de barrido 28.6 mV/s. Sobre un electrodo de carbono vítreo.

Para todos los metales, el efecto que se presenta está sobre el pico anódico de la TU, el cual disminuye su intensidad, tal vez porque la TU se ve afectada porque en el medio de reacción hay presencia de otros iones provenientes de las soluciones que contienen a los metales, pero no hay ninguna señal electroquímica que demuestre la presencia de un complejo formado por parte de la TU y los metales en cuestión como si se observa en estas mismas condiciones de reacción con el oro

Para confirmar esto, se estudió el efecto de estas especies sobre la solución de TU 6.0 mM, DSF 0.6 mM y Au 0.4 mM, se escogió esta concentración para el oro, ya que se sabe que la cantidad máxima de oro que podría ser complejado por la TU en estas condiciones de reacción es de 0.6 mM, pero entonces no habría TU libre para observar el efecto sobre ésta. Los metales se adicionaron en tres concentraciones diferentes, una por debajo de 0.4mM, la otra en 0.4mM y la tercera por encima de 0.4mM (en exceso), con el fin de dar una estimación del comportamiento en una fuente natural de mineral, esto se evaluó por dos horas de reacción con cada concentración para garantizar el equilibrio en cada reacción.

Al evaluar el efecto del ion Cu^{2+} (Figura 21), se puede observar como éste ion tiene una gran influencia sobre el complejo de TU-Au formado, ya que desde la primera adición de Cu^{2+} 0.1 mM hay una disminución en la intensidad del pico anódico del complejo TU-Au, que está relacionada directamente con el aumento en la concentración de cobre, por tanto el cobre actúa directamente sobre el complejo. Pero una vez identificada esta interferencia se pueden proponer pretratamientos del mineral antes del paso de la lixiviación con el fin de disminuir o eliminar esta interferencia que consume TU. Miller [33] reporta que el pre lavado con ácido es un método eficiente para eliminar interferencias ya que la mayoría de los metales presentan sensibilidad frente algunos ácidos. Este comportamiento se presenta en la Figura 21.

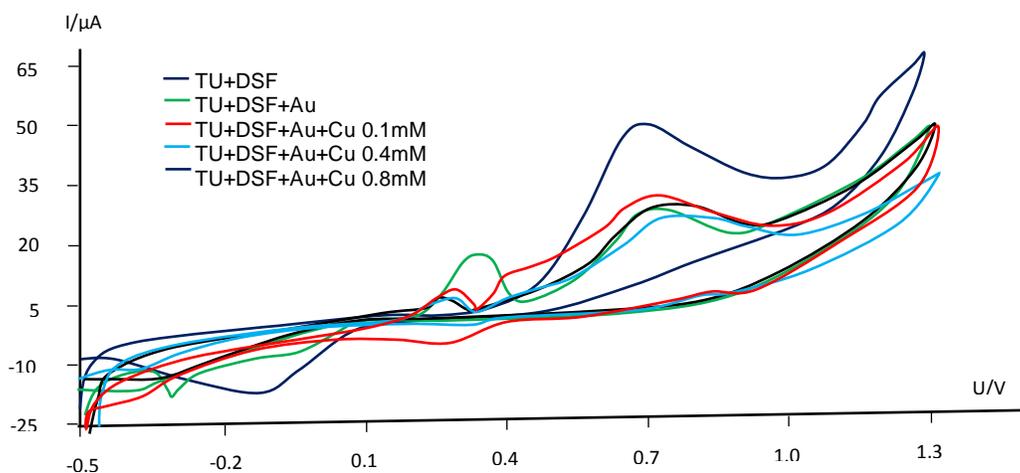
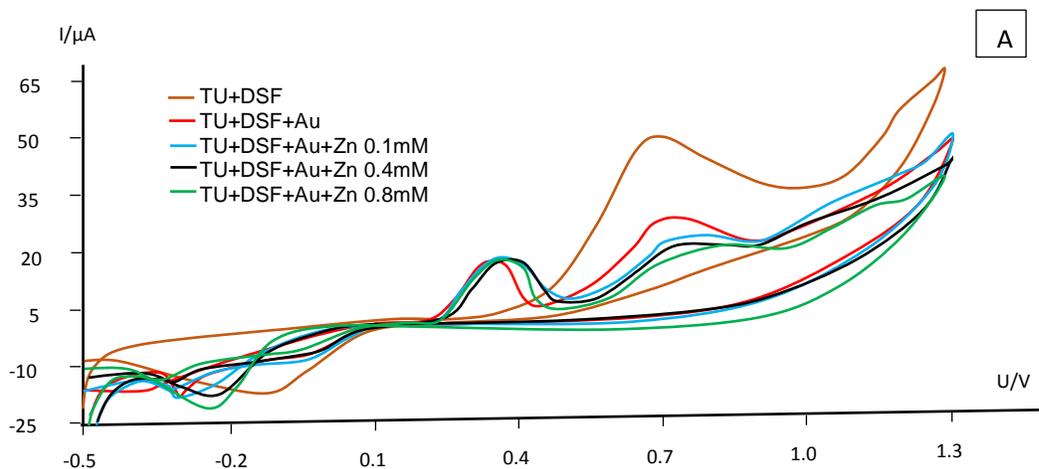


Figura 21. Voltamperogramas cíclicos Tu 6Mm + DSF 0.6mM + Au 0.4 mM con Cu en 0.1mM, 0.4mM, 0.8mM. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolyte soporte KCl 0.5 M + H₂SO₄ 0.03 M

Al evaluar el comportamiento del zinc, el hierro, el plomo y el calcio se observa que estos metales no tienen efecto directo sobre el complejo TU-Au, como lo presento el cobre, pues la respuesta electroquímica del complejo permaneció constante hasta la adición en exceso del metal. De esta manera se confirmó la poca reactividad de estos metales en el medio de reacción y frente al complejo que se forma con el oro y la selectividad de la TU por el oro. Cabe mencionar que todos los metales adicionados se encontraban en estado de oxidación 2+, por tanto para el hierro, en este caso no tendría efecto como oxidante, y esto se aprecia en la Figura 22.B, ya que la señal de la TU también permanece casi constante sin efectos de oxidación descontrolada. De la misma forma sucede para el ion Zn²⁺, ya que al estar en estado 2+ no presenta reactividad sobre el sistema, mientras que el zinc en estado cero, en el método volumétrico de cuantificación que se presenta en el Anexo 2, tiene un gran efecto al permitir la reducción de las especies reversibles del proceso de electrooxidación. Para el plomo no se pudo evaluar la concentración en exceso, ya que desde la concentración 0.4 mM se genera un precipitado blanco de PbCl₂ que se deposita sobre los electrodos y no permite una buena caracterización del sistema.



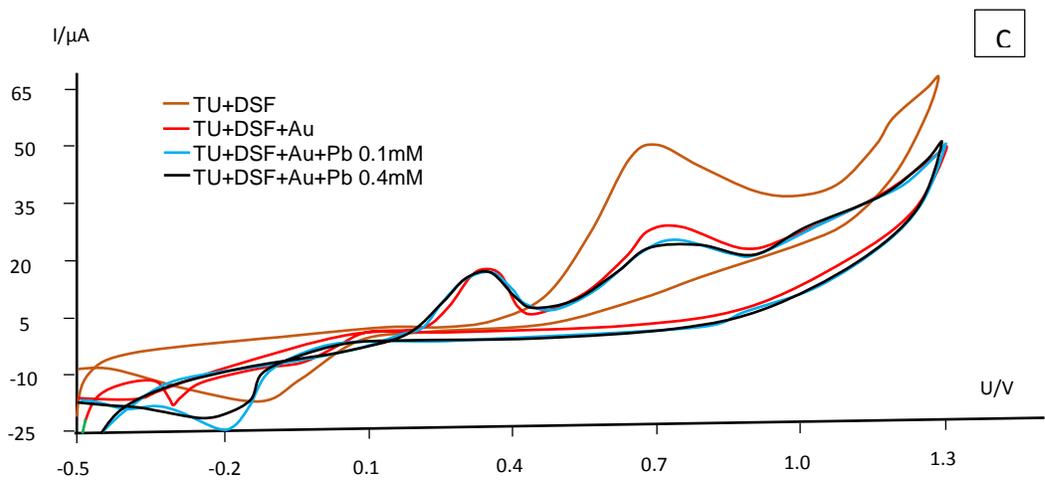
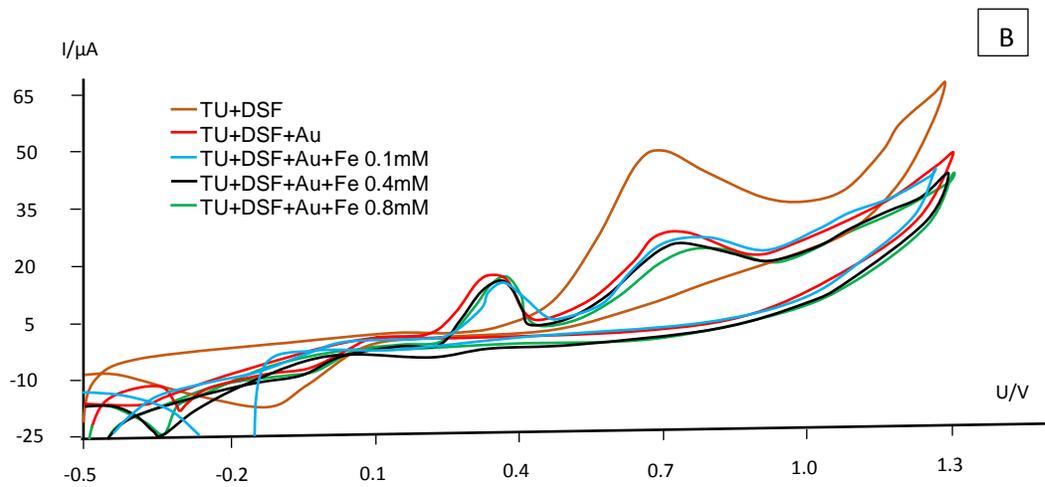


Figura 22. Voltamperogramas cíclicos TU 6 Mm + 0.6 mM DSF +0.4 mM Au con: A) Zn^{2+} 0.1 mM, 0.4 mM, 0.8 mM. B) Fe^{2+} 0.1mM, 0.4 mM, 0.8 mM. C) Pb^{2+} 0.1 mM y 0.4 mM. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M + H_2SO_4 0.03 M

6. CONCLUSIONES

- El diseño del sistema de oxidación para obtener el DSF de la oxidación parcial de la TU, es de suma importancia, ya que se debe controlar al máximo las reacciones de oxidación y reducción para que la generación de especies secundarias indeseables sea mínima; esto se logró con la celda de dos compartimientos separadas por una membrana, que permite el control de especies electroactivas de tal manera que se logró la oxidación de TU hasta DSF, pero se evitó en gran medida el proceso inverso, impidiendo que el DSF reaccione irreversiblemente hasta TU y compuestos sulfínicos. El par electródico que presentó mejor desempeño fue del platino como ánodo y el acero como cátodo, debido a que se obtiene mayor producción de DSF que de azufre.
- Para la oxidación química con los iones hierro (III) e hipoclorito se encontraron las mejores condiciones de oxidación en cuanto a pH, temperatura y concentración, con un punto en común de pH 1, confirmando que es necesario las condiciones de acidez severa en el medio de reacción. Aunque se lograron porcentajes altos de oxidación por parte de estos iones, la oxidación es descontrolada con gran producción de azufre y poca generación de DSF haciendo que haya pérdida de la tiourea, sugiriendo que este método para la oxidación no sería viable económicamente.
- La electrooxidación de la TU presentó ventajas frente a la oxidación química con el ion hierro (III) y el hipoclorito, al obtener el DSF de una forma más controlada con una menor pérdida de TU por las reacciones irreversibles hasta azufre.
- Los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica confirman la quasirreversibilidad de la reacción entre TU y DSF, y la irreversibilidad de la reacción del DSF cuando el valor del pH de la solución es mayor de 2.5 y el potencial aplicado es mayor de 2.5 V.
- La reacción entre DSF y TU para generar azufre debe ser controlada porque afecta principalmente la velocidad de disolución del oro, debido a la adsorción del producto sobre el metal y al consumo de DSF que es necesario para lograr la formación del complejo TU-Au.
- La cantidad de oro complejado corresponde a un 10% de la cantidad de TU presente en la solución, que debe contar también con la presencia constante de un 3.5% de DSF.
- Las especies Fe^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , no constituyen una seria interferencia para la formación y estabilidad del complejo TU-Au. Sin embargo la presencia del ion Cu^{2+} hace disminuir la concentración de TU y afecta la estabilidad del complejo TU-Au, por lo cual se presume la formación de un complejo TU-Cu que no fue registrado en las condiciones de estudio.
- Se comprobó que es posible llevar a cabo la disolución del oro por parte de TU-DSF en medio ácido y hacer la electrodeposición desde el complejo formado.

7. RECOMENDACIONES.

- Controlar la reacción entre TU y DSF con el fin de no generar azufre para que no se adsorba sobre la superficie del metal impidiendo su disolución y para mantener constante la cantidad de DSF requerida para la formación del complejo TU-Au, de esta manera aumentar la velocidad de disolución.
- Estudiar más afondo la posibilidad de recuperar la TU después del proceso de electrodeposición y establecer cuanto porcentaje es posible recuperar y por cuantos ciclos es posible su reutilización
- Diseñar un sistema que permita llevar acabo la etapa de electrooxidación, lixiviación y electrodeposición en flujo continuo, de tal manera que se mantenga constante la relación TU/DSF para lograr aumentar la cantidad de oro disuelto, y si es viable que la TU que se logre recuperar al final del proceso pueda ser recirculada por varios ciclos.
- Estudiar otras alternativas para la membrana de intercambio entre el ánodo y el cátodo que permitan una mayor selectividad en el transporte de especies electroactivas, de tal manera que la oxidación de la TU sea más controlada y no haya la formación de azufre.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Plaskin, I. N., Kozhukhova, M. (1941). The solubility of gold and silver in thiourea. Dok. Ak. Nauk. SSR 31: 671-74.
- [2] Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources - A review. Hydrometallurgy, 115-116, 30-51.
- [3] Arriaga, F. A. (2014). Mercurio en la minería del oro: impacto en las fuentes hídricas destinadas para consumo humano. Rev. salud pública. 16 (6), 947-957.
- [4] Subgerencia Cultural del Banco de la República. (2015). Fondo abiertos de autores colombianos - León de Greiff (1895 - 1976). Recuperado de <http://www.banrepcultural.org/museo-del-oro/sociedades/metalurgia-prehispanica/oro-cobre-plata-platino>
- [5] Garay, L.J. (Ed.). (2013). Minería en Colombia. Derechos, políticas públicas y gobernanza. (Vol. 1) Madrid.
- [6] UPME. (2014). Indicadores de la minería en Colombia. Recuperado como :Minería, E. N. 2013 desde http://www.simco.gov.co/Portals/0/Analisis%20Sectorial/INDICADORES_24_06_2013.pdf
- [7] OMS. (2008). Mercury: Assessing the Environmental Burden of Disease at National and Local Levels. Environmental Burden of Disease Series, N° 16. OMS. Ginebra (Suiza).
- [8] Hilson, G and Monhemius, A.J. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?. Journal of Cleaner Production, 14. 1158-1167.
- [9] Cardenas, R. (1994). Metalurgia extractiva del oro. Imprenta Offset Ltda. Bolivia.13-29
- [10] (ONUDI), D. I. (2010). Proyecto Global de Mercurio GMP II. Antioquia, Colombia.
- [11] Joshi, V. y Urttil, P. (2009). India and climate change mitigation. And Helm et al. The economics and politics of climate change.Oxford University Press. Oxford, England
- [12] Moran, R. (1998). Cyanide Uncertainties, Observstions on the Chemistry, Toxicity and Analisis of cyanade in Mining-Related Waters. Mineral Policy Center Issue Paper 1.
- [13] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la Republica de Colombia, LEY 1658 DE 2013.consultado en: www.minambiente.gov.co
- [14] Stuttgart, S. H. (1995). Thiourea. German Chemicla Society Advisory Committee on Existing Chemiclas of Environmental Relevance (BAU Report 179).
- [15] Mertschenk, B. F. (1995). Thiourea and thiourea derivates. Ullmann´s encyclopedia of industrial chemistry, 5th ed. Volume A26, 803-815.
- [16] Blume, A. B. (1993). Prediction of pesticide behavior in soil by means of simple field tests. Ecotoxicology and Environmental Safety, 26. 313-332.
- [17] Fesch C, Simon W, Haderlein S, Reichert P, Schwarzenbach R. (1998) Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modeling. Journal of Contaminant Hydrology, 31, 373-407.

- [18] World Health Organization. (2003). Thiourea. Concise International Chemical Assessment Document 49. Geneva.
- [19] Williams, K. G. (1974). Thiouracils and thioureas: comparisons of the absorption, distribution, destruction and excretion. *Archives of Internal Medicine*, 80, 37–52.
- [20] Ziegler-Skylakakis, K., Kielhorn J., Könnecker G., Koppenhöfer J., Mangelsdorf I. (2003). Thiourea. Geneva: United Nations Environment Programme. Labour Organization. World Health Organization.
- [21] Lashen, S. R. (1970). Decomposition of thioureas by a penicillium species and soil and sewage-sludge microflora. *Journal of General Microbiology*, 64, 139–150.
- [22] Rheinheimer, G. H. (1990). Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von organischen Chemikalien im umweltrelevanten Konzentrationsbereich. *Forschungsbericht 106*. Kiel, Institut für Meereskunde der Christian-Albrechts-Universität., 2-51.
- [23] Miller, J. L. (2006). A review of gold leaching in acid thiourea solutions. *Mineral Processing & Extractive Metall* 27, 177–214.
- [24] Groenewald, T. (1974). Electrochemical studies on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold (I) thiourea complex ions. *Journal of applied electrochemistry*, 5, 71-78
- [25] Xiyun-Yang, Michael, S., Miller J. D. (2010). The interaction of thiourea and formamidine disulfide in the dissolution of gold in sulfuric acid solutions. *Minerals Engineering*, 23, 698-704.
- [26] Skoog, D.A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Madrid: McGraw-Hill Madrid.
- [27] Daniel H. (2001). *Análisis químico cuantitativo*. España.
- [28] Aleixo L. (2003). *Voltametria: conceitos e técnicas*. São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [29] Gönen, N. (2003) Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions. *Hydrometallurgy* 69. 169–176
- [30] Örgül, S., Atalay, Ü. (2002). Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore. *Hydrometallurgy* 67 . 71–77
- [31] Ubaldini S, Fornari P, Massidda R, Abbruzzese C. (1998). An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy* 48. 113– 124.
- [32] Birloaga, I., Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., Veglio, F. (2013). Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management* 33. 935–941
- [33] Li, J., Miller, J.D.(1999) Reaction Kinetics for Gold Dissolution in Acid Thiourea Solution Using Formamidine Disulfide as Oxidant. *SME Annual Meeting. Preprint 99-62. Denver, Colorado*.

[34] Emery, R. (1994) Tiouréia e Bromo como Lixivantes Alternativos à Cianetação do Ouro. *Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, n. 67.*

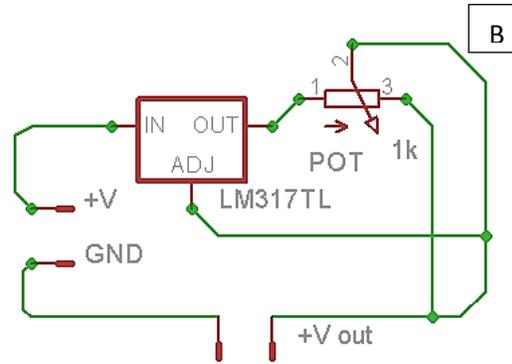
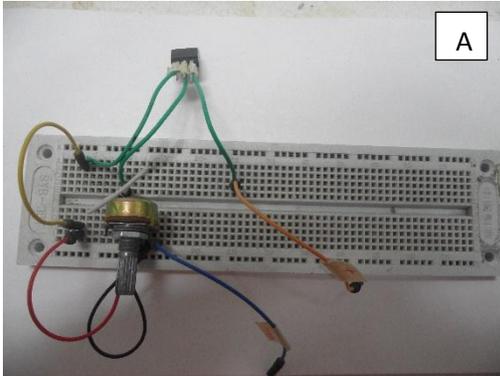
[35] Yannopouls, J.C. (1991). The extractive metallurgy of gold. Library of congress catalog card number. first edition. ISBN 978-1-9684-8427-4

[36] Carrillo, M., Delgado, J., Córdoba, Elcy. () Lixiviación con tiourea de dos minerales auroargentíferos santandereanos. *Revista colombiana de materiales* 5, 319-324

ANEXO 1. Circuito de baja potencia ultra-sencillo regulador de corriente

A. Prototipo real.

B. Diseño esquemático hecho en Eagle 6.6

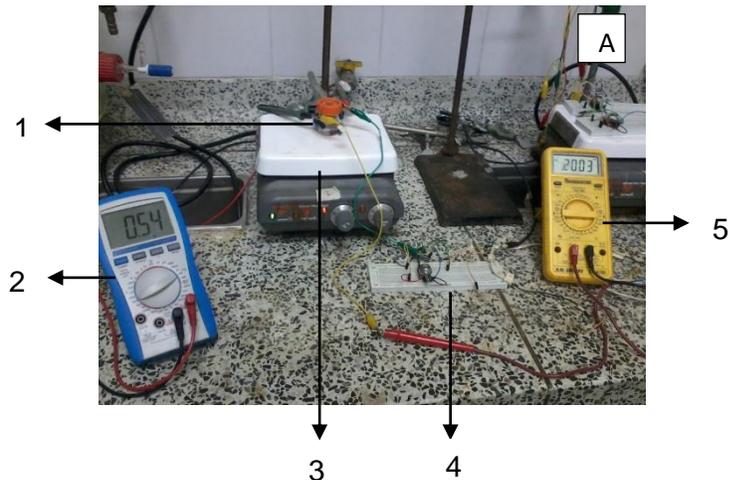


ANEXO 2. Sistema de oxidación con corriente y potencial fijos.

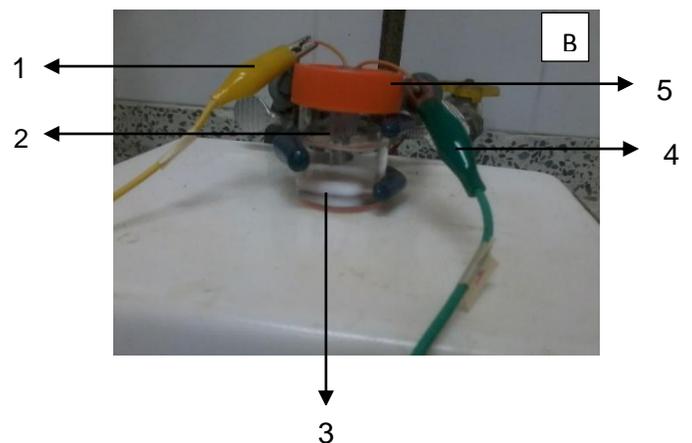
A. Sistema para la electrooxidación

B. Celda de electrooxidación

1. Celda de reacción
2. Multímetro que mide el potencial
3. Sistema de agitación
4. Circuito ultra-sencillo regulador de corriente
5. Multímetro que mide la corriente



1. Conexión al ánodo
2. Electrodo, que cambiaron según el caso por Pt, Ti, grafito o acero.
3. Magneto
4. Conexión al cátodo
5. Tapa del sistema



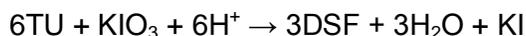
ANEXO 3. Método analítico para cuantificación de tiourea

Un método muy aproximado para cuantificar la concentración de tiourea en una solución es la volumetría para el cual se utiliza yodato de potasio 0.1N como solución titulante y como indicador una solución acuosa de almidón al 1%. El punto final queda determinado por el viraje de color desde incoloro hacia azul violáceo.



Los criterios de cuantificación son:

- **Tiourea libre:** La concentración de tiourea libre en una solución ácida se determina titulando con una solución 0.1N de yodato de potasio utilizando como indicador almidón acuoso al 1%. La reacción estequiométrica es:



Oxidación: $2CS(NH_2)_2 \rightarrow NH_3^+NHSCCSNHNH_3^+ + 2e^-$

Reducción: $I^{5+} + 6e^- \rightarrow I^-$

En esta reacción de oxidación y reducción la TU pierde 1 electrón y el KIO_3 gana 6 electrones.

- **Tiourea total:** Para determinar tiourea total (TU y DFS), primero se reduce el DFS a TU con zinc granulado (0.5g), se deja cuarenta y cinco minutos y se filtra el zinc en exceso. Luego, se titula la tiourea con el yodato. De esta forma se sabe la concentración del DSF por diferencia.

Ejemplo para el cálculo de cada una de las variables:

- ✓ Se requiere conocer el valor de tiourea inicial para conocer la concentración real de la solución preparada, que corresponde al 100%. Teniendo en cuenta la relación estequiométrica entre la TU y el KIO_3 y los factores de dilución correspondientes, se calculan las moles iniciales:

$$1,47 * 10^{-3} L KIO_3 * \left(\frac{0,1 mol KIO_3}{1 L KIO_3} \right) * \left(\frac{6 mol Tu}{1 mol KIO_3} \right) = 8,82 * 10^{-4} mol Tu * 6 * \left(\frac{25}{12} \right) \\ = 0,011025 mol$$

- ✓ El cálculo de las moles de TU libre permite conocer cuántas moles reaccionaron, se tiene:

$$0,92 * 10^{-3} L KIO_3 * \left(\frac{0,1 \text{ mol } KIO_3}{L} \right) * \left(\frac{6 \text{ mol } Tu}{1 \text{ mol } KIO_3} \right) * 6 * \left(\frac{25}{12} \right) = 6,9 * 10^{-3} \text{ mol } Tu$$

Estas moles halladas corresponden a la tiourea que no se oxidó (62,585%). Por diferencia con el 100% se obtiene el porcentaje de oxidación, que en este caso sería: 37,414%.

- ✓ Para calcular cuánto de lo que se oxidó se fue hasta azufre, se hace con los mL gastados en la titulación de tiourea total:

$$1,12 * 10^{-3} L KIO_3 * \left(\frac{0,1 \text{ mol } KIO_3}{L} \right) * \left(\frac{6 \text{ mol } Tu}{1 \text{ mol } KIO_3} \right) * 6 * \left(\frac{25}{12} \right) = 8,4 * 10^{-3} \text{ mol } Tu$$

Estas moles corresponden al 76,19%, lo que lleva a la conclusión de que 23,80% corresponde a azufre.

- ✓ Para hallar cuánto de DSF se formó se requiere saber primero cuántas moles se oxidaron, por diferencia entre las moles de Tu inicial y las moles de Tu libre:

$$0,011025 - 6,9 * 10^{-3} = 4,125 * 10^{-3}$$

- ✓ También se necesitan conocer las moles que reaccionaron hasta azufre por diferencia entre las moles de TU inicial y TU total:

$$0,011025 - 8,4 * 10^{-3} = 2,625 * 10^{-3}$$

- ✓ De esta forma si a las moles que se oxidaron se les sustrae las moles que se fueron hasta azufre se obtendrán las moles correspondientes al disulfuro de formamidina:

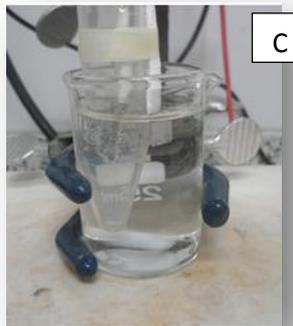
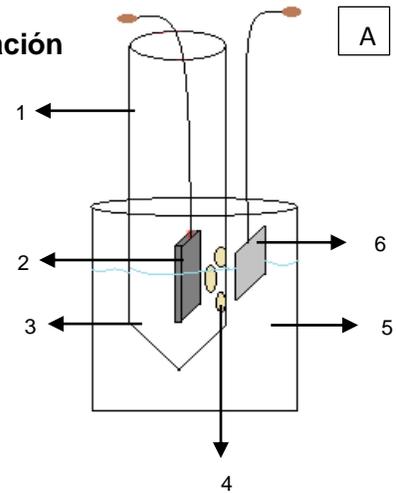
$$4,125 * 10^{-3} - 2,625 * 10^{-3} = 1,5 * 10^{-3}$$

- ✓ Como la relación entre TU y DSF es 2:1, las $1,5 * 10^{-3}$ moles calculadas se dividen entre 2 para de esta forma encontrar finalmente las moles del disulfuro $7,5 * 10^{-4}$ que corresponden a un porcentaje de 6,80%.

ANEXO 4. Celda de electrooxidación.

- A. Esquema de celda de electrooxidación
- B. Disposición de los electrodos en celda de electrooxidación
- C. Prototipo en celda real de electrooxidación
- D. Sistema de electrooxidación

1. Compartimiento catódico
2. Cátodo de acero
3. Solución blanco
4. Agar
5. Compartimiento anódico, con solución de TU
6. Ánodo de platino



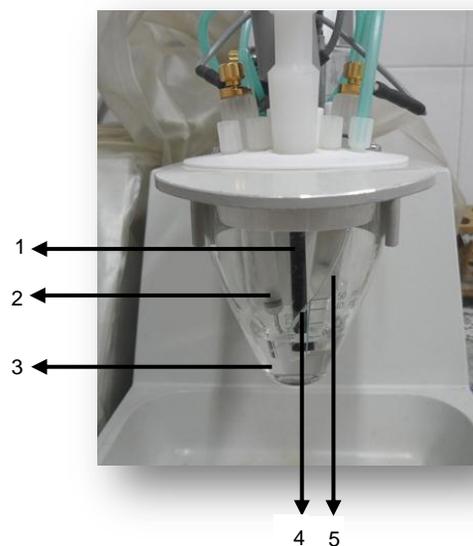
ANEXO 5. Diseño experimental

# Experimento	[Fe ³⁺] M	pH	Temperatura °C	[ClO ⁻] M	pH	Temperatura °C
1	0,167	4,5	36	0,115	4,5	36
2	0,07	2	22	0,039	2	22
3	0,264	2	22	0,191	2	22
4	0,07	7	22	0,039	2	50
5	0,264	7	22	0,191	2	50
6	0,07	2	50	0,039	7	22
7	0,264	2	50	0,191	7	22
8	0,07	7	50	0,039	7	50
9	0,264	7	50	0,115	4,5	36
10	0,03	4,5	36	0,191	7	50
11	0,33	4,5	36	0,012	4,5	36
12	0,167	1	36	0,242	4,5	36
13	0,167	8,7	36	0,115	4,5	12

14	0,167	4,5	12	0,115	4,5	60
15	0,167	4,5	60	0,115	1,0	36
16	0,167	4,5	36	0,115	8,7	36
17	0,167	4,5	36	0,115	4,5	36

ANEXO 6. Celda del polarógrafo

1. Electrodo de trabajo (carbón vítreo)
2. Electrodo auxiliar (platino)
3. Celda de reacción
4. Capilar para nitrógeno
5. Electrodo de referencia (Ag/AgCl)



ANEXO 7. Oxidación con los pares electródicos, para ver su reactividad, en cuanto a la formación de azufre

Ánodo	Cátodo	Potencial (V)	Corriente (mA)	Tiempo (h)	Observación
Platino	Platino	0.67	0.3	14	No hay residuo
Titanio	Titanio	0.9	0.3	14	Residuo blanco
Grafito	Grafito	0.43	0.6	14	Totalmente a azufre



ANEXO 8. Tablas ANOVA del diseño experimental para la oxidación con hierro (III) e hipoclorito.

A. Análisis de Varianza para % Oxidación con Fe³⁺

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	291,517	1	291,517	7,28	0,0307
B:Temperatura	2,38008	1	2,38008	0,06	0,8144
C:concentración	5718,56	1	5718,56	142,82	0,0000
AA	74,4615	1	74,4615	1,86	0,2149
AB	262,091	1	262,091	6,55	0,0376
AC	160,474	1	160,474	4,01	0,0854
BB	71,6052	1	71,6052	1,79	0,2229
BC	11,1156	1	11,1156	0,28	0,6146
CC	1,81726	1	1,81726	0,05	0,8374
Error total	280,283	7	40,0404		
Total (corr.)	7044,92	16			

R-cuadrada = 96,0215 por ciento
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 90,9063 por ciento
Error estándar del est. = 6,32775
Error absoluto medio = 3,24521
Estadístico Durbin-Watson = 2,42579 (P=0,8311)
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,259538

B. Análisis de Varianza para %Oxidación con ClO⁻

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	28,2543	1	28,2543	1,67	0,2286
B:Temperatura	65,7392	1	65,7392	3,88	0,0803
C:concentración	503,543	1	503,543	29,74	0,0004
AA	3,7439	1	3,7439	0,22	0,6493
AB	56,0211	1	56,0211	3,31	0,1022
AC	3,16261	1	3,16261	0,19	0,6758
BB	30,1989	1	30,1989	1,78	0,2145
Error total	152,36	9	16,9289		
Total (corr.)	832,031	16			

R-cuadrada = 81,6881 por ciento
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 67,4456 por ciento
Error estándar del est. = 4,11448
Error absoluto medio = 2,32491
Estadístico Durbin-Watson = 1,83585 (P=0,4961)
Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,0820728

C. Análisis de Varianza para %DSF con Fe³⁺

Fuente	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	29,255	1	29,255	41,22	0,0004
B:Temperatura	3,52224	1	3,52224	4,96	0,0612
C:concentración	83,7897	1	83,7897	118,05	0,0000
AA	4,10068	1	4,10068	5,78	0,0472
AB	0,04205	1	0,04205	0,06	0,8147
AC	4,53005	1	4,53005	6,38	0,0394
BB	3,19535	1	3,19535	4,50	0,0715
BC	1,14005	1	1,14005	1,61	0,2456
CC	0,475857	1	0,475857	0,67	0,4399
Error total	4,96847	7	0,709781		
Total (corr.)	138,404	16			

R-cuadrada = 96,4102 porciento
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 91,7947 porciento
Error estándar del est. = 0,842485
Error absoluto medio = 0,393194
Estadístico Durbin-Watson = 1,21512 (P=0,0940)
Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,103052

D. Análisis de Varianza para %DSF con ClO⁻

Fuente	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	18,6503	1	18,6503	40,93	0,0004
B:Temperatura	1,46383	1	1,46383	3,21	0,1162
C:concentración	0,789428	1	0,789428	1,73	0,2295
AA	3,54761	1	3,54761	7,79	0,0269
AB	2,03011	1	2,03011	4,46	0,0727
AC	1,40281	1	1,40281	3,08	0,1228
BB	3,41972	1	3,41972	7,51	0,0289
BC	4,97701	1	4,97701	10,92	0,0130
CC	0,333297	1	0,333297	0,73	0,4207
Error total	3,18944	7	0,455635		
Total (corr.)	36,4172	16			

R-cuadrada = 91,2419 porciento
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 79,9816 porciento
Error estándar del est. = 0,675007
Error absoluto medio = 0,365028
Estadístico Durbin-Watson = 1,7111 (P=0,3583)
Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,131059

E. Análisis de Varianza para % Azufre con Fe³⁺

Fuente	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	39,15	1	39,15	1,44	0,2602
B:Temperatura	28,0505	1	28,0505	1,03	0,3357
C:Concentración	3359,56	1	3359,56	123,90	0,0000
AA	21,9915	1	21,9915	0,81	0,3913
AB	275,538	1	275,538	10,16	0,0110
AC	70,8645	1	70,8645	2,61	0,1404
BB	25,3459	1	25,3459	0,93	0,3589
Error total	244,044	9	27,116		
Total (corr.)	4070,22	16			

R-cuadrada = 94,0042 porciento
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 89,3407 porciento
Error estándar del est. = 5,2073
Error absoluto medio = 3,06443
Estadístico Durbin-Watson = 2,76233 (P=0,9738)
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,398408

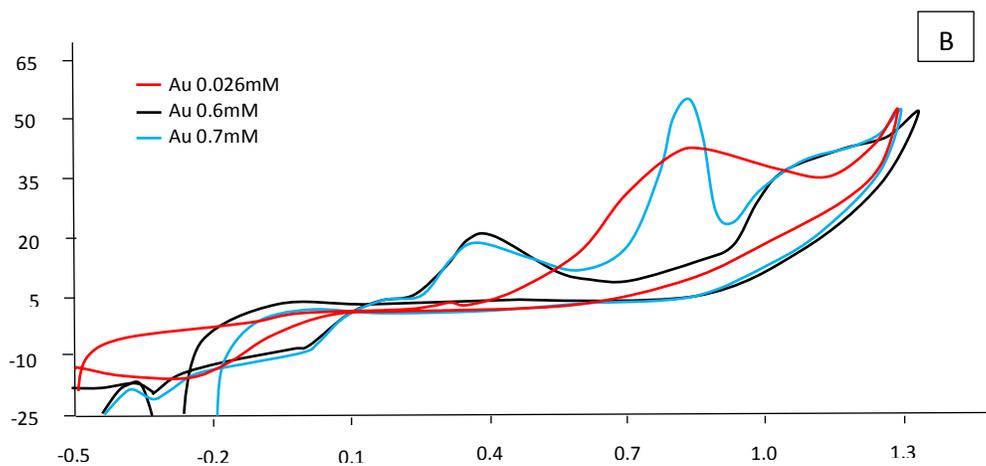
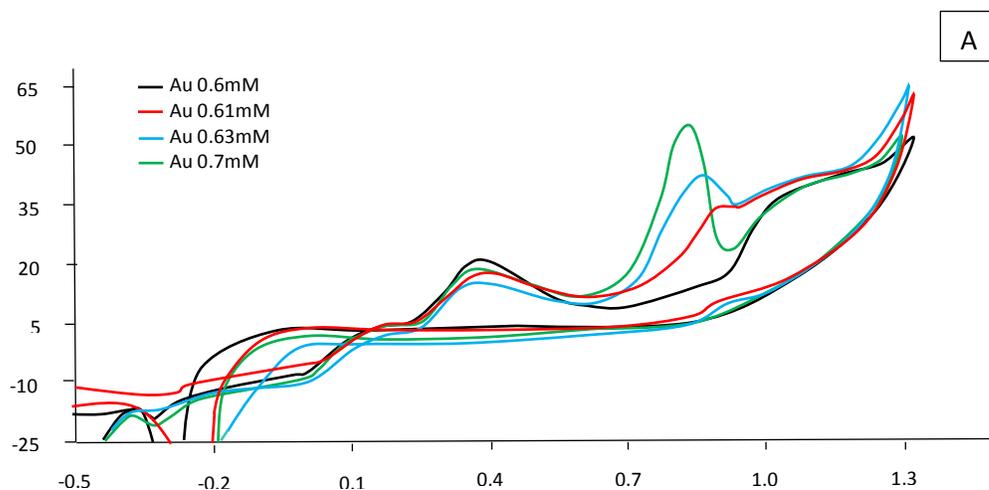
F. Análisis de Varianza para %Azufre con ClO⁻

Fuente	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
B:Temperatura	32,3032	1	32,3032	1,70	0,2193
C:concentración	417,518	1	417,518	21,93	0,0007
AB	21,484	1	21,484	1,13	0,3109
AC	17,1991	1	17,1991	0,90	0,3623
BC	37,1091	1	37,1091	1,95	0,1902
Error total	209,423	11	19,0384		
Total (corr.)	735,036	16			

R-cuadrada = 71,5085 porciento
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 58,5579 porciento
Error estándar del est. = 4,3633
Error absoluto medio = 2,58346
Estadístico Durbin-Watson = 2,2525 (P=0,7352)
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,128645

ANEXO 9. Comportamiento del complejo entre TU y oro

- A. Comportamiento electroquímico entre los puntos de concentración 0.6mM y 0.7mM para encontrar la relación molar entre TU y oro.
- B. Mínima cantidad de oro para formar el complejo TU-Au



Voltamperogramas cíclicos TU 6 mM + 0.6 mM DSF con la menor cantidad de oro detectada (0.026 mM), la mayor cantidad de oro complejado (0.6 mM), oro en exceso (0.7 mM) y el estudio entre los puntos de concentración de 0.6 mM y 0.7 mM de oro. Velocidad de barrido de 28.6 mV/s sobre un electrodo de carbono vítreo. Electrolito soporte KCl 0.5 M

ANEXO 10 .Electrodeposición de oro

